



杂原子掺杂介孔碳的合成及其在能源储存领域的性能研究

吴梓晗, 刘羽萌, 乔振安*

吉林大学化学学院, 长春 130012

* 联系人, E-mail: qiaozhenan@jlu.edu.cn

2025-04-11 收稿, 2025-05-26 修回, 2025-06-18 接受, 2025-06-19 网络版发表

国家重点研发计划(2023YFA1506300)、国家自然科学基金(22175071, 22425104)、高等学校学科创新引智计划(B17020)和吉林省科技发展计划(YDZJ202101ZYTS137)资助

摘要 介孔碳材料因其比表面积大、导电性高、化学性质稳定和成本低等优点, 已成为超级电容器和电池电极材料的理想选择. 近年来, 随着人们需求的不断增长, 对介孔碳材料的性能要求也越来越高. 通过杂原子掺杂实现对介孔碳材料的功能化改性, 改变其骨架组成及电子分布, 已成为提高材料电化学性能的有效途径. 本文根据合成策略的不同, 分类总结了杂原子掺杂介孔碳材料的合成方法. 随后, 系统地概述了单原子掺杂(氮、磷、硫和硼)和多原子共掺杂的介孔碳材料中不同杂原子的构型, 并进一步讨论材料结构与性能之间的构效关系. 接下来, 本文还对过去五年中杂原子掺杂的介孔碳在超级电容器和电池中的性能研究进行了总结. 最后, 提出了当前杂原子掺杂介孔碳材料所面临的困难与挑战, 以进一步推动这一领域的发展.

关键词 介孔碳材料, 杂原子掺杂, 功能化改性, 超级电容器, 电池

碳是元素周期表中的第IVA族元素, 作为一种重要的非金属化学元素, 它能以众多形式广泛存在于自然界中. 富勒烯、碳纳米管、石墨烯和介孔碳等作为新兴碳基材料的代表, 由于具有优异的光学、电学、力学特性, 成为了材料科学领域的研究热点. 其中, 介孔碳材料因其独特的孔道结构、高比表面积、良好的化学与热稳定性、丰富的活性位点、优异的导电性以及低廉的成本已被广泛应用于能源存储与转化、吸附和催化等领域^[1-4]. 通过对碳材料进行功能化改性, 可以改变其骨架组成及电子分布, 从而调控碳材料的物理化学性质, 赋予其更广阔的应用前景, 在介孔碳骨架中引入杂原子已成为实现功能化改性的有效途径. 目前, 常见的掺杂元素主要有氮(N)、磷(P)、硫(S)和硼(B)等^[5,6]. 由于不同杂原子的半径和电负性各不相同, 它们对碳材料性能的影响也会有所不同, 甚至同一杂原子

在不同位点的掺杂效果也可能存在差异. 氮作为最常见的掺杂元素, 有助于增加碳材料的活性位点并提高其导电性和润湿性^[7]. 尽管磷与氮具有相同的价电子数和相似的化学性质, 但磷原子较低的电负性使其表现出更好的给电子能力并增强了电子离域^[8]. 较大半径的硫掺杂则能调节碳材料的晶格结构, 有效增加层间距^[9]. 与碳原子尺寸相近的硼原子易于掺入碳骨架中, 且带正电荷的硼有助于降低材料的费米能级^[10].

在全球环境恶化和能源短缺问题日益严峻的背景下, 风能、太阳能、潮汐能、生物质能和地热能等可再生能源的开发与利用逐步取代传统的化石能源, 成为全球能源转型的重点方向. 为解决其存在间歇性和不稳定性问题, 开发低成本、高性能且绿色环保的能源存储与转化装置显得尤为重要^[11]. 在这一领域, 超级电容器和电池凭借其快速的充放电速率、出色的循

引用格式: 吴梓晗, 刘羽萌, 乔振安. 杂原子掺杂介孔碳的合成及其在能源储存领域的性能研究. 科学通报

Wu Z, Liu Y, Qiao Z-A. Synthesis and energy storage performance of heteroatom-doped mesoporous carbon materials (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: 10.1360/CSB-2025-0497

环稳定性和优异的能量密度等优点,已受到研究人员的广泛关注^[12,13]。然而,这些优异的性能在很大程度上依赖于先进电极材料的发展^[14,15]。其中,杂原子掺杂介孔碳材料因其优异的导电性、润湿性和反应活性等性能,在电化学储能和转换装置的电极材料中占据主导地位。

本文根据合成策略的不同,将杂原子掺杂介孔碳材料的合成方法分为后处理合成法和原位合成法,并对其进行了详细介绍。同时,系统地总结了氮、磷、硫、硼单原子掺杂及多原子共掺杂对于介孔碳材料性能的影响。随后,讨论了近五年来杂原子掺杂介孔碳材料在超级电容器和电池领域的性能研究。最后,对杂原子掺杂介孔碳材料的发展趋势和面临的挑战进行了展望。

1 杂原子掺杂介孔碳的制备方法

现阶段,通常有两大类方法用于合成杂原子掺杂介孔碳材料:一类是后处理合成法,另一类是原位合成法。前者通常使用含杂原子的修饰物对预先合成的介孔碳材料进行高温热处理改性,后者通常涉及热解含杂原子的碳前驱体或直接碳化掺杂剂和碳前驱体的混合物。在这一部分,我们将对以上涉及的两种合成方法进行详细的介绍。

1.1 后处理合成法

后处理合成法通常指利用含杂原子的修饰物质(如氨气、植酸、硫脲和硼酸等)对原始介孔碳材料进行高温热处理改性的过程。Wang等人^[16]将在碱性条件下预处理得到的生物质衍生多孔碳材料(CW)浸入植酸中,并通过后续的超声、干燥和热解过程得到了磷掺杂多孔碳材料(CW-P)。与未掺杂的CW样品相比,CW-P样品的孔道结构存在显著改善,其表面积高达 $900\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$,具有大孔、介孔和微孔并存的分级孔结构。在众多含氮试剂中,氨气(NH_3)是最常用的氮掺杂剂。Wu等人^[17]通过在不同温度下利用 NH_3 对海绵状碳材料进行改性,得到了一系列氮掺杂多孔碳。通过分析材料结构和表面官能团的变化,揭示了 NH_3 改性的机理。在 500°C 时, NH_3 分解成 NH_2^* 、 NH^* 和 H^* 等自由基攻击位于边缘和缺陷部位的碳原子并发生取代。此外, NH_3 还可与含氧官能团发生反应插入碳骨架,随后不稳定的 $-\text{NH}_2$ 脱氢形成吡咯氮或石墨化氮。

后处理合成法具有操作简单、掺杂剂种类丰富和

易于实现多元素共掺杂等优点。然而,其依赖的高温热处理工艺不仅展现出高能耗特性,更因长时间热活化需求,导致工艺成本大幅增长,得到的掺杂碳材料中杂原子含量通常较低,在一定程度上限制了该方法的发展与应用。

1.2 原位合成法

原位合成法是合成杂原子掺杂碳材料运用最为广泛的策略,是一种在惰性气体保护下,热解富含杂原子的碳前驱体或直接碳化掺杂剂和碳前驱体的混合物来合成杂原子掺杂介孔碳的方法。采用原位法合成的掺杂碳材料通常具有较高的杂原子含量,并且杂原子均匀地分布在碳骨架中。现阶段原位法合成杂原子掺杂介孔碳材料主要分为硬模板法、软模板法和无模板法三种策略。

1.2.1 硬模板法

硬模板法又称纳米浇筑法,通常使用预先设计的介孔材料(如介孔二氧化硅)作为硬模板,将含杂原子的碳前驱体渗透到模板的孔道中,通过后续的聚合交联、碳化和酸/碱刻蚀去除模板,即可得到与原始硬模板结构相反的杂原子掺杂介孔碳材料。由于碳基材料在高温下会发生热收缩,获得介孔碳的孔径相比原始模板可能会略微减小。Zhang等人^[18]报道了一种基于双二氧化硅模板介导的氮掺杂介孔碳材料的合成,通过将多巴胺与二氧化硅纳米颗粒共沉积在二氧化硅纳米线硬模板上,经过高温碳化和模板去除步骤,成功构筑了具有高比表面积($1037\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)的介孔氮掺杂碳材料。Yang等人^[8]以介孔二氧化硅SBA-15为硬模板,将作为磷源和碳源的三苯基膦和苯酚浸渍到模板孔道中,经过高温碳化与模板去除步骤,合成了具有不同孔道长度的磷掺杂有序介孔碳(POMC)。

使用硬模板法得到的杂原子掺杂介孔碳材料能较好地复制模板结构,形成规则、均匀且有序的孔道结构,且避免在碳化过程中孔道结构发生坍塌。然而,硬模板法在实际应用中存在较多问题和局限性:(1)该方法在整个过程中操作繁琐、复杂且耗时,因此不适合大规模生产;(2)通常使用氢氟酸(HF)、氢氧化钠(NaOH)等有毒化学品刻蚀来去除二氧化硅模板,这对人体和环境都有极大的危害;(3)制得材料的孔结构受限于原始硬模板,孔结构的调控和多样性受到限制。

1.2.2 软模板法

软模板法是指利用两亲性分子(如表面活性剂和嵌

段共聚物等)形成的胶束作为孔道模板, 含杂原子的前体分子与胶束模板通过有机-有机自组装形成前驱体/胶束复合物, 随后在高温碳化的过程中, 软模板受热分解, 最终在其原有位置形成孔道结构的合成策略. 相对于上述的硬模板法, 软模板法合成杂原子掺杂的介孔碳材料具有操作简单、产率高和结构易于调节等优点, 并且在合成过程中避免使用硬模板法中涉及的有毒化学品. 使用软模板法合成杂原子掺杂介孔碳材料通常涉及以下步骤: (1) 含杂原子的前驱体与两亲性分子形成的胶束通过适当的相互作用力(如静电相互作用和氢键相互作用)发生组装, 并进一步聚合交联形成介观结构; (2) 高温煅烧移除胶束模板, 原位形成孔道结构; (3) 进一步加热碳化得到杂原子掺杂的介孔碳材料.

精细结构的构筑在材料性能提升和应用扩展中发挥着至关重要的作用. Wang等人^[19]报道了一种表面活性剂诱导的限域聚合策略, 以2,6-二氨基吡啶(DAP)与甲醛发生席夫碱反应聚合形成的DAP-F颗粒为前驱物, 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PEO₁₀₆-*b*-PPO₇₀-*b*-PEO₁₀₆(F127))和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为双结构导向剂, 通过调节SDBS/F127的比例和反应体系的pH, 成功合成了氮掺杂多腔室碳微球(MCC). 其中, 阴离子表面活性剂SDBS与DAP中带正电荷的氨基基团存在较强的静电相互作用, 导致空腔结构的形成. 然而, 大

多数软模板法合成的介孔碳材料的孔径较小, 限制了它们的性能研究. 基于此, 研究人员在体系中引入了疏水性有机化合物1,3,5-三甲苯(TMB)这一物质. 如图1所示, Zhao团队^[20]报道了一种纳米乳液组装方法, 使用F127为软模板, 多巴胺(DA)为碳源和氮源, TMB为乳液相, 在水-乙醇体系中成功合成了具有可调孔径和结构的氮掺杂介孔碳纳米球(NMCNs). TMB通过范德华力和 π - π 键分别与F127的疏水性PPO段和DA分子相互作用, 从而调节F127/TMB/DA纳米乳液结构, 诱导聚合物纳米球的生长. 通过调节TMB的用量, 成功制备了光滑碳球、高尔夫形碳球、多空腔形碳球以及树突形碳球.

软模板法的合成体系较为复杂, 含杂原子的前驱体与模板剂之间的相互作用力对反应温度、时间、体系pH和溶剂极性较为敏感, 需要严格控制反应参数二者才能成功组装. 对材料的形貌、孔隙结构、杂原子构型及其掺杂位点进行精确调控仍存在困难. 此外, 如何在碳化过程中防止孔道结构坍塌依旧是一个难题.

1.2.3 无模板法

相较于软模板法和硬模板法, 无模板法仅通过直接热解含杂原子的前驱体来制备掺杂的介孔碳材料, 该方法避免了对外部模板的依赖, 具有操作简便, 易于处理和生产成本低等优点, 通过调节热解温度, 可以获

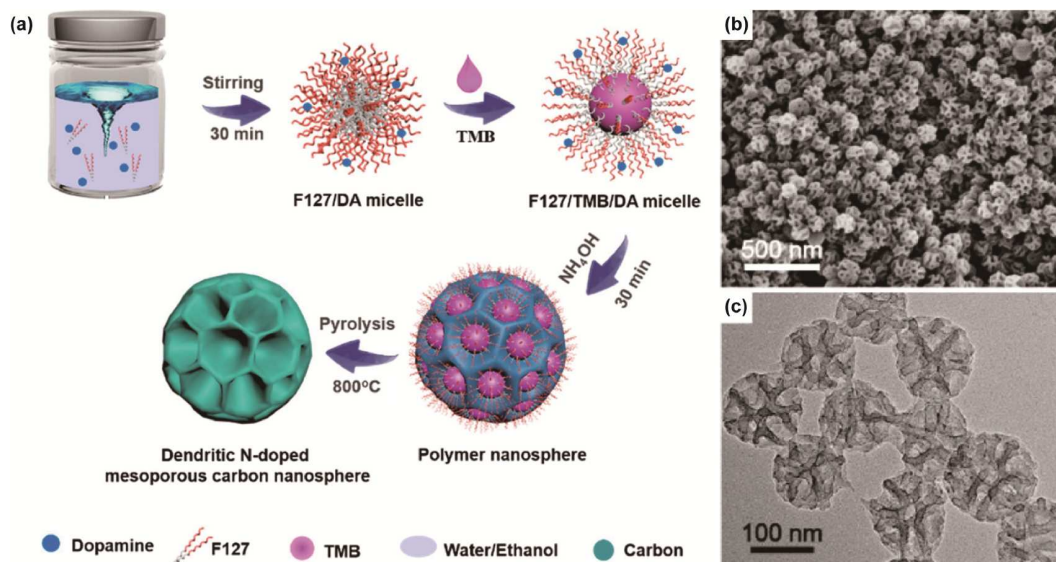


图1 (网络版彩色)纳米乳液组装方法制备具有各种形态和介观结构的NMCNs^[20]. (a) NMCNs的合成过程示意图. (b) 树突形NMCNs的场发射扫描电子显微镜(FESEM)图像. (c) 树突形NMCNs的透射电子显微镜(TEM)图像

Figure 1 (Color online) The NMCNs with various morphologies and mesostructures prepared by the nanoemulsion assembly approach^[20]. (a) Schematic illustration of the formation process for the NMCNs. (b) Field emission scanning electron microscopy (FESEM) image of the dendritic NMCNs. (c) Transmission electron microscope (TEM) image of the dendritic NMCNs

得不同孔径和比表面积的介孔碳材料. Zheng等人^[21]通过一种简单高效的无模板热解法制备了氮、硫共掺杂空心介孔碳(N/S-HMCS). 研究人员以三聚氰氨和三聚硫氰酸为聚合单体, 通过逐步溶剂热缩聚形成内层和外层聚合度不同的硫桥共价三嗪框架纳米球(S-CTF)为前驱体, 经高温热解碳化后, 聚合度相对较低的内层表现出强烈的分解和挥发趋势, 随后通过再沉积迁移到外层, 从而形成中空的结构. 同时, 聚合度较高的外层被原位碳化成稳定的碳壳. 通过调节热解温度, 能够形成具有不同壳层厚度的N/S-HMCS.

采用无模板法制备杂原子掺杂介孔碳材料时, 无须考虑模板剂与前驱物之间的相互作用力, 过程更加简单、省时, 但无法保持材料孔结构的均匀性和有序性, 通常只能得到孔径分布宽泛的碳材料. 此外, 保持前驱体预成型或高温碳化后原位形成的孔隙结构较为困难.

2 单原子掺杂介孔碳

介孔碳材料的性能不仅受到孔隙结构的影响, 还可通过功能化改性调控材料骨架组成及电子分布, 进而优化其物理化学性质. 杂原子掺杂作为功能化改性介孔碳材料的有效方式, 通过将氮、磷、硫和硼等杂原子引入碳材料的表面和骨架中, 可以在原子尺度上重构材料的电子分布, 并大幅改善材料的表面化学环境. 杂原子因具有不同的原子半径、电负性及价电子构型, 对碳基体的修饰效果呈现差异化.

2.1 氮掺杂介孔碳

氮是研究最为广泛的掺杂元素, 众多理论和实验数据表明氮元素是介孔碳材料理想的掺杂选择, 这主要归因于以下几点: (1) 氮与碳在元素周期表中相邻, 具有相似的原子尺寸, 这使得C-N键长(1.41 Å)与C-C键长(1.42 Å)非常接近, 易于将氮元素掺入碳骨架中, 从而避免晶格不匹配问题; (2) 氮原子的电负性(3.04)高于碳原子(2.55), 因此与氮相邻的碳原子具有更高的正电荷密度, 可以改善介孔碳材料的性质; (3) 氮原子上额外的孤对电子可以引入 sp^2 碳骨架的离域 π 系统中, 调节碳材料的给体-受体特性, 提高电子迁移率^[7]; (4) 将氮原子引入介孔碳中, 通常使材料表现出更好的润湿性. 表面极性氮官能团增强了与具有相同极性溶剂的亲合力, 尤其在常用的水体系中更为显著, 这些亲水性基团有利于电极的润湿和离子运输^[22]; 根据氮原子

在碳骨架中的成键方式, 氮原子的构型主要分为吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)、石墨化氮(N-Q)和氮氧化物(N-X)四类. 接下来, 我们将分析不同构型的氮在碳骨架中的功能和特性.

吡啶氮通常以 sp^2 杂化方式连接到五个碳原子上形成一个六元环, 主要位于碳骨架的边缘区域. 在吡啶氮构型中, 氮原子五个价电子中的两个与相邻碳原子结合形成 σ 键, 同时为 π 系统提供了一个电子, 剩余的两个孤对电子留在氮原子中, 并不参与离域的 π 系统, 显示出强烈的给电子特性. 在 CO_2 气体吸附应用中, 吡啶氮可以作为Lewis碱性位点与酸性 CO_2 分子相互作用, 显著增强了碳材料对 CO_2 的吸附性能. 如图2(a)所示, Zhang等人^[3]以DAP为前驱体, 嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚环氧乙烷(PS-*b*-PEO)作为模板, 全氟十四烷酸(PFCA)在极性溶剂中形成二维超分子组装体, 通过简便的多维度分子自组装策略, 成功制备了具有可调孔径(17~35 nm)和高氮含量(18.0 at%)的二维介孔聚二氨基吡啶(2D-MPDAP). 将其在惰性气氛下煅烧后, 得到了二维氮掺杂介孔碳(NMCs), 由于其丰富的介孔结构(图2(b), (c))和较高的吡啶氮含量(13.1%), NMCs展现出优异的 CO_2 吸收密度(273 K时为 $11.7 \mu mol m^{-2}$)和高吸附选择性(44:1). 如图2(d)所示, 随着煅烧温度的升高, 样品的吡啶氮(N-6)含量与 CO_2 吸收密度密度(C_N)都呈现出减小趋势, 揭示了吡啶氮含量对 CO_2 吸附的重要影响. 在600°C下煅烧得到的NMCs因具有最高的吡啶氮含量, 展现出最佳的 CO_2 吸附性能.

与吡啶氮相似, 吡咯氮通常以 sp^2 杂化方式连接到四个碳原子上形成五元环, 主要位于碳骨架的边缘区域或缺陷处, 同时为 π 系统提供了两个电子. 研究表明, 吡咯氮与*OOH具有适宜的吸附强度, 因此具有较高的双电子氧还原反应选择性. Peng等人^[23]使用酚醛树脂为碳前驱体, 三嵌段共聚物F127为软模板, 三聚氰胺在高温热解中产生的 C_3N_4 为氮前驱体和第二模板, 成功合成了最高可达4.7 at%吡咯氮掺杂的P-NMG-10. 该材料展现出优异的双电子氧还原反应活性和选择性, 在-0.6 V vs. RHE电压下, H_2O_2 产率高达 $30 mol g^{-1} h^{-1}$.

石墨化氮也被称为季氮, 通常是以 sp^2 杂化方式取代石墨平面上的碳原子并保持六元环结构的氮原子^[24]. 石墨化氮的五个价电子中, 三个价电子以 sp^2 杂化方式与相邻三个碳原子结合形成 σ 键, 一个电子结合形成 π 键, 剩余的一个电子占据较高能级的 π^* 轨道. 最后, 石墨化氮通过向石墨烯晶格贡献大约0.5个电子产生强

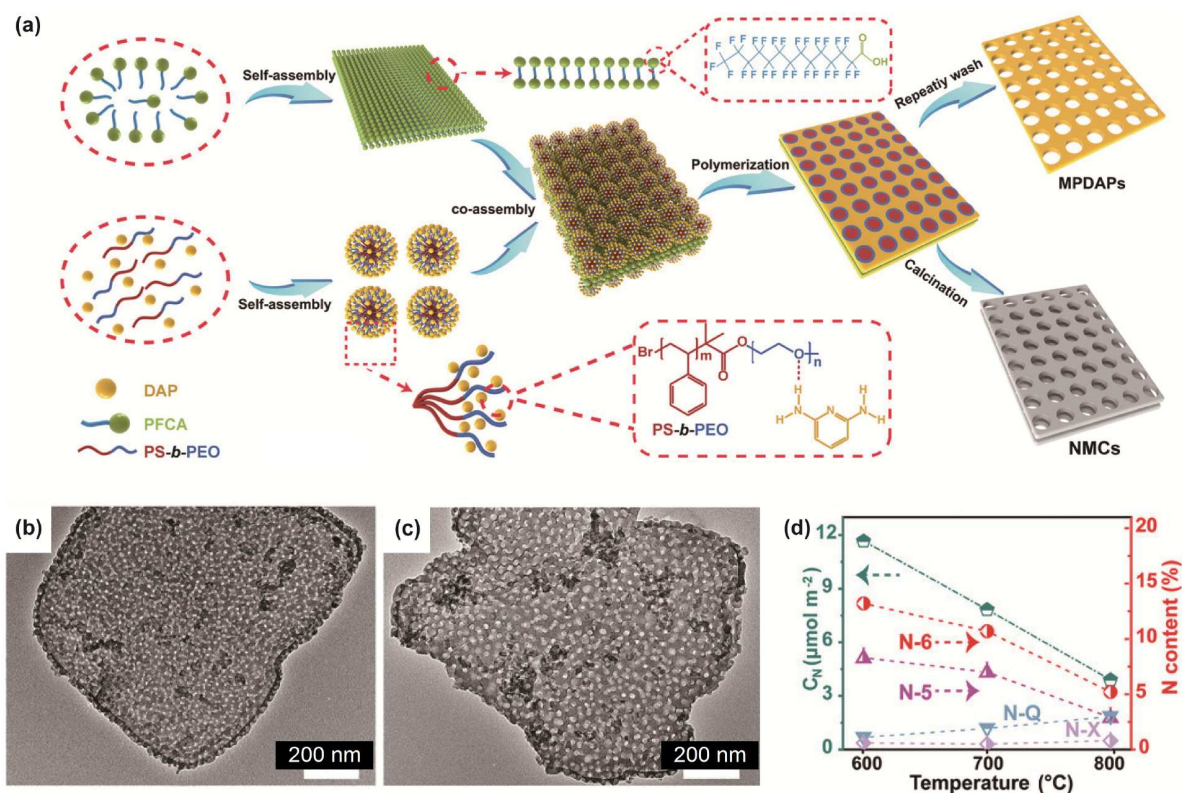


图 2 (网络版彩色)二维氮掺杂介孔碳(NMCs)^[3]. (a) 合成过程示意图. (b, c) TEM图像. (d) CO₂吸收密度和不同氮物种的含量

Figure 2 (Color online) 2D N-doped mesoporous carbon (NMCs)^[3]. (a) Schematic illustration of the formation process. (b, c) TEM image. (d) CO₂ uptake density and content of different N species

大的n型导电性。相对而言，位于缺陷位点的吡啶氮和吡咯氮通过从石墨烯导带结构中捕获电子而导致p型掺杂效应^[25,26]。石墨化氮在中性和碱性条件下具有良好的催化活性，同样被认为是双电子氧还原反应的催化活性位点^[27]。Wang等人^[28]通过在不同温度下热解三聚氰胺树脂得到了氮掺杂碳材料(N/C-*T*, *T*为热解温度)，随着热解温度升高，N/C-*T*的表面氮含量逐渐降低，大部分吡咯氮转化为石墨化氮，导致在N/C-900和N/C-1000中石墨化氮占主导地位，其中N/C-900的石墨化氮含量达到最高的4.10 at%。氧还原反应测试结果表明，N/C-900表现出较大的起始电位和较低的塔菲尔斜率，催化性能优于石墨化氮含量较低的N/C-800和N/C-1000。

氮氧化物通常指的是氮原子与两个碳原子和一个氧原子结合形成的结构。其中，氮原子带有部分正电荷，而氧原子则带有部分负电荷，这类氮物种在目前的研究报道中相对较少。

针对不同应用场景，提高特定氮构型的掺杂比例

与分布，可定向优化材料的电子结构、表面极性和活性位点密度，从而实现性能的最优匹配与最大化输出。例如，吡啶氮由于其孤对电子的存在可以作为Lewis碱性位点与酸性CO₂分子相互作用，增强了材料吸附CO₂的性能。吡咯氮和石墨化氮都被认为是双电子氧还原反应的催化活性位点，而石墨化氮因其独特的电子结构增加了材料的导电性，还在许多电化学反应中发挥了重要的作用。

尽管氮掺杂介孔碳材料的研究已取得一定的进展，但目前仍存在一些亟待解决的问题。首先，用于制备氮掺杂介孔碳材料的单体分子较为局限，限制了材料种类的多样化。此外，现有大多数的氮掺杂介孔碳材料的氮含量较低且掺杂构型难以调控，探究氮掺杂对材料性能的影响受到阻碍。最后，大部分氮掺杂介孔碳材料的孔径较小，严重影响传质速率。开发新型含氮前驱体并在体系中引入疏水段较长的嵌段共聚物或扩孔剂(如TMB)，通过原位聚合有望生成高氮含量且孔径较大的介孔碳材料，同时借助原位表征技术，深入探索前驱

体和模板的相互作用机制,使在分子水平上精确控制氮掺杂构型和含量成为可能。

2.2 磷掺杂介孔碳

磷与氮都位于元素周期表中的第V主族,它们具有相同的价电子数和相似的化学性质。但是,磷元素具有更低的电负性和更强的给电子能力,磷掺杂能够诱导电荷在磷原子和碳原子之间重新分配,增强了碳原子的电子离域,产生了强大的n型导电性。此外,磷原子的3p轨道中存在的可用电子对使得相邻碳原子的不对称自旋密度增强^[8]。其次,磷具有更大的原子半径,P-C键长比C-C键长增加了24%,导致碳框架发生结构畸变,从而有利于扩大碳的层间距,调节电荷密度分布和能隙,进一步提高碳材料的润湿性和稳定性^[29]。

近年来,磷掺杂介孔碳材料的合成及其在能源存储方面的性能研究已受到研究人员的广泛关注。Zhao课题组^[30]采用挥发诱导自组装法实现了批量化合成大孔径、高磷掺杂含量的介孔碳材料。研究人员以三嵌段共聚物F127为软模板,聚氨酯海绵为牺牲骨架,磷酸三甲苯酯和酚醛树脂分别作为磷源和碳源,成功获得了磷含量高达1.90 at%的介孔碳材料。使用该材料作为锂离子电池负极时,表现出远优于未掺杂介孔碳材料的电化学性能。这是由于较大尺寸的磷掺杂扩大了碳层间距和介孔尺寸,有利于锂离子的扩散并提高倍率性能。此外,P-C键的形成增加了费米能级附近的电子密度,提升了材料的电导率。Guo等人^[31]采用含磷小分子植酸作为磷源和碳源,并使用经过热处理改性的膨胀蛭石作为模板,通过空间限制碳化策略合成了作为高性能锂离子电池负极的磷掺杂多孔碳纳米片(P-CNS)。原子半径较大的磷掺杂可以在碳晶格中引入更多的缺陷位点并增强电子传输性能,P-C键的形成不仅可以增加锂离子在碳材料上的吸附,还可以参与氧化还原反应生成 Li_xPC_y ,提高锂离子的储存能力。

将磷原子掺入碳骨架中有利于扩大层间距,但同时引发了晶格畸变与局部应力集中,这导致掺杂效率受限且高温碳化时易发生结构坍塌。此外,现有磷源(如植酸、磷酸)在热解过程中易生成含磷气体(如 PH_3 、 P_2O_5),不仅造成磷的大量流失,还可能腐蚀设备、污染环境。针对上述问题,采用生物质磷源代替传统磷源,开发低温掺杂技术能够有效抑制孔隙结构坍塌和有毒气体的产生。此外,碳材料中不同杂原子的共掺杂(如氮

和磷)产生协同效应,能够缓解晶格畸变,提高杂原子掺杂含量。

2.3 硫掺杂介孔碳

硫元素的原子尺寸(104 pm)明显大于碳元素的原子尺寸(77 pm),因此在碳基材料中用硫原子替代碳原子时,会引起晶格常数和键角的变化,导致晶格膨胀并引入缺陷,成为有效增加碳材料层间距的途径。此外,C-S键长(1.78 Å)比C-C键长(1.53 Å)大约增加了16%。硫和碳之间的结构不匹配使得五元环化合物(如噻吩和噻唑)成为优选物种,而晶格结构的拉伸也有利于离子储存^[9]。在某些情况下,较大原子尺寸的硫掺杂还会导致石墨烯的 sp^2 平面结构发生弯曲,在一定程度上扭转芳香体系。硫原子与碳原子最外层轨道的不匹配能够显著提高碳材料的自旋密度,从而赋予其更加优异的催化性能^[32]。根据硫原子在碳骨架中的成键方式,硫的构型主要分为与碳形成共价键的噻吩硫(C-S-C)和以氧化态形式存在的氧化硫($\text{C-SO}_x\text{-C}$, $x=2, 3, 4$)。C-S-C和 $\text{C-SO}_x\text{-C}$ 的含量与温度有关,随着煅烧温度的升高,C-S-C的占比逐渐增加,这是由于 $\text{C-SO}_x\text{-C}$ 基团在高温下不稳定导致其分解^[33]。硫掺杂介孔碳材料具有广泛的应用前景,尤其在吸附、催化、超级电容器和可充电电池等领域展现出优异的性能^[34-37]。

金属颗粒的抗烧结性在多相催化领域中至关重要,粒径接近纳米级别的团簇可以实现极高的金属利用率。Yin等人^[38]以 SiO_2 为硬模板,使用过渡金属钴催化碳化联噻吩制备了硫掺杂的介孔碳材料(S-C),随后通过 H_2PtCl_6 的湿浸渍和 H_2 还原得到Pt纳米团簇负载S-C催化剂(Pt/S-C)。由于Pt和S-C上掺杂硫位点的强相互作用,Pt/S-C表现出优异的抗烧结能力,即使在700°C长时间热处理后,Pt纳米团簇依旧稳定在1 nm左右,没有聚集和过度生长。理论模拟结果表明,Pt与C-S之间的强相互作用增大了纳米团簇的解吸势垒,从而抑制了团簇迁移,增强了抗烧结能力。然而,硫掺杂介孔碳材料在制备过程中常涉及硫粉或其他含硫单体的热解,这会不可避免地产生 SO_2 等污染物,对环境造成危害。此外,热解过程使得生产工艺复杂化,并大幅增加生产成本。为解决上述问题,含碳和硫前驱体的选择至关重要,应避免使用硫粉、二硫化碳和硫化氢等有毒前体。此外,在原位合成法中,硫通常以结构缺陷掺入碳骨架中,而在后处理合成法中,硫原子通过热聚合、氧化反应和置换反应接枝到原始碳材料上。因此,采用原位合

成法更有利于将硫原子均匀掺入整个碳基体中并减少污染物的产生。

2.4 硼掺杂介孔碳

硼原子($2s^22p^1$)与碳原子($2s^22p^2$)在元素周期表中相邻, 它们具有相似的电子结构和原子半径, 因此硼原子在理论上较容易取代碳原子。从电子角度来看, 硼与氮形成鲜明对比, 硼原子仅有三个价电子, 能够形成三个共价键, 因此最多只能容纳六个电子, 表现为缺电子的特性, 可以接受两个电子以形成稳定的四配位结构。硼元素的电负性(2.04)比碳元素(2.55)更低, 带有正电荷的硼掺杂使得空的 $2p_z$ 轨道与碳框架的 π 电子发生共轭, 进而降低材料的费米能级, 在石墨烯中引发p型导电性, 能够有效调整碳基材料的电子结构并增加空穴型载流子数目^[39,40]。此外, 当硼掺杂在碳骨架中, 平面内取代掺杂的稳定性明显优于面外键合形式, 且通常以 BC_3 的结构维持碳网络的平面性^[41]。

硼掺杂介孔碳材料被研究人员广泛用于储能领域中。Zhang等人^[42]以F127为软模板, 4-羟基苯硼酸改性的酚醛树脂为前驱体, 采用挥发诱导自组装方法成功制备了新型硼掺杂介孔碳(HPB-OMCs)。HPB-OMCs不仅具有有序的介观结构, 还表现出优异的双电层电容行为。随着硼含量的不断增加, 0.15-HPB-OMC在 1 A g^{-1} 电流密度下的比电容高达 183 F g^{-1} 。这归因于硼原子嵌入碳晶格中, 使得更多阴离子被带正电荷的硼原子吸引。与此同时, 电极与电解质之间的润湿性改善, 降低了电荷转移电阻, 进一步促进了赝电容的提升。此外, 硼掺杂介孔碳材料在催化领域也有重要应用。Xia等人^[43]使用炭黑为模板和碳源, 硼酸粉末为硼源, 借助使用化学气相沉积法成功制备了硼掺杂碳(B-C)催化剂。为了揭示该催化剂在双电子氧还原反应生成 H_2O_2 的活性位点, 研究人员对比了硼、氮、磷和硫四种非金属掺杂碳材料的双电子氧还原反应性能。结果表明, B-C催化剂展现出最佳的活性, 起始电位高达 0.773 V (vs. RHE) 。DFT计算结果表明, 热力学角度下B-C体系双电子氧还原反应的过电位几乎为0。以上结果均表明, B-C催化剂中掺杂的硼为活性中心。

然而, 由于无机硼化合物的反应性较低, 使用硼酸作为硼源时常导致较低的掺杂效率。此外, 硼掺杂过程中通常需要的高温条件严重增加了反应成本。因此, 开发新型含硼分子并优化反应条件对于硼掺杂碳材料尤为重要。

3 杂原子共掺杂介孔碳

共掺杂是将两种或两种以上不同杂原子同时掺杂到碳骨架中, 不仅拥有单原子掺杂的优点, 还会产生新的性质和协同效应。硼、氮和碳原子的半径相近, 当它们掺杂在碳骨架中可以有效减小结构畸变。硼元素的缺电子特性引发p型掺杂效应, 而氮元素的富电子特性引发n型掺杂效应, 二者可以产生明显的电子效应和协同优势。此外, 硼掺杂也有利于固定氮原子, 使得碳晶格更加稳定^[44]。Chen等人^[45]以P123为结构导向剂, 尿素和三聚氰胺为氮源和碳源, H_3BO_3 为硼源, 采用简单的一步煅烧法合成了具有分层微孔和介孔的珊瑚状氮/硼共掺杂碳纳米束(BNC)。如图3(a)所示, 所制备的BNC与氮掺杂碳(NC)和硼掺杂碳(BC)的X射线衍射图谱(XRD)都在约 24° 和 43° 显示出两个较宽的特征峰分布, 分别对应于石墨的(002)和(100)晶面, 表明它们具有无定形的碳质结构。如图3(b)所示, 材料的拉曼光谱拟合分成D特征峰(1350 cm^{-1})和G特征峰(1590 cm^{-1}), 分别对应于石墨晶格中的缺陷和 sp^2 杂化的碳骨架, D和G峰强度的比(I_D/I_G)可用于反映碳材料的结构无序程度。三个样品的拉曼光谱显示BNC具有更高的 I_D/I_G 值, 表明该材料中存在更多的结构缺陷。

Liu等人^[32]以DAP和2,5-噻吩二甲醛之间的席夫基缩聚反应为基础, 通过加入F127/TMB乳液, 成功构建了氮/硫共掺杂介孔碳纳米球(NSCSs)。将该材料用于乙苯选择性氧化苯乙酮反应以评估其催化活性, 与未掺杂(CSs)和氮原子掺杂(NCSs)碳纳米球相比, NSCSs具有更好的催化性能, 对乙苯的转换率为97%, 对苯乙酮的选择性为98%。实验结果表明, 氮和硫共掺杂可以协同赋予碳基材料优异的乙苯氧化活性。DFT计算结果进一步说明了氮和硫掺杂对催化活性的影响, 吡啶氮掺杂模型可以显著改变材料的电子分布, 更有利于乙苯的吸附; 而当噻吩硫进一步掺入NCSs框架形成NSCSs时, 骨架的自旋密度显著提高, 如图3(c)和(d)所示。

除此之外, 三种杂原子共掺杂多孔碳较为少见。Wang等人^[46]以脲硫为硫源, 三聚氯化磷腈为氮源和磷源, 通过原位聚合和煅烧的方法, 成功得到了氮、磷和硫共掺杂多孔碳(NPSC)。NPSC-1000-1-3由团聚的薄片组成, 提供了有利于电子传输的物理结构。此外, 丰富的微孔结构使得比表面积高达 $1570\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 使其具有优异的储能表现, 在 150 A g^{-1} 下充放电电容高达

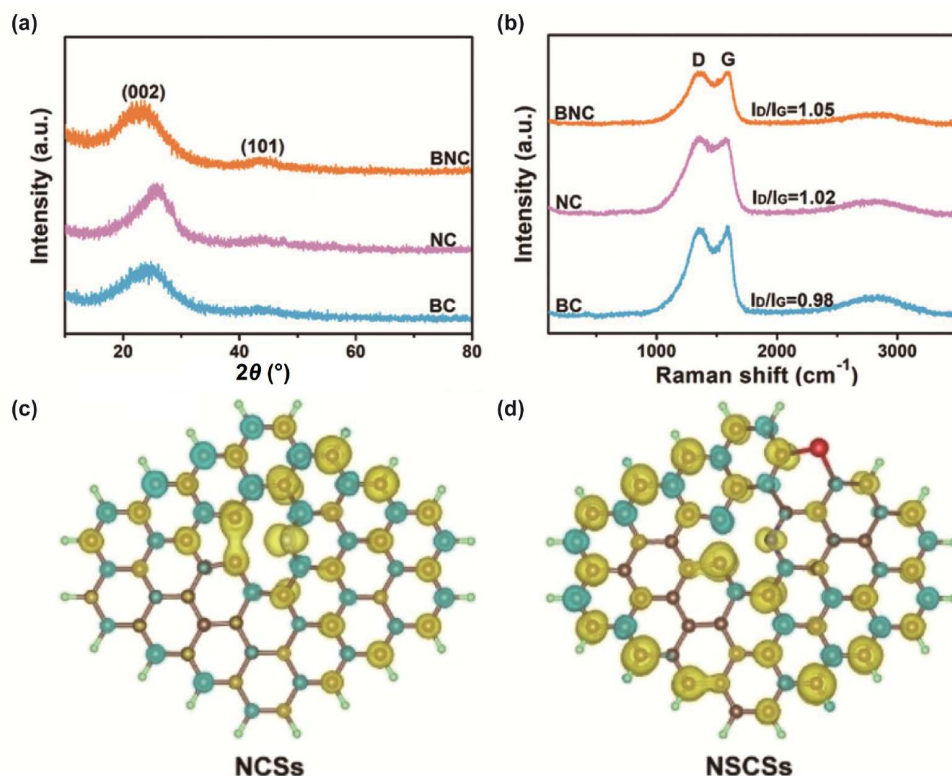


图3 (网络版彩色)杂原子共掺杂多孔碳。(a) BNC、NC、BC的XRD图谱^[45]。(b) BNC、NC、BC的拉曼光谱^[45]。(c, d) NCSs和NSCSs的优化模型以及相应的自旋密度分布(等值面: 0.002)。棕色、绿色、蓝色和红色的小球分别代表碳原子、氢原子、氮原子和硫原子^[32]。
Figure 3 (Color online) Heteroatom co-doped porous carbon. (a) XRD patterns of BNC, NC and BC samples^[45]。(b) Raman spectra of BNC, NC and BC samples^[45]。(c, d) Optimized models of NCSs and NSCSs and the corresponding spin density distribution (isosurface=0.002). Brown, green, blue and red balls refer to carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur atoms, respectively^[32]

51.6 F g⁻¹。DFT计算结果表明, 当多个杂原子共同掺杂在石墨结构中时, 相邻杂原子的p电子云重叠并相互作用, 能够产生更多的活性位点, 进一步提高材料的性能。

杂原子共掺杂介孔碳材料通过多元素协同效应可显著优化材料的功能特性, 但其合成机制与构效关系的研究仍滞后于单原子掺杂体系, 这主要受限于以下关键科学问题: 首先, 多元杂原子之间会产生空间位阻效应, 从而削弱了前驱体与模板剂的相互作用, 难以形成有序的介观结构。其次, 多种杂原子的非均匀掺入会导致碳骨架长程有序性降低, 导致材料的化学稳定性下降。此外, 与单一杂原子掺杂相比, 多元杂原子掺杂体系更为复杂, 对反应温度、时间、模板剂和前驱体分子用量等工艺参数的精准调控较为困难。随着原位表征方法和理论计算的快速发展, 为我们理解多种杂原子共掺杂对改善介孔碳材料性能的协同作用和机理研究提供了强大的工具, 开辟了高性能碳基功能材料的精准设计与可控合成的新路径。

4 性能研究

介孔碳材料具有丰富的孔道结构、高比表面积和良好的稳定性等优点, 引起了科研界的广泛关注。通过将杂原子引入介孔碳材料中, 可以改变其骨架组成和电子分布, 诱导产生结构缺陷, 从而调控碳材料的物理化学性质, 赋予其更广阔的应用前景。当前, 杂原子掺杂介孔碳材料已被广泛应用于能源存储与转化、吸附和催化等领域。在这一部分, 我们将对其在超级电容器和电池中的性能研究进行介绍。

4.1 超级电容器

超级电容器是一种介于传统电容器和充电电池之间的先进储能装置, 兼具电容器快速充放电的特点, 又具备电池的高能量储存能力。在现代社会的, 凭借其卓越的充放电速率、优异的循环稳定性和出色的功率密度, 已成为最具前景的能源存储技术之一^[14]。介孔碳材料

具有独特的孔道结构、高比表面积、良好的稳定性等优点,是超级电容器电极材料的理想选择.使用杂原子对介孔碳材料进行修饰,有助于调节碳材料能隙并改变表面电子云分布,同时改善了电极的润湿性,增强介孔碳材料的电化学活性.此外,杂原子掺杂能够诱导材料产生更多结构缺陷,为能源存储和转化提供更多的活性位点,显著提升了超级电容器的性能.

Wang等人^[47]报道了一种梯度生长限制聚合策略,构建了多种结构可调的多孔空心氮掺杂碳球.如图4(a)所示,研究人员以DAP和对苯二甲醛为单体,聚合物表面活性剂F127和阴离子表面活性剂SDBS为结构导向剂,通过调节SDBS与F127的质量比,成功制备出一系列尺寸和内部结构不同的多孔氮掺杂碳球(SBC- x , x 为SDBS与F127的质量比).作为超级电容器材料,具有精细结构的SBC-0.05表现出最佳性能,如图4(b)~(e)所示,在 0.2 A g^{-1} 电流密度下比电容高达 240 F g^{-1} ,同时表现出了良好的倍率性能(在 10 A g^{-1} 高电流密度下维持原始比电容的66.7%)和优异的循环稳定性(在 5 A g^{-1} 下循环4000次比电容几乎保持不变).

4.2 电池

随着智能化时代不断发展,电子产品的广泛普及以及新能源汽车产业的迅速崛起,人们对高性能电池的需求也呈现出持续增长的趋势.目前,石墨作为商业化的电池负极材料,由于其理论容量较低,已经不能满足人们对高能量密度电池的需求.杂原子掺杂介孔碳

材料由于具有优异的导电性、丰富的活性位点和良好的循环稳定性,已成为电极材料可替代的选择.目前较为常见的电池类型包括:锂离子电池、锂硫电池、钾离子电池等^[15].

锂离子电池具有能量密度高、工作电压大和循环寿命长等优点,在电子设备和电动汽车中具有广阔的应用潜力. Wu等人^[48]报道了一种“自组装模板”方法,成功制备了具有纳米三明治结构和丰富吡啶氮/硼掺杂的多孔碳(BN-C),该材料是以木质素磺酸钠为碳源,尿素为氮源,硼酸为硼源和模板,通过溶液的快速蒸发,使含有木质素磺酸钠分子和硼酸氨的层状硼模板有序自组装形成的. DFT计算结果表明,吡啶氮和硼掺杂具有较高的 Li^+ 和 PF_6^- 吸附能,导致 Li^+ 迁移能下降,从而使BN-C作为锂离子电池电极材料时展现出优异的性能,在功率密度为 150 W kg^{-1} 时,能量密度高达 234.7 Wh kg^{-1} , 5 A g^{-1} 电流密度下循环10000次后电容仍保持91%.

5 总结与展望

在过去的五年中,通过杂原子掺杂对介孔碳材料进行功能化改性,改变其骨架组成及电子分布的策略,已被科研工作者们深入研究.本文详细介绍了杂原子掺杂介孔碳材料的两种合成方法,后处理合成法和原位合成法.其中,原位合成法因其独特的优势已被广泛应用.此外,系统地总结了单杂原子(氮、磷、硫和硼)掺杂和多杂原子共掺杂对介孔碳材料性能的影响,杂

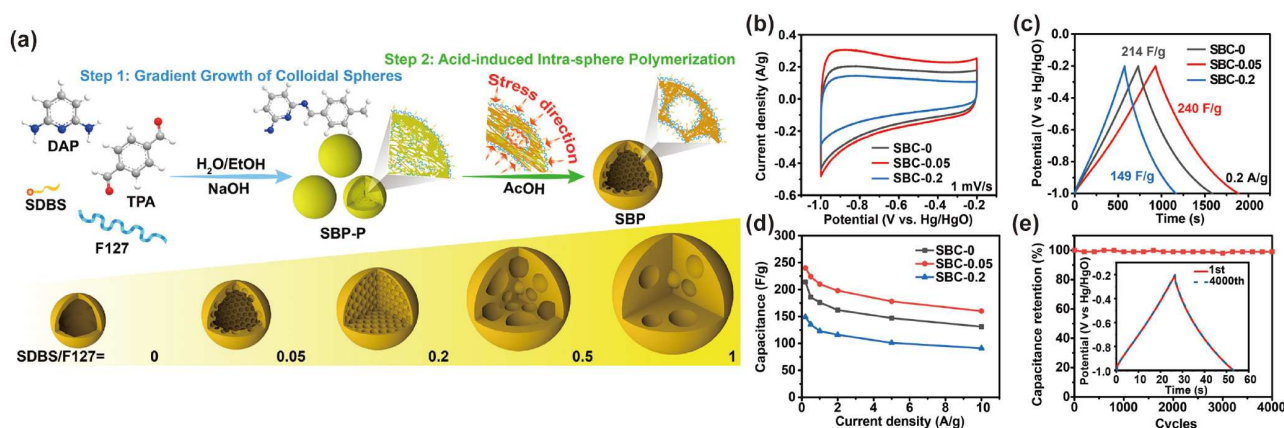


图4 (网络版彩色)梯度生长限制聚合策略合成空心氮掺杂碳球^[47]. (a) 合成过程示意图. (b) SBC- x 在 6 mol L^{-1} KOH中扫描速率为 1 mV s^{-1} 下的CV曲线. (c) SBC- x 在 0.2 A g^{-1} 电流密度下的GC曲线. (d) SBC- x 的倍率性能. (e) SBC-0.05在 5 A g^{-1} 下的循环稳定性.

Figure 4 (Color online) The synthesis of N-doped carbon spheres with hollow structures by gradient growth and confined polymerization processes^[47]. (a) Schematic illustration of the formation process. (b) CV curves of SBC- x at a scan rate of 1 mV s^{-1} in 6 mol L^{-1} KOH. (c) GC curves of SBC- x at a current density of 0.2 A g^{-1} . (d) Rate performance of SBC- x . (e) Cycling stability of SBC-0.05 at 5 A g^{-1} .

原子掺杂到碳骨架中能够有效改善材料的电荷分布、降低费米能级、引入更多的结构缺陷和扩大层间距等,并且掺杂含量和掺杂构型也会显著影响碳材料的性能。最后,杂原子掺杂介孔碳材料因其丰富的活性位点、优异的电导率、良好的循环稳定性等显著提升了电化学性能,本文总结了杂原子掺杂介孔碳材料在电化学储能和转换领域中的性能研究。

当前,杂原子掺杂介孔碳材料的合成和性能研究仍面临以下问题:(1)适用于原位合成杂原子掺杂介孔碳材料的单体分子种类有限,限制了材料种类的多样化,且合成的介孔碳材料中杂原子掺杂含量普遍较低;多元杂原子的引入会产生空间位阻效应,阻碍杂原子在碳骨架中的均匀分布,且无法在实现多元掺杂的同时保持有序的介观结构。(2)反应体系相对复杂,含杂原子的前驱体与模板剂之间的相互作用力通常对反应时间、温度和体系pH等参数尤为敏感。多数杂原子掺杂介孔碳材料的孔径较小,限制了传质速率。在复杂的合成体系中,开发适宜的聚合反应,控

制反应动力学和热力学,从而精确调控材料的形貌和孔隙结构仍存在较大困难。(3)杂原子掺杂介孔碳材料的合成周期较长,且反应体系和溶剂极性对表面活性剂形成胶束以及与含杂原子前驱体的自组装过程有较大影响,一定程度上限制了杂原子掺杂介孔碳材料的发展。(4)硫、磷等较大原子掺杂时易引发局部晶格畸变,而共掺杂体系中不同杂原子间的相互作用可能进一步加剧掺杂位点的不确定性,二者的随机性导致材料性能的不可预测性,限制了构效关系的深入解析与性能优化。通过借助先进的原位表征方法(如原位红外光谱、原位核磁共振、原位透射电镜)和大语言模型,深入探索并实现杂原子的掺杂位点可控和均匀掺杂,成为未来研究的重要方向。针对现有问题,优化合成策略,探索新型单体分子,借助各类原位表征技术与人工智能的辅助进一步研究材料的组成、孔结构、表面化学性质和材料性能之间的构效关系,对于杂原子掺杂的介孔碳材料的发展有着深远的影响。

参考文献

- 1 Ma W, Lai X, Yao W. Recent advances in synthesis and electrochemical energy storage applications of porous carbon materials. *Adv Sustain Syst*, 2024, 8: 2400312
- 2 Liu Y, Li L, Zhang L, et al. Emulsion-assisted interfacial polymerization strategy: controllable architectural engineering of anisotropic and isotropic nanoparticles for high-performance supercapacitors. *Battery Energy*, 2023, 2: 20220058
- 3 Zhang L, Liu Y, Wang T, et al. Multi-dimensional molecular self-assembly strategy for the construction of two-dimensional mesoporous polydiaminopyridine and carbon materials. *Small*, 2023, 19: 2205693
- 4 Zhang R, Liu Z, Zheng S, et al. Pyridinic nitrogen sites dominated coordinative engineering of subnanometric Pd clusters for efficient Alkynes' semihydrogenation. *Adv Mater*, 2023, 35: 2209635
- 5 Zheng Y, Chen K, Jiang K, et al. Progress of synthetic strategies and properties of heteroatoms-doped (N, P, S, O) carbon materials for supercapacitors. *J Energy Storage*, 2022, 56: 105995
- 6 Zhang R, Liu Z, Gao T, et al. A solvent-polarity-induced interface self-assembly strategy towards mesoporous triazine-based carbon materials. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 24299–24305
- 7 Zhou J, Hou L, Luan S, et al. Nitrogen codoped unique carbon with 0.4 nm ultra-micropores for ultrahigh areal capacitance supercapacitors. *Small*, 2018, 14: 1801897
- 8 Yang D S, Bhattacharjya D, Inamdar S, et al. Phosphorus-doped ordered mesoporous carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16127–16130
- 9 Liu X, Antonietti M. Moderating black powder chemistry for the synthesis of doped and highly porous graphene nanoplatelets and their use in electrocatalysis. *Adv Mater*, 2013, 25: 6284–6290
- 10 Xie L, Su F, Xie L, et al. Effect of pore structure and doping species on charge storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors. *Mater Chem Front*, 2020, 4: 2610–2634
- 11 Shah S S, Abu Nayem S M, Sultana N, et al. Preparation of sulfur-doped carbon for supercapacitor applications: a review. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202101282
- 12 Xu W, Bi R Y, Yang M, et al. TiN hollow multishelled structure as separator modification material for enhanced lithium-sulfur battery performance (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 2298–2307 [徐伟, 毕如一, 杨梅, 等. 中空多壳层结构TiN修饰隔膜对锂硫电池性能的增强. 科学通报, 2024, 69: 2298–2307]

- 13 Gao S W, Guo W, Mu Y, et al. Multi-structure hollow nanofibers electrode materials for secondary batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 2157–2173 [高松伟, 郭威, 牟粤, 等. 多级中空纳米纤维二次电池电极材料. 科学通报, 2024, 69: 2157–2173]
- 14 Liu B, Liu L, Yu Y, et al. Synthesis of mesoporous carbon with tunable pore size for supercapacitors. *New J Chem*, 2020, 44: 1036–1044
- 15 Zu L, Zhang W, Qu L, et al. Mesoporous materials for electrochemical energy storage and conversion. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002152
- 16 Wang F, Cheong J Y, He Q, et al. Phosphorus-doped thick carbon electrode for high-energy density and long-life supercapacitors. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128767
- 17 Wu C, Liu J, Wu W, et al. Mild modification of sponge-like carbon: ammonia post-treatment for enhanced CO₂ adsorption and suitability for supercapacitors. *Separation Purification Tech*, 2025, 353: 128525
- 18 Zhang Q, Deng C, Huang Z, et al. Dual-silica template-mediated synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon nanotubes for supercapacitor applications. *Small*, 2023, 19: 2205725
- 19 Wang T, Sun Y, Zhang L, et al. Space-confined polymerization: controlled fabrication of nitrogen-doped polymer and carbon microspheres with refined hierarchical architectures. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807876
- 20 Peng L, Hung C T, Wang S, et al. Versatile nanoemulsion assembly approach to synthesize functional mesoporous carbon nanospheres with tunable pore sizes and architectures. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7073–7080
- 21 Zheng Y, Chen S, Zhang K A I, et al. Template-free construction of hollow mesoporous carbon spheres from a covalent triazine framework for enhanced oxygen electroreduction. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 608: 3168–3177
- 22 Gao Y, Wang Q, Ji G, et al. Doping strategy, properties and application of heteroatom-doped ordered mesoporous carbon. *RSC Adv*, 2021, 11: 5361–5383
- 23 Peng W, Liu J, Liu X, et al. Facilitating two-electron oxygen reduction with pyrrolic nitrogen sites for electrochemical hydrogen peroxide production. *Nat Commun*, 2023, 14: 4430
- 24 Bie C, Yu H, Cheng B, et al. Design, fabrication, and mechanism of nitrogen-doped graphene-based photocatalyst. *Adv Mater*, 2021, 33: 2003521
- 25 Tao H, Yan C, Robertson A W, et al. N-Doping of graphene oxide at low temperature for the oxygen reduction reaction. *Chem Commun*, 2017, 53: 873–876
- 26 Jiang H, Gu J, Zheng X, et al. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 322–333
- 27 Ding Y, Zhou W, Gao J, et al. H₂ O₂ electrogeneration from O₂ electroreduction by N-doped carbon materials: a mini-review on preparation methods, selectivity of N sites, and prospects. *Adv Mater Inter*, 2021, 8: 2002091
- 28 Wang D, Hu J, Wei J, et al. Insights into nitrogen-doped carbon for oxygen reduction: the role of graphitic and pyridinic nitrogen species. *ChemPhysChem*, 2023, 24: e202200734
- 29 Liu F, Niu J, Chuan X, et al. Nitrogen and phosphorus Co-doped porous carbon: dopant, synthesis, performance enhancement mechanism and versatile applications. *J Power Sources*, 2024, 601: 234308
- 30 Wang J, Xia Y, Liu Y, et al. Mass production of large-pore phosphorus-doped mesoporous carbon for fast-rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 147–153
- 31 Guo H, Zhao S, Xing B, et al. A space-confined carbonization strategy to prepare P-doped carbon nanosheets using expanded vermiculite as a template for high-performance lithium-ion battery anode. *J Energy Storage*, 2024, 84: 111005
- 32 Liu Y, Zhang L, Tan Z, et al. Molecular-level modulation of N, S-Co-doped mesoporous carbon nanospheres for selective aqueous catalytic oxidation of ethylbenzene. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202419438
- 33 Ma G, Ning G, Wei Q. S-doped carbon materials: synthesis, properties and applications. *Carbon*, 2022, 195: 328–340
- 34 Bai J, Huang J, Jiang Q, et al. Synthesis and characterization of polyphenylene sulfide resin-derived S-doped porous carbons for efficient CO₂ capture. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2023, 674: 131916
- 35 Liu S, Lai C, Li B, et al. Role of radical and non-radical pathway in activating persulfate for degradation of p-nitrophenol by sulfur-doped ordered mesoporous carbon. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123304
- 36 Zhao X, Zhang Q, Chen C M, et al. Aromatic sulfide, sulfoxide, and sulfone mediated mesoporous carbon monolith for use in supercapacitor. *Nano Energy*, 2012, 1: 624–630
- 37 Feng X, Bai Y, Liu M, et al. Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 2036–2089
- 38 Yin P, Luo X, Ma Y, et al. Sulfur stabilizing metal nanoclusters on carbon at high temperatures. *Nat Commun*, 2021, 12: 3135
- 39 Agnoli S, Favaro M. Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5002–5025
- 40 Thakur A K, Kurtyka K, Majumder M, et al. Recent advances in boron- and nitrogen-doped carbon-based materials and their various applications. *Adv Mater Inter*, 2022, 9: 2101964

-
- 41 Rani P, Jindal V K. Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms. [RSC Adv](#), 2013, 3: 802–812
- 42 Zhang Y, Qi F, Liu Y. Fabrication of high B-doped ordered mesoporous carbon with 4-hydroxyphenylborate phenolic resin for supercapacitor electrode materials. [RSC Adv](#), 2020, 10: 11210–11218
- 43 Xia Y, Zhao X, Xia C, et al. Highly active and selective oxygen reduction to H_2O_2 on boron-doped carbon for high production rates. [Nat Commun](#), 2021, 12: 4225
- 44 Sun P, Huang J, Xu F, et al. Boron-induced nitrogen fixation in 3D carbon materials for supercapacitors. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2020, 12: 28075–28082
- 45 Chen X, Ye P, Wang H, et al. Discriminating active B–N sites in coralloidal B, N dual-doped carbon nano-bundles for boosted Zn-ion storage capability. [Adv Funct Mater](#), 2023, 33: 2212915
- 46 Wang X, Yang C, Li J, et al. Insights of heteroatoms doping-enhanced bifunctionalities on carbon based energy storage and conversion. [Adv Funct Mater](#), 2021, 31: 2009109
- 47 Wang T, Zhang L, Gu J, et al. Competition among refined hollow structures in schiff base polymer derived carbon microspheres. [Nano Lett](#), 2022, 22: 3691–3698
- 48 Wu D, Li J, Zhao Y, et al. Lignin-derived carbon with pyridine N–B doping and a nanosandwich structure for high and stable lithium storage. [Carbon Energy](#), 2024, 6: e511

Summary for “杂原子掺杂介孔碳的合成及其在能源储存领域的性能研究”

Synthesis and energy storage performance of heteroatom-doped mesoporous carbon materials

Zihan Wu, Yumeng Liu & Zhen-An Qiao*

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

* Corresponding author, E-mail: qiaozhenan@jlu.edu.cn

The emerging carbon-based materials, including fullerene, carbon nanotube, graphene and mesoporous carbon, have garnered tremendous attention due to their excellent optical, electronic and mechanical properties. Among these, mesoporous carbon-based materials serve as crucial hosts in energy storage, adsorption and catalysis, due to their unique structures, high specific surface area, good chemical and thermal stability, superior electrical conductivity and low cost. With the development of synthetic chemistry, heteroatom-doping, acting as a promising approach for the functional modification of carbon materials, has attracted extensive attention. The incorporation of heteroatoms such as nitrogen, phosphorus, sulfur and boron can not only change the surface chemical structure but also affect the electron distribution of the carbon matrix, resulting in the improvement of the physical and chemical properties of carbon-based materials. This review focuses on the recent research progress in heteroatom-doped mesoporous carbon materials, summarizing their performance in energy storage and conversion systems. It covers various synthetic strategies, including post treatment and *in situ* methods. Additionally, we summarize the effects of single-atom doping (N, P, S, B) and multiple heteroatoms doping in mesoporous carbon materials. As different heteroatoms have different sizes and electronegativities, their effects on the properties of carbon materials can vary significantly. Among them, nitrogen is one of the most popular doped elements for mesoporous carbon materials. Nitrogen doping introduces more defects and active sites, while also enhancing the electronic conductivity and wettability of carbon-based materials. Phosphorus atoms share the same valence electron configuration and similar chemical properties with nitrogen atoms, but their lower electronegativity endows them with higher electron-donating capacity and better electron delocalization. Compared to nitrogen, sulfur possesses a larger atomic radius, which often results in S-doped carbon materials exhibiting larger interlayer spacing. Additionally, the mismatch of the outermost orbitals of sulfur and carbon induces a non-uniform spin density distribution on S-doped carbon materials. Boron atoms, having a similar atomic radius to carbon, can theoretically replace carbon atoms more easily. The electron-deficient nature of boron induces a p-type doping effect accompanied by a downward shift of the Fermi level. With the rapid development of society and the global economy, environmental pollution and energy crisis have intensified, driving the urgent need for the development of renewable energy sources, such as wind energy, solar energy, tidal energy, biomass energy, and geothermal energy. However, most of these energy sources are constrained by natural factors, leading to issues of instability and intermittency. To address these challenges, energy storage and conversion devices such as supercapacitors and batteries have attracted increasing attention due to their rapid charge-discharge efficiency, high cycling stability and excellent power density. It has been acknowledged that these performance characteristics are significantly influenced by the properties of the electrode materials. Therefore, the rational development and design of high-performance electrode materials is paramount. Among various candidates, heteroatom-doped mesoporous carbons are considered as promising materials owing to their high conductivity, enhanced wettability and reactivity. In this paper, we introduce the performance of heteroatom-doped mesoporous carbon materials in the field of supercapacitor and battery applications. Although significant progress has been made, several issues remain. Future research should focus on optimizing synthesis methods, accurately controlling the design of pore structure, exploring novel heteroatom-containing monomer molecules, improving the doping content, adjusting the distribution of dopant species and combining artificial intelligence with advanced *in situ* characterization techniques to gain deeper mechanistic insights.

mesoporous carbon materials, heteroatom doping, functional modification, supercapacitors, batteries

doi: [10.1360/CSB-2025-0497](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0497)