引用本文：姜海涛, 何涛, 王春红 . 用于CO_2吸附的壳聚糖-金属络合物基球形分级介孔N掺杂碳-金属材料的制备 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(1): 64-72.
Citation: JIANG Hai-tao , HE Tao , WANG Chun-hong . 用于CO_2吸附的壳聚糖-金属络合物基球形分级介孔N掺杂碳-金属材料的制备 [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(1): 64-72.
· 研究论文 ·
文章编号：1001-5493(2025)01-0064-09 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025010064

用于CO_2吸附的壳聚糖-金属络合物基球形分级介孔N掺杂碳-金属材料的制备*

姜海涛, 何涛, 王春红**

(南开大学化学学院高分子化学研究所, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘 要：球形碳材料具有表面均匀光滑、机械强度高、耐磨性好等特性，十分适用于柱式操作，近年来在CO_2分离领域表现出广阔的应用前景。多孔碳在高温条件下的吸附量出现明显下降，需要在碳骨架上引入金属位点以增强其对CO_2的吸附结合力。为避免碳化过程中的金属粒子聚集，文章选用天然多糖壳聚糖，利用其能与金属离子形成稳定配位聚合物的特性，在前体中补充交联结构，使其在碳化过程中形成玻璃态结构并最终转化为介孔部分；同时稳定金属粒子以提升多孔碳的吸附性能，并提高多孔碳的强度。所得球形碳单粒压碎强度为4.30 N，粒径为400 μm，比表面积为884 m^2/g，N含量为2.27at%，负载有25 nm的Cu纳米颗粒，负载量为1.05at%，常温下对CO_2吸附的选择性系数为39.4，高温下对CO_2的吸附量为1.93 mmol/g。

关键词：壳聚糖，介孔碳，N掺杂，纳米颗粒，CO_2吸附
中图分类号：TB333；O647.3 **文献标志码：**A

1 前 言

碳捕集与封存 (CCS) 是实现碳中和目标的关键技术，开发具有高效吸附性能和优良再生性能的新型碳捕获材料至关重要[1]。固相多孔吸附剂可以高效地将CO_2由气相转为液相并固定于骨架中，且容易再生，具有良好的应用前景[2-3]。现阶段广泛使用的固相多孔吸附剂主要有沸石、MOFs、POPs、金属氧化物以及多孔碳等。其中，沸石分子筛易被水饱和，潮湿环境下的捕集性能较差；MOFs的比表面积大，但其热稳定性和化学稳定性较差；POPs的设计性强，但其制备成本较高、工艺繁琐；金属氧化物的吸附能力较强，但需高温再生，能耗较高[4-7]。

与其他固相吸附剂相比，多孔碳材料因其成本低、来源广、物化性质稳定等优点，在低温 (<473 K) 吸附方面有良好的应用潜力[8]。多孔碳材料极强的疏水性削弱了其对极性分子CO_2的吸附作用力[9]，为了提高碳骨架对极性分子的结合力，需要在碳骨架上引入杂原子[10]。但随着温度的升高，N掺杂多孔碳的吸附量迅速下降，这说明仅凭杂原子不足以使多孔碳与CO_2分子之间产生稳定的吸附作用，为此需要在碳骨架上引入更强的吸附位点，如金属粒子。为了阻止金属离子在碳化过程中的聚集，需要提高前体中金属离子分散的稳定性。壳聚糖作为天然来源的含氮多糖，能以原位法制得N掺杂多孔碳，壳聚糖与Cu^{2+}之间的配位使晶体由斜方晶系转化为三方晶系[11]，提高了金属离子的均匀分散的稳定性，这种交联结构在碳化过程

* **收稿日期：**2024-04-29
作者简介：姜海涛 (1993—), 硕士研究生 .
通信作者：王春红, E-mail: wch2004@nankai.edu.cn.

中形成介孔结构以提高传质效率[12]。

对于气体分离，柱式操作无疑是高效的处理方式，而尺寸为百微米的球形材料在柱操作中具有优势[13]。使用壳聚糖粉末直接碳化，然后与助剂混合造粒的方式得到的球形碳的强度较差，难以满足柱式操作的要求，因此需要以壳聚糖为前体合成负载有金属粒子的球形碳材料，其难点在于制备均匀的球形壳聚糖前体。粉末状的壳聚糖加工成球时需要先质子化形成溶液，挤出至沉淀剂中去质子化形成球形材料，这种方法会形成致密的外层限制传质，不均匀的前体结构在碳化后难以维持大比表面积的球形结构[14]。通过低温碱溶的方式可以将壳聚糖粉末溶解，用乳化等方式得到球形，再通过冷冻干燥等方式恢复结晶结构，以此为前体进行碳化，虽然其比表面积有一定幅度的增大，但球形尺寸偏小，不利于柱式操作[15]。悬浮聚合是一种有效的百微米级球形聚合物的大规模生产方法，利用界面张力和剪切力，将质子化的壳聚糖溶液分散成液滴，再使用戊二醛等化学交联剂使其形成稳定的球形。但大量的交联剂造成螯合位点的损失，难以稳定金属离子[16]。若要保留壳聚糖的螯合性能，应通过均匀分布的结晶结构来稳定球形前体，但由于去质子化的过程中壳聚糖溶解度的显著变化，在悬浮分散的过程中实现球形壳聚糖液体去质子化结晶是一项挑战。

结合本课题组先前的研究成果，利用同离子效应和盐析效应降低壳聚糖的去质子化速率，进而调节壳聚糖的结晶，通过悬浮聚合获得了结晶区域均匀分散的球形壳聚糖，它具有作为球形碳前体的应用潜力[17]。在此基础上，本文将Cu^{2+}直接加入质子化的壳聚糖溶液中，利用Cu^{2+}的螯合作用对交联结构进行补充，制得Cu^{2+}分散且结构稳定的球形壳聚糖，并以此为前体制备Cu@C复合材料。对于CO_2的吸附，该材料具有高强度性能、百微米级的球形外观，适用于柱式分离操作，兼具了化学吸附位点、大比表面积以及介孔结构。

2　实验部分

2.1　实验仪器与试剂

实验仪器：顶置式搅拌机 (艾卡仪器设备有限公司，欧洲之星20数显型)、电子天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司，BS110S)、真空管式炉 (安徽贝意克设备技术有限公司，BTF-1200 C)、颗粒强度测定仪 (湘潭湘仪仪器有限公司，SKZ-500)、气体吸附仪 (日本麦奇克拜尔，Mini)、扫描电子显微镜 (日本电子株式会社，JSM-7500F)、X射线光电子能谱仪 (日本理学株式会社，Rigaku SmartLab)、X射线衍射仪 (美国赛默飞世尔科技公司，ESCALAB 250Xi)、X射线散射仪 (德国布鲁克公司，Nanostar SAXS)、多组分竞争吸附分析仪 (北京贝士德仪器科技有限公司，BSD-MAB)、程序升温化学吸附分析仪 (北京贝士德仪器科技有限公司，BSD-Chem C200)。

实验试剂：壳聚糖，北京普西唐生物科技公司；乙酸丁酯、NaCl、NaOH、司班80、冰醋酸、五水硫酸铜、六水硫酸镍、无水硫酸镁，天津渤化化学试剂公司。

2.2　实验方法

2.2.1　壳聚糖-金属络合物前体的制备

称取壳聚糖粉末5 g，与一定质量的金属盐粉末混合后，加入120 mL质量分数为5%的乙酸水溶液使其充分溶解，将其作为分散相转移至连续相 (含有5%司班80的乙酸丁酯溶液) 中，使用顶置式搅拌机在剪切力的作用下得到400~600 μm的球形液滴，之后加入NaCl溶液，每隔30 min加入NaOH溶液，反应4 h后停止搅拌。以大量去离子水浸泡洗涤球形壳聚糖至中性，得到球形壳聚糖前体SC。

2.2.2　壳聚糖-金属络合物前体的转化

将上述实验中得到的球形树脂SC转移至三口瓶中，以乙醇为溶剂加热至回流，反应30 h后停止加热，待冷却至室温后取出，处理后的样品为SC-T系列。

2.2.3　碳-金属球形介孔材料的制备

将上述前体转移至石英舟中并置于管式炉内，在N_2气氛保护下，升温至410 ℃，在此温度下保持2 h，再以一定的升温速率升温至900 ℃，并在此温度下保持2 h。保持在N_2气氛下自然冷却至室温后，取出得到Cu@C。

2.3　材料的结构表征

使用颗粒强度测定仪测定球形碳的破碎强度。使用气体吸附仪在77 K下测得材料对N_2的等温吸脱附曲线，并根据BET模型、BJH模型

计算处理，得到材料的比表面积及孔径分布。使用扫描电子显微镜观察多孔碳的表面结构，其中加速电压为5 kV。使用X射线光电子能谱仪分析样品的元素组成及其化学状态，X射线源为Al Kα射线，测定全谱与C、N、O及金属元素的精细谱，通过Avantage对其进行校准和分峰拟合。使用X射线衍射仪对样品的晶体结构进行表征，X射线为Cu Kα射线，管电压为40 kV，管电流为150 mA，扫描角度*2θ*范围为5°~90°。样品的峰值位置、物相信息、特征晶面、结晶度以及晶粒尺寸通过Jade拟合计算得到。前体的WAXS谱图由X射线散射仪记录，扫描角度*2θ*范围为3°~35°。

2.4 CO_2的吸附性能测定

2.4.1 CO_2穿透曲线的测定

使用多组分竞争吸附分析仪测定不同吸附剂的CO_2穿透曲线，将1 g的样品装入分析仪的吸附柱中，先通入He并升温至200 ℃，在此温度下保温2 h以完成活化。待冷却后，通入含有CO_2和N_2(V(CO_2)∶V(N_2)=0.15∶0.85)的混合气体，以10 mL/min的流速流经穿透柱，测定出口气体各组分浓度。

2.4.2 CO_2程序升温脱附曲线的测定

使用程序升温化学吸附分析仪测定CO_2的程序升温脱附(TPD)曲线，称取100 mg样品置于反应管中，以10 ℃/min的速率升温至300 ℃，在He气氛(30~50 mL/min)下吹扫1 h，冷却至100 ℃，通入CO_2/He混合气体至吸附饱和(50 mL/min)，切换He气流(50 mL/min)吹扫1 h，最后在He气氛下以10 ℃/min的升温速率升至700 ℃脱附，用程序升温化学吸附分析仪检测脱出气体。

3 结果与讨论

3.1 脱乙酰度对壳聚糖-金属络合物球形的影响

对比Cu^{2+}含量相同、脱乙酰度不同的壳聚糖-Cu络合物前体的光学照片(图1)可知，脱乙酰度更高(95%)的壳聚糖得到无规的粉末状固体(图1(b))。这是由于脱乙酰度更高的壳聚糖的氨基含量更高，乙酰基含量更低，氨基更多地参与配位，剩余的乙酰基不足以维持壳聚糖分子链间的的氢键作用，分子链间的相互作用减少，难以形成大尺寸的壳聚糖前体。

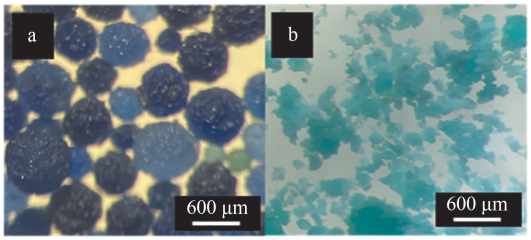

图1 不同脱乙酰度的壳聚糖-Cu络合物前体的光学显微镜照片: (a) 75%脱乙酰度; (b) 95%脱乙酰度.

Figure 1 Optical pictures of chitosan-Cu complex precursors with different deacetylation: (a) 75% deacetylation; (b) 95% deacetylation.

3.2 金属离子的负载方式对球形碳结构的影响

为了对比不同金属离子负载方式对碳结构的影响，选择2种不同的相互作用方式得到前体。一种是按传统方法，先合成壳聚糖吸附树脂[17]，以吸附的方式负载Cu^{2+}制得SC-Cu (图2(a))，其Cu^{2+}分布集中在外表面 (图2(c))，内部的S信号说明SO_4^{2-}作为反离子渗透到了球粒的内部，而金属离子引起的晶格转变限制了Cu^{2+}的扩散，碳化后球形碎裂 (图2(b))。另一种方式是按本研究中所述的方法合成，以螯合的形式得到前体SC-13 (图2(d))，其未检出S元素，Cu^{2+}的分布更为均匀 (图2(f))，碳化后的球形更完整 (图2(e))。

为了验证金属离子螯合作用对多孔碳结构的影

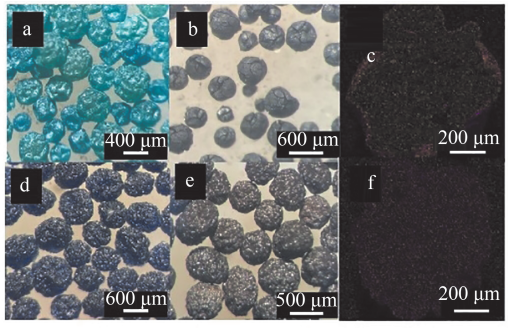

图2 不同负载方式的前体碳化后的材料的光学显微镜照片及前体截面的EDS能谱: (a) (b) 为SC-Cu及其碳化后光学显微镜照片; (c) (f) 为SC-Cu和SC-13截面的EDS图谱; (d) (e) 为SC-13及其碳化后的光学显微镜照片.

Figure 2 Optical micrographs of the materials after carbonisation of the precursors with different loading modes and the EDS energy spectra of the precursor cross sections: (a) (b) Optical micrographs of SC-Cu and its carbonized form; (c) (f) EDS spectra of the cross sections of SC-Cu and SC-13; (d) (e) Optical micrographs of SC-13 and its carbonized form.

响，在质子化的壳聚糖溶液分散成液滴后加入金属离子进行固化，以减少氢键作用的影响 (图3(a))。同时引入$[CuCl_4]^-$阴离子与壳聚糖-Cu络合物产生竞争关系，以减缓配位反应发生的速率，制得的前体如图3(b) 所示。以二者为前体进行碳化，多孔碳中产生了介孔结构 (图3(e)、图3(f))。

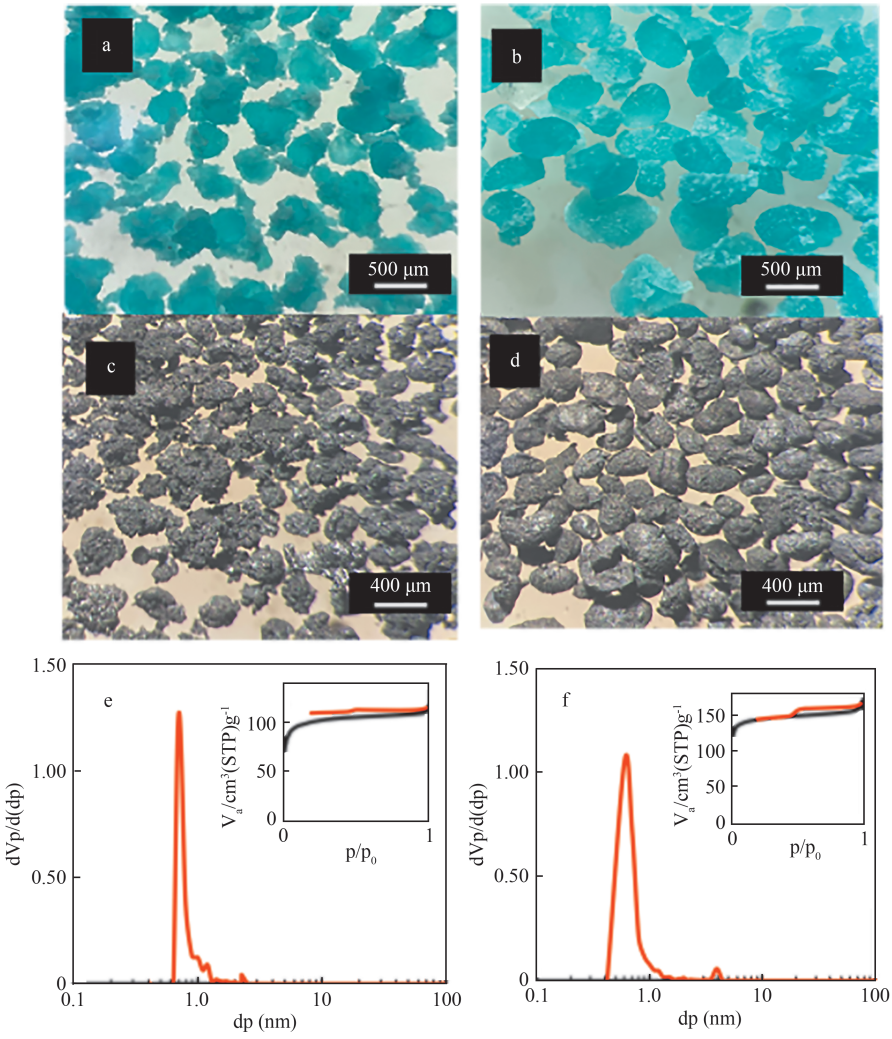

图3 不同固化方式得到的前体与多孔碳的光学显微镜照片,以及多孔碳的孔分布曲线: (a) (c) 为以螯合的形式得到的配聚物及其碳化后的光学显微镜照片; (b) (d) 为$[CuCl_4]^-$参与竞争配位的配聚物及其碳化后的光学显微镜照片; (e) (f) 为二者碳化后产物的N_2吸脱附曲线和孔分布曲线.

Figure 3 Optical photographs of precursors and carbons with different fabrication, and the BJH plots of the carbons: (a) (c) Optical micrographs of ligands obtained as chelated and their carbonization; (b) (d) Optical micrographs of ligands $[CuCl_4]^-$ involved in competing coordination and their carbonization;(e) (f) N_2 adsorption-desorption curves and pore distribution curves of the two products of the two carbonizations.

3.3　金属离子含量对球形碳结构的影响

为探究Cu^{2+}浓度对球形碳结构的影响，在壳聚糖溶液中加入摩尔比为0~0.19的Cu^{2+}，制备出Cu^{2+}含量不同的前体，分别命名为SC、SC-03、SC-13以及SC-19 (图4(a)~(d))。由光学显微镜图片和电镜图可以观察到，随着Cu^{2+}的含量增加，球形的完整性和表面的平滑程度出现变化。当Cu^{2+}含量较低时，球形外观规整 (图4(b))；而随着Cu^{2+}含量的提高，Cu^{2+}-壳聚糖结晶增加，球形表面逐渐凹凸不平 (图4(c))。当金属离子含量进一步增加时，剩余的壳聚糖分子链不足以包裹配聚物结晶的团块，最后得到无规颗粒 (图4(d))。碳化后的样品分别命名为C、Cu@C-03、Cu@C-13以及Cu@C-19 (图4(e)~(h))，根据N_2吸脱附曲

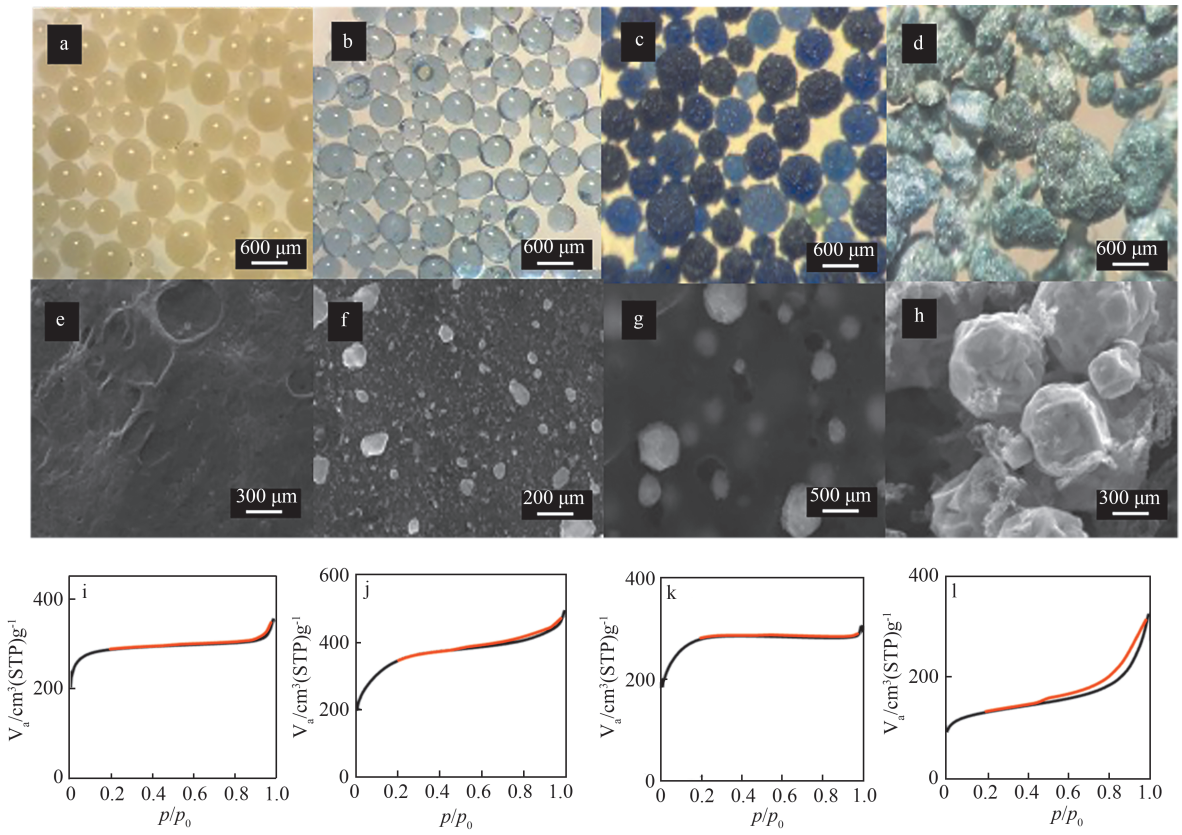

图4 不同金属离子含量的前体及其碳化后的光学显微镜照片与碳化后的N_2吸脱附曲线: (a)~(d) 为不同金属离子含量的前体照片; (e)~(h) 为其碳化后的电镜照片; (i)~(l) 为碳化后材料的N_2吸脱附曲线.

Figure 4 Optical photographs of precursors and their carbon spheres with different metal ion contents, and the N_2 absorption and desorption curves of the carbonized materials: (a)~(d) Photographs of precursors with different metal ion contents; (e)~(h) SEM of spherical carbon; (i)~(l) N_2 absorption and desorption curves of the carbonized materials.

线发现，随着Cu^{2+}加入量的提高，碳材料的比表面积会减小 (图4(i)~(l))，表1)。结合电镜图和XRD物相分析的结果发现，随Cu^{2+}加入量的提高，Cu颗粒逐渐增大 (图4(e)~(h))，表1)。

表1 不同金属离子含量前体制备的碳球.

Table 1 Spherical carbon prepared in the precursor with different metal ion contents.

指标	C	Cu@C-03	Cu@C-13	Cu@C-19
Cu载量 (at%)	—	0.70	2.0	—
Cu尺寸 (nm)	—	49	95	熔出
比表面积 (m^2/g^{-1})	1439	1250	977	477

XPS谱中也观察到O 1s轨道 (图5(a)) 和N 1s轨道 (图5(b)) 的结合能变化，结合Cu 2p轨道 (图5(c)) 结合能的降低，说明随着Cu^{2+}加入量的持续升高，会先破坏壳聚糖分子链间原本的氢键作用，再以配位作用形成交联结构。

3.4 乙醇处理对球形碳结构的影响

因为配位键的形成多在水溶液中进行，所以金属离子的配位结构中通常含有不同分子数的水分子，为完善配位结构，通过在乙醇中进行加热处理将中心离子配位的水分子转换成为壳聚糖分子链[18]。经乙醇处理的样品分别命名为SC-T-03、SC-T-13以及SC-T-19 (图6(a)~(d))，原本包裹于无定形聚合物中的颗粒状结构消失，球形前体的均匀性增强、透光性下降。随着Cu^{2+}含量的增加，乙醇处理后的前体颜色逐渐与Cu^{2+}的无水络合物的颜色相近。结合XPS的结果可知，乙醇处理前后的球形前体的N 1s和O 1s轨道的结合能升高 (图6(g)、图6(h))，说明壳聚糖分子链与Cu^{2+}配位中心的作用得到增强；结合XRD和WAXS图谱 (图6(e)、图6(f))，观察到乙醇处理后结晶结构减少，进一步说明了前体结构的均匀性提高。对上述前体进行

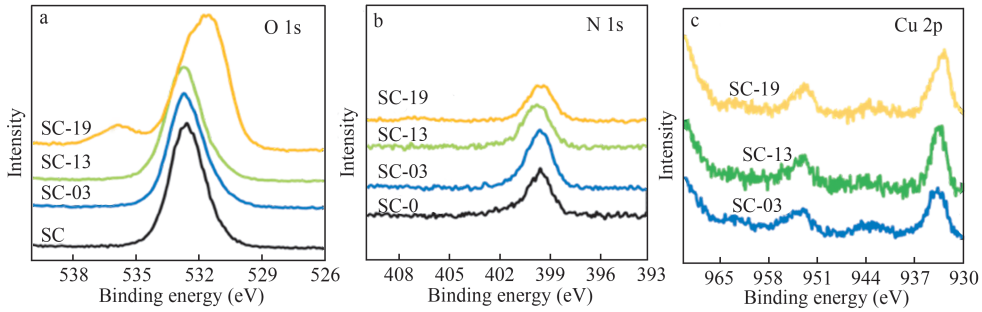

图5 不同金属离子含量的前体XPS精细谱图: (a) O 1s轨道; (b) N 1s轨道; (c) Cu 2p轨道.

Figure 5 XPS fine spectra of precursors with different metal ion contents: (a) O 1s orbitals; (b) N 1s orbitals; (c) Cu 2p orbitals.

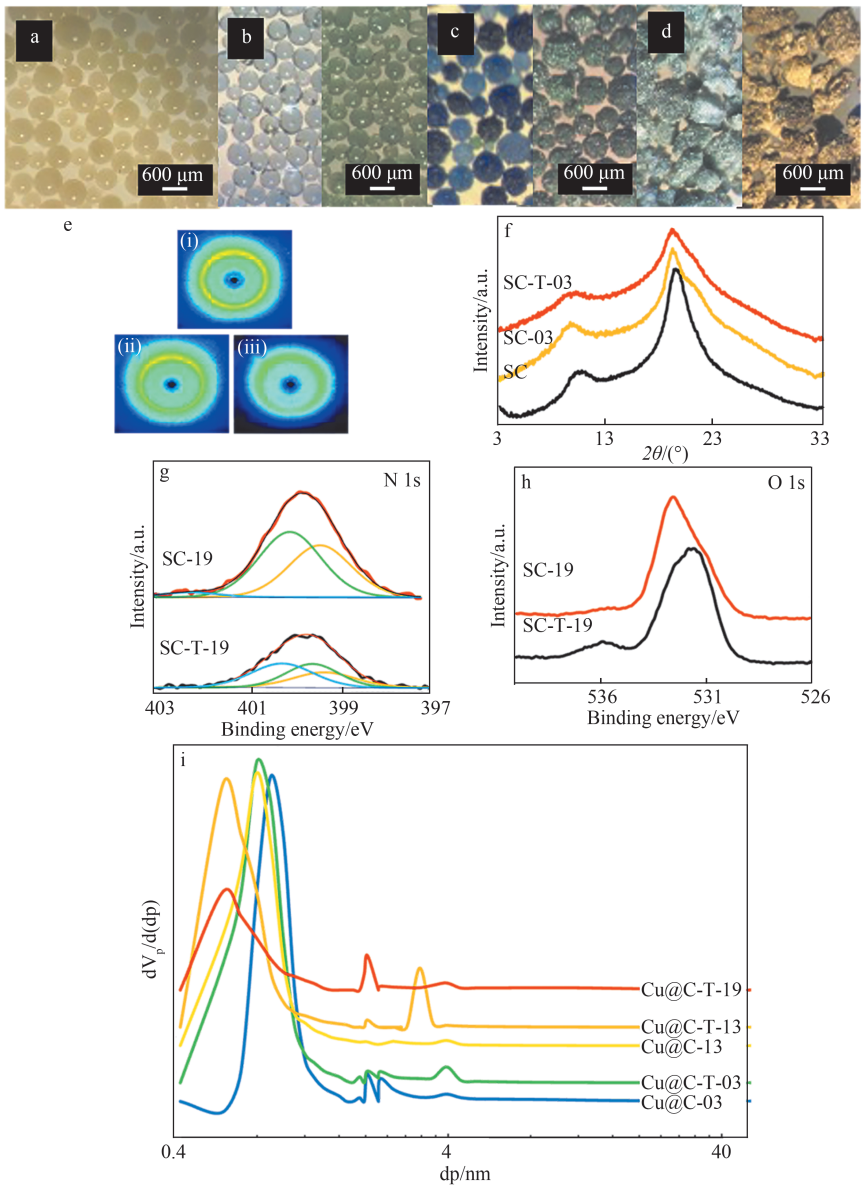

图6 乙醇处理前后的前体的光学显微镜照片、结构分析以及球形碳的孔分布曲线: (a)~(d) 为经乙醇处理前后的前体的光学显微镜照片; (e) (f) 为SC、SC-03及SC-T-03的WAXS和XRD; (g) (h) 为SC-19及SC-T-19的XPS; (i) 为不同前体碳化后的孔分布图.

Figure 6 Optical photographs of precursors pre- and after-treatment with EtOH, the WAXS, XRD and XPS of precusors, and the BJH plots of the spherical carbons: (a)~(d) Optical photographs of the precursors before and after ethanol treatment; (e) (f) WAXS and XRD of SC, SC-03, and SC-T-03; (g) (h)XPS of SC-19 and SC-T-19; (i) BJH of spherical carbons.

碳化，得到的产物分别命名为Cu@C-T-03、Cu@C-T-13以及Cu@C-T-Cu@C-T-19，对比Cu@C-03、Cu@C-T-03以及Cu@C-13、Cu@C-T-13两组球形碳的BET和BJH的数据可知(图6(i))，乙醇处理显著增加了介孔结构数量、提高了负载的金属颗粒的分散度。其中Cu@C-T-13的负载量为1.05at%，比表面积为884 m^2/g，N含量为2.27at%。

3.5 负载不同金属离子对球形碳结构的影响

为验证乙醇对于壳聚糖基介孔碳形成的重要作用，以金属离子Ni^{2+}、Cu^{2+}和Mg^{2+}为配位中心制备前体(图7(a)~(e))。

由于Mg^{2+}与壳聚糖之间的作用较强，无需乙醇处理，直接碳化后即可得到比表面积大、金属颗粒分散度高的介孔碳材料(图8(a)、图8(d))。Ni^{2+}螯合的壳聚糖前体，碳化后的产物碎成粉末；而经乙醇处理的球形前体，碳化后得到较完整的含有介孔结构的球形材料，且金属颗粒的分散度提高(图8(a)、图8(b))。由此验证乙醇的热处理可以促进金属离子配位结构的完善，有利于增强碳骨架的强度并形成介孔结构。

3.6 Cu@C对CO_2的选择性吸附

根据Cu@C-T-13 (图9(a))和Cu@C-13 (图9(b))对CO_2吸附的穿透曲线可以得出，Cu@C-T-13对CO_2/N_2混合组分中CO_2的吸附量为0.59 mmol/g，选择性系数为39.4，Cu@C-13对CO_2的吸附量为0.55 mmol/g，选择性系数为37.8。乙醇处理使前体形成更稳定的配位结构，碳化后产生了更多的介孔结构，使得Cu@C-T-13表现出更好的吸附动力学行为。

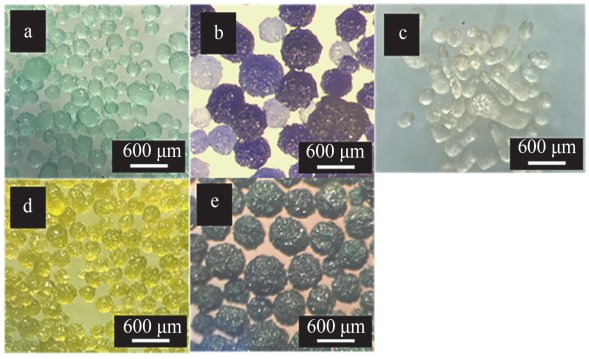

图7 负载不同金属离子前体的光学显微镜照片：(a)~(c)依次为负载Ni、Cu和Mg的壳聚糖球；(d) (e)为负载Ni和Cu的壳聚糖球经乙醇处理的照片.

Figure 7 Optical photographs of precursors with different ions: (a)~(c) Optical photographs of chitosan spheres loaded with Ni, Cu and Mg; (d) (e) Optical photographs of chitosan spheres loaded with Ni and Cu after ethanol treatment.

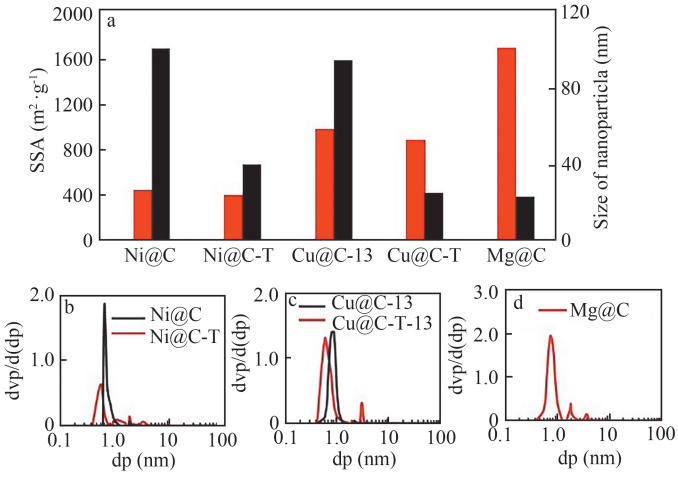

图8 负载不同金属离子前体碳化后的结构：(a)不同前体制备球形碳的比表面积和金属粒子尺寸；(b) Ni负载的乙醇处理前、后前体碳化后的孔分布曲线；(c) Cu负载的乙醇处理前、后前体碳化后的孔分布曲线；(d) Mg负载的前体碳化后的孔分布曲线.

Figure 8 Structures after carbonisation of precursors loaded with different metal ions: (a) Specific surface area and metal particle size of spherical carbon prepared by different precursors; (b) Pore distribution curves of the precursor carbonized before and after ethanol treatment with Ni loading; (c) Pore distribution curves of the precursor carbonized before and after ethanol treatment with Cu loading; (d) Pore distribution curves of the precursor carbonized with Mg loading.

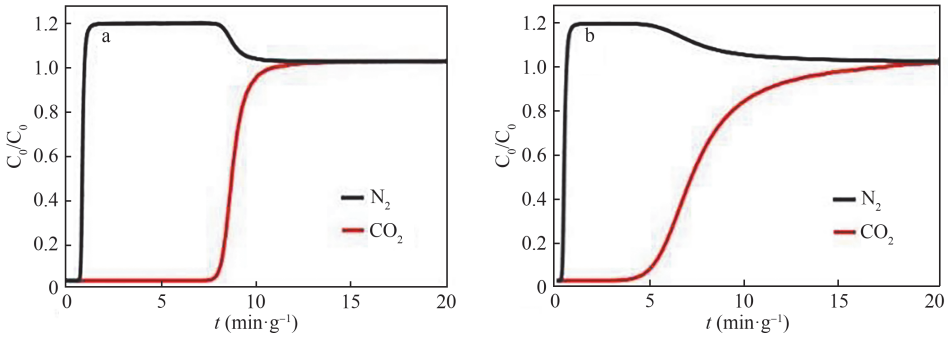

图 9　不同吸附剂的CO_2穿透曲线: (a) Cu@C-T-13; (b) Cu@ C-13.

Figure 9　CO_2 penetration curves of different adsorbents: (a) Cu@C-T-13; (b) Cu@ C-13.

3.7　Cu@C的CO2-TPD曲线

使用颗粒强度测定仪测定球形碳的破碎强度，经测试，Cu@C-T-13的单粒压碎强度为4.30 N。根据CO_2的TPD曲线(图10)，Cu@C-T-13在538 ℃出现CO_2的脱附，吸附量为1.93 mmol/g。

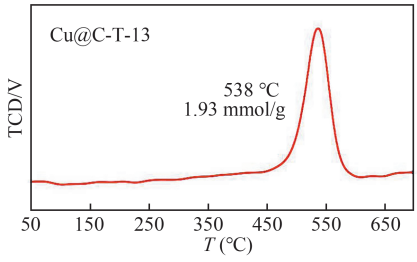

图 10　CO_2的TPD曲线.

Figure 10　TPD curve of CO_2.

4　结　论

本文通过悬浮聚合的分散方法，在质子化壳聚糖溶液中加入Cu^{2+}，利用壳聚糖链的聚集作用生成稳定的球形壳聚糖前体。通过乙醇处理增强Cu^{2+}的配位作用，使其均匀分散在前体中，经碳化可制得具有分级介孔结构的Cu@C-T-13。所得材料负载有平均尺寸为25 nm的Cu纳米颗粒，负载量为1.05at%，比表面积为884 m^2/g，N含量为2.27at%。Cu@C-T-13的CO_2/N_2分离系数为39.4，吸附量为0.60 mmol/g；在高温下表现出对CO_2的稳定吸附，538 ℃下发生脱附，吸附量为1.93 mmol/g。该方法适用于其他可与壳聚糖螯合的金属离子，其性能有待进一步研究。

参考文献

1　Corinne L Q, Robert B J, Matthew W J, et al. Temporary reduction in daily global CO_2 emissions during the COVID-19 forced confinement [J]. *Nature Climate Change*, **2020**, 10(7): 647-653.

2　Nguyen T, Shimizu G, Rajendran A. CO_2/N_2 separation by vacuum swing adsorption using a metal-organic framework, CALF-20: Multi-objective optimization and experimental validation [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 452: 139550-139650.

3　Sai B R, Ponnamma K K, Sadasivuni B, et al. Carbon dioxide adsorption based on porous materials [J]. *RSC Advances*, **2021**, 11: 12658-12681.

4　陈淑花, 刘学武, 王睿, 等. 低温变压分子筛动态分离CH_4/CO_2实验研究[J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(3): 227-234.

5　王美慧, 刘慧敏, 谢跃林, 等. 改性氧化镁捕集二氧化碳的研究[J]. 离子交换与吸附, 2021, 37(4): 314-322.

6　金星华, 任秀丽, 潘海丽, 等. 离子交换树脂基多孔碳材料的制备及其CO_2吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, **2015**, 31(4): 370-375.

7　王晓琼, 陈水挟. 二氧化碳捕获材料的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(5): 381-408.

8　Mukherjee A, Saha B, Niu C. Preparation of activated carbon from spent coffee grounds and functionalization by deep eutectic solvent: Effect of textural properties and surface chemistry on CO_2 capture performance [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2022**, 10(6): 108815-1018826.

9 Hu X, Liu L, Luo X. A review of N-functionalized solid adsorbents for post-combustion CO_2 capture [J]. *Applied Energy*, **2020**, 260: 115627-115638.
10 Chen A B, Yu Y F, Zang W W. Nitrogen-doped porous carbon for CO_2 adsorption [J]. *Journal of Inorganic Materials*, **2015**, 30(1): 9-16.
11 Wang Y, Qiu H, Ayasrah M. Study on pelletizing process of spherical activated carbon based on molten pitch [J]. *Materials*, **2023**, 16: 2612-2621.
12 Teng H, Wang S T. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation[J]. *Carbon*, **2000**, 38: 817-824.
13 杨融, 张雪, 王劲博, 等. 一例具有高效C_2H_2/CO_2分离性能的柱层式多孔配位聚合物 [J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(6): 501-511.
14 Ladet S, David L, Domard A. Multi-membrane hydrogels [J]. *Nature*, **2008**, 452: 76-79.
15 Sun J, Sun Y, Deng G. Hollow carbon spheres derived from self-assembled chitosan/poly(γ -glutamic acid) nanoparticles for oil-in-water emulsion separation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2024**, 254: 128076-128089.
16 Liu Y, Ke Y, Shang Q, et al. Fabrication of multifunctional biomass-based aerogel with 3D hierarchical porous structure from waste reed for the synergetic adsorption of dyes and heavy metal ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 451: 138934-138946.
17 Liu C H, Jiang H T, Wang C H. Fabrication and characterization of a toughened spherical chitosan adsorbent only through physical crosslinking based on mechanism of chain rearrangement [J], *RSC Advances*, **2022**, 12: 9179-9185.
18 Nelson A P, Farha O K, Mulfort K L, et al. Supercritical processing as a route to high internal surface areas and permanent microporosity in metal-organic framework materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131: 458-460.

Research paper

Preparation of Chitosan-Metal Complex-Based Spherical Hierarchical Mesoporous N-Doped Carbon-Metal Materials for CO_2 Adsorption

JIANG Hai-tao , HE Tao , WANG Chun-hong *
(*Key Laboratory of Functional Polymer Materials,Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract N-doped spherical carbon offers advantages in the adsorption of CO_2, and dispersed metal clusters promote the selectivity of the polar molecule. However, commercial production of a hierarchically spherical porous N-doped carbon matrix loaded with metal is usually a complex process. Here, we present an efficient and environmentally friendly method for large-scale production of chitosan-derived Cu@C formed by suspension polymerization. We added Cu^{2+} into a protonated chitosan solution and aggregated the chitosan chains to produce a stable spherical chiosan precursor with dispersed Cu^{2+} by cross-linking. The precursor was carbonized without a template or activation process to form hierarchically porous Cu@C with 25 nm Cu NPs and a loading of 1.05at%. The specific surface area of the material was 884 m^2/g with 2.27at% N contained. We also investigated the effects of coordinated ions on the properties of the materials, which contribute to the mesoporous structure of the matrix and the promotion of CO_2 adsorption.

Keywords Chitosan, Mesoporous carbon, N-doped, Nanoparticles, CO_2 adsorption

* **Corresponding author:** WANG Chun-hong, E-mail:wch2004@nankai.edu.cn.