



基于钠盐活化剂的太湖蓝藻源氮自掺杂活性炭的制备及其 CO₂ 吸附性能研究

赵旺涛¹, 王文强¹, 孙国金², 曹志海¹

(1. 浙江理工大学生物基纤维材料全国重点实验室, 杭州 310018;

2. 浙江水利水电学院水利与环境工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为制备生物质废弃物源高性能氮自掺杂活性炭, 以及阐明活化剂类型对其结构与 CO₂ 吸附性能的影响规律, 以太湖蓝藻为前驱体, 分别采用 NaOH、Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 活化剂, 通过热化学活化法制备蓝藻基活性炭材料(X-CAC, X 代表活化剂种类, CAC 表示蓝藻基活性炭); 采用电镜、N₂/CO₂ 吸脱附、X 射线衍射、Raman 光谱、红外光谱和 X 射线能谱等方法表征 X-CAC 的形貌、孔结构、碳骨架有序性、表面官能团和元素组成等结构; 评估 X-CAC 的 CO₂ 吸附性能, 并结合模型拟合探讨 X-CAC 的 CO₂ 吸附行为。结果表明: 3 种活化剂均具备良好的成孔能力, 其中 NaHCO₃-CAC 具有最高的比表面积、窄微孔数量; X-CAC 表面富含含氮和含氧官能团, 其中 NaHCO₃-CAC 的自掺杂氮含量最高, 且氮元素主要以吡啶氮形式存在; 基于高的窄微孔数量以及高的氮含量, NaHCO₃-CAC 在 0 °C 和 25 °C、1 bar 条件下对 CO₂ 的吸附容量可达 4.48 mmol/g 和 2.61 mmol/g, 高于常见市售活性炭产品, 且具有优异的选择性、动态 CO₂ 吸附性能和循环吸附稳定性; X-CAC 具有异质吸附表面及强弱 2 类吸附位点, CO₂ 在其表面主要以单层和多层混合吸附的复杂方式进行。该研究可为藻基生物质废弃物的资源化以及藻基活性炭的结构优化和性能提升提供参考。

关键词: 活性炭; 蓝藻; 钠盐活化剂; CO₂ 吸附; 吸附机制

中图分类号: X51; TQ424

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2026) 01-0013-13

引文格式: 赵旺涛, 王文强, 孙国金, 等. 基于钠盐活化剂的太湖蓝藻源氮自掺杂活性炭的制备及其 CO₂ 吸附性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(1): 13-25.

Reference Format: ZHAO Wangtao, WANG Wenqiang, SUN Guojin, et al. Preparation of nitrogen self-doped activated carbon derived from Taihu cyanobacteria based on sodium salt activators and its CO₂ adsorption performance[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(1): 13-25.

Preparation of nitrogen self-doped activated carbon derived from Taihu cyanobacteria based on sodium salt activators and its CO₂ adsorption performance

ZHAO Wangtao¹, WANG Wenqiang¹, SUN Guojin², CAO Zhihai¹

(1. State Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Hydraulic Engineering, Zhejiang University of Water Resources and Electric Power, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To prepare high-performance nitrogen self-doped activated carbon from biomass wastes and investigate the effect of activator type on its structure and CO₂ adsorption performance, Taihu cyanobacteria were selected as the precursors to prepare cyanobacteria-based activated carbon (X-CAC,

收稿日期: 2025-09-25 网络出版日期: 2025-12-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFE0128600)

作者简介: 赵旺涛(2001—), 男, 山西临汾人, 硕士研究生, 主要从事多孔碳吸附方面的研究。

通信作者: 曹志海, E-mail: zhcao@zstu.edu.cn

where X denotes the type of activator, and CAC stands for the cyanobacteria-based activated carbon) by using NaOH, Na₂CO₃, or NaHCO₃ as the activator via thermochemical activation. Scanning electron microscopy, N₂/CO₂ adsorption-desorption measurement, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy were employed to characterize the morphology, the pore structure, the ordered structure of the carbon skeleton, surface functional groups and surface elements of X-CACs. The CO₂ adsorption performance of X-CAC was comprehensively evaluated, and its adsorption mechanism was explored through model fitting. The results showed that the three activators all showed good pore-forming capability. Specifically, the NaHCO₃-CAC sample displayed the highest specific surface area and quantity of narrow micropores. X-CACs contained abundant N-containing and O-containing functional groups, and the NaHCO₃-CAC sample had the highest self-doped N content with the main form of pyridic-N. The CO₂ adsorption capacities of NaHCO₃-CAC were 4.48 mmol/g and 2.61 mmol/g at 0 °C and 25 °C under 1 bar, respectively, better than those of commercial activated carbon, displaying excellent selectivity, dynamic CO₂ adsorption performance, and cyclic adsorption ability. X-CACs embodied heterogeneous adsorption surfaces with strong and weak adsorption sites, exhibiting a mixed adsorption behavior of monolayer and multilayer adsorption. This study provides insights into the high-valued utilization of cyanobacteria-based biomass wastes and structural optimization and performance enhancement of CACs.

Key words: activated carbon; cyanobacteria; sodium salt activators; CO₂ adsorption; adsorption mechanism

0 引言

随着全球工业化进程的不断推进,化石燃料的大量消耗与工业生产活动的持续扩张,大气中CO₂浓度逐年攀升,引发的全球气候变暖、极端天气频发和海洋酸化等环境问题日益严峻,对生态系统平衡与人类可持续发展构成严重威胁^[1]。在此背景下,开发高效、经济、环保的CO₂捕集技术成为应对气候变化的关键举措之一,与能源低碳转型、节能降耗等举措共同构成全球气候治理的核心体系^[2]。在众多CO₂捕集技术中,吸附法因操作灵活、能耗低、易规模化应用等优势,被认为是最具潜力的CO₂捕集手段之一,其核心在于高性能吸附材料的研发^[3]。

在众多固体吸附材料中,多孔炭材料凭借其可调控的孔结构、高比表面积、优异的化学稳定性与良好的再生性能等特点脱颖而出^[4]。通过优化孔结构(如窄微孔的数量与分布)和表面化学性质(如引入含氮、含氧官能团),进一步增强多孔炭材料对CO₂的吸附能力与选择性是当前CO₂吸附材料研究领域的热点^[5-6]。近年来,以生物质为前驱体制备多孔炭材料的研究备受青睐,这不仅实现了废弃物的高值化利用,还能借助生物质天然含氮、含氧的固有元素属性,实现杂原子的原位自掺杂,强化材料的吸附性能^[7]。

目前,已被广泛研究的生物质前驱体包括秸秆、

坚果壳、玉米芯、藻类与木质纤维等^[8-12],其中藻类作为富氮物质,在制备氮自掺杂多孔炭材料方面展现出独特优势^[13]。蓝藻作为一种常见的水生生物,因水体富营养化问题在湖泊等水域大量繁殖,破坏水生态系统,并对水质和公共健康构成威胁^[14]。蓝藻主要由碳、氧和氮等元素组成,富含氮元素,以其为原料,无需添加外源氮组分,可直接制备氮自掺杂多孔炭材料^[15-16]。目前,以生物质为原料制备活性炭材料时,可采用的活化剂种类繁多,包括碱金属的氢氧化盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氯化锌等^[17-18]。活化剂类型显著影响活性炭的活化路径以及最终材料的孔隙结构和化学结构,并决定活性炭材料的应用性能,但目前仍缺乏关于活化剂类型对蓝藻基活性炭多级结构和吸附性能影响规律的系统性研究。

针对上述问题,本文以太湖蓝藻为前驱体,选取NaOH、Na₂CO₃和NaHCO₃等3种碱性钠盐作为活化剂,采用热化学活化法制备藻基活性炭(X-CAC, X代表活化剂种类, CAC表示蓝藻基活性炭),并探索其在CO₂吸附方面的应用。研究活化剂类型对藻基活性炭的化学结构、孔隙结构、碳骨架有序性等多层次结构及CO₂吸附性能的影响规律,明确活化剂对X-CAC多级结构以及CO₂吸附性能的调控规律,以为蓝藻废弃物的资源化利用、藻基多孔炭材料的结构设计及其CO₂吸附性能提升提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

本文以 2023 年 11 月在浙江省湖州市长兴县南太湖水域采集的蓝藻为生物质前驱体。活化剂为氢氧化钠 (NaOH, 96%)、碳酸钠 (Na₂CO₃, ≥99.5%)、碳酸氢钠 (NaHCO₃, ≥99.8%), 均购自上海阿拉丁化学有限公司。HCl 溶液购自杭州双林化学试剂有限公司, 实验用水为娃哈哈超纯水 (杭州娃哈哈集团有限公司)。

1.2 蓝藻基活性炭的制备

蓝藻经水洗过筛除杂后常温通风干燥 72 h, 放入 70 °C 鼓风烘箱 (DHG-9070, 上海精宏实验设备有限公司) 内干燥 72 h, 再用高速粉碎机破碎, 过 40 目筛后收集蓝藻粉末。

X-CAC 的制备方法如图 1 所示。在碳化阶段,

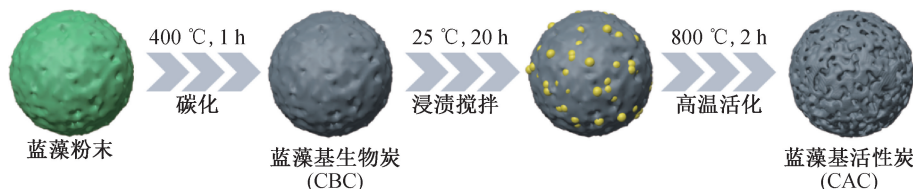


图 1 X-CAC 制备流程示意图

表 1 样品制备信息

样品名	CBC/g	活化剂质量/g	活化温度/°C	产率/%
NaOH-CAC	3	4.28	800	21.5
Na ₂ CO ₃ -CAC	3	5.67	800	23.9
NaHCO ₃ -CAC	3	8.98	800	22.8

1.3 表征与测试

1.3.1 扫描电镜(SEM)测试

采用扫描电子显微镜 (Gemini SEM 500, 英国蔡司) 表征 X-CAC 的表面形貌。将样品均匀地铺展在导电胶上, 再用离子溅射仪进行喷金处理, 在 6 kV 的加速电压进行观察。

1.3.2 高分辨透射电镜(HRTEM)测试

将 X-CAC 样品在玛瑙研钵中研磨均匀, 加至约 4 mL 无水乙醇中, 采用超声波仪器 (JY92-IIDN, 宁波新芝生物科技股份有限公司) 进行超声分散处理 (功率强度 40%, 超声时间 10 min); 将铜网浸入上述 X-CAC 分散液中, 取出铜网后用红外灯烘干。采用透射电子显微镜 (JEM-2100, 日本电子株式会社), 在 200 kV 加速电压下对 X-CAC 样品进行 HRTEM 表征。

1.3.3 氮气吸脱附测试

使用比表面积和孔隙度分析仪 (ASAP 2460, 美

称取 10 g 蓝藻粉末, 置于石英舟中, 封盖后将其置于水平管式炉中, 以 200 mL/min 的速率通氮气 1 h; 以 20 °C/min 的速率升温至 400 °C, 恒温碳化 1 h, 降温后获得蓝藻基生物炭 (CBC)。在活化剂浸渍阶段, 称取 3 g CBC, 分别与相同摩尔钠离子的活化剂 (NaOH、Na₂CO₃ 和 NaHCO₃) 进行均匀混合 (见表 1), 加入 50 mL 去离子水, 在 25 °C、600 r/min 的条件下浸渍搅拌 20 h; 将溶液转移至玻璃皿, 并在 105 °C 条件下干燥 4 h。在热化学活化阶段, 干燥的样品置于石英舟后放入管式炉, 以 200 mL/min 的速率通氮 1 h, 在 N₂ 的氛围下以 20 °C/min 升温至 800 °C 并保持 2 h, 待降温后取出样品; 使用 1 mol/L 的 HCl 溶液进行酸洗, 用去离子水清洗至中性, 在 105 °C 条件下干燥至恒重, 获得 X-CAC。X-CAC 样品制备信息见表 1, 其中产率在 21.5%~23.9% (质量分数) 范围内。

国麦克默瑞提克仪器公司) 表征 X-CAC 的孔隙结构。取约 100 mg 样品装入样品管中, 在 200 °C 的真空氛围下脱气 7 h, 脱气完成后, 在 -196 °C 的温度及 0~1 bar 条件下进行 N₂ 的吸脱附测试, 并分别采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程和 Density Function Theory (DFT) 分析其比表面积 (S_{BET}) 和孔径分布。

1.3.4 X 射线衍射(XRD)测试

采用 X 射线衍射仪 (D2 Phaser, 德国布鲁克公司) 记录 X-CAC 样品的 XRD 谱图, 辐射源为 Cu Kα 射线 (波长 λ = 1.5418 Å), 扫描范围为 10°~80°。

1.3.5 拉曼光谱测试

使用激光显微共聚焦拉曼光谱仪 (Renishaw Centrus 2VWU00, 英国雷尼绍公司) 对 X-CAC 样品进行拉曼光谱测试。将样品均匀铺展在载玻片上, 固定于测试台上方, 在 532 nm 光源条件下进行

测试,在 $3000\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 的光谱范围内采集信号,分析样品的缺陷情况及石墨化程度。

1.3.6 傅里叶红外光谱(FTIR)测试

将 X-CAC 样品与 KBr 混合研磨并压成薄片后,采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS20,美国赛默飞世尔科技公司)分析 X-CAC 样品的官能团信息,光谱扫描范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.7 X射线光电子能谱(XPS)测试

采用 XPS 仪器(K-Alpha,美国赛默飞世尔科技公司)分析 X-CAC 样品的元素组成。待样品室的压力达到 $2.0\times 10^{-7}\text{ mbar}$ 时,将样品移入分析室。测试条件:光斑尺寸为 $400\text{ }\mu\text{m}$ 、电压为 12 kV 、灯丝电流为 6 mA 。进行全谱扫描的能量为 150 eV ,步长为 1 eV ;窄谱扫描能量为 50 eV ,步长为 0.1 eV ;用 $\text{Al K}\alpha(1486.6\text{ eV})$ 作辐射源,X射线入射与出射夹角为 60° 。测试结束后将数据导入 Advantage 软件进行分析,在分析之前用碳元素作为内标元素,将 $\text{C }1\text{ s}$ 谱峰电荷校准为 284.8 eV ,同时完成对其他元素的电荷校准。在 Survey 中进行全谱识别,确定元素组成;利用线性背景扣除、峰积分和峰拟合进行精细谱处理。

1.4 CO_2 吸附性能测试

1.4.1 CO_2 吸附测试

使用比表面积和孔隙度分析仪,分别在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以及 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下对 X-CAC 进行 CO_2 的吸附性能测试。取约 100 mg 样品装入样品管中,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下抽真空 7 h ,分别在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件以及 $0\sim 1.01\times 10^5\text{ Pa}$ 压力范围内测试 X-CAC 的 CO_2 吸附性能。 CO_2 等温吸附数据分别用 Freundlich 方程和双位点 Langmuir 等温吸附方程拟合分析:

$$q_e = K_F p^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{q_1 K_1 p}{1 + K_1 p} + \frac{q_2 K_2 p}{1 + K_2 p} \quad (2)$$

其中: q_e 为平衡吸附量(mmol/g),表示吸附平衡时单位质量吸附剂对吸附质的吸附量; K_F 为吸附系数,表示吸附剂对吸附质的吸附能力; p 为平衡分压,表示吸附平衡时吸附质的气相分压; $1/n$ 为 Freundlich 指数的倒数,表示吸附过程的非线性程度与吸附难易性; q_1 和 q_2 (mmol/g) 为位点 1 和 2 的理论平衡吸附容量; K_1 和 K_2 分别是位点 1 和 2 的 Langmuir 常数,表示吸附位点与吸附质之间的吸附亲和力强弱。

利用 Clausius-Clapeyron 方程对 X-CAC 的等

量吸附热 Q_{st} 进行计算:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

其中: Q_{st} 为吸附热; P 为压力; R 为气体常数 ($8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$); $T_1 = 273\text{ K}$, $T_2 = 298\text{ K}$,为吸附温度。

在一次 CO_2 吸附完成后,采用与预处理相同的方案对 NaHCO_3 -CAC 样品进行真空脱气,并在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下测试样品的 CO_2 等温吸附性能,吸附实验共重复 5 次,评估样品的循环吸附能力。循环测试结束后,采用扫描电镜、氮气吸脱附以及 X 射线能谱等测试方法表征样品的形貌、孔结构和元素组成,评估 CO_2 循环测试对样品结构的影响。

1.4.2 X-CAC 的 CO_2 吸附选择性测试

使用比表面积和孔隙度分析仪,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $0\sim 1.01\times 10^5\text{ Pa}$ 压力范围下测试 NaOH -CAC、 Na_2CO_3 -CAC 和 NaHCO_3 -CAC 样品的 N_2 吸附等温线。具体操作:各取约 100 mg 样品,置于样品管中,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气 7 h 后进行测试。测试完成后,借助理想吸附溶液理论(Ideal adsorbed solution theory, IAST)软件,结合样品的 N_2 与 CO_2 吸附等温线数据,模拟其在烟道气体体系(CO_2 分压占比 15% 、 N_2 分压占比 85%) 中的吸附行为,并通过式(4)计算获得样品对 CO_2/N_2 的吸附选择性:

$$S_{\text{ads}} = \frac{q_1/q_2}{P_1/P_2} \quad (4)$$

其中: P_1 和 P_2 表示各气体的分压, q_1 和 q_2 表示各气体的吸附量。

1.4.3 动态 CO_2 吸附测试

利用多组分选择性竞争吸附分析仪(BSD-MAB,北京贝士德仪器科技有限公司)测定 NaHCO_3 -CAC 样品的动态突破曲线。将样品装入穿透柱中,在 $\text{He}(20\text{ sccm})$ 吹扫条件下于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 活化 120 min ,以充分暴露吸附活性位点。预处理后,向穿透柱中通入测试用混合气体,该气体包含 CO_2 (流量 0.6 sccm ,体积分数 15%)、 N_2 (流量 3.4 sccm ,体积分数 85%) 及 Ar (流量 5 sccm)。入口和出口压力设定为 101.0 kPa ,测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。通过在线质谱监测出口气体浓度,惰性气体 Ar 用作外标气体,动态监测吸附情况。

2 结果与讨论

2.1 X-CAC 的表面形貌和孔隙结构

利用 SEM 观察不同钠盐活化剂活化的 X-CAC

样品的表面形貌,如图 2(I)和图 2(II)所示。从图 2 可知:以 NaOH 为活化剂制备的 NaOH-CAC 失去了蓝藻和 CBC 初始的颗粒状结构,以薄片层结构为主,且片层上出现较多贯穿大孔洞,这可归因于 NaOH 对碳骨架的剧烈刻蚀作用;以 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 为活化剂制备的 CAC,都保持了蓝藻和 CBC 初始的颗粒状结构,但表面均较为粗糙,呈现蜂窝状结构,存在较多可见孔隙,说明 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 虽然对碳层的刻蚀作用不如 NaOH,但仍能形成丰富的孔隙结构。进一步采用 HRTEM 对

NaOH-CAC、Na₂CO₃-CAC 和 NaHCO₃-CAC 样品的颗粒形貌及微介孔结构进行观察,结果如图 2(III)和图 2(IV)所示。从图 2 可知:NaOH-CAC、Na₂CO₃-CAC 和 NaHCO₃-CAC 样品中碳片随机堆积,无明显有序晶格结构,仅呈现大量不规则的褶皱,说明 3 个样品的碳骨架均为无定形结构;碳骨架上存在大量且广泛分布的“白点”,说明材料具有丰富的微介孔,表明 3 种活化剂均具备较强的造孔能力,可有效刻蚀碳基质形成孔道结构,扩大比表面积,从而为 CO₂ 吸附提供了充足的吸附位^[19-20]。

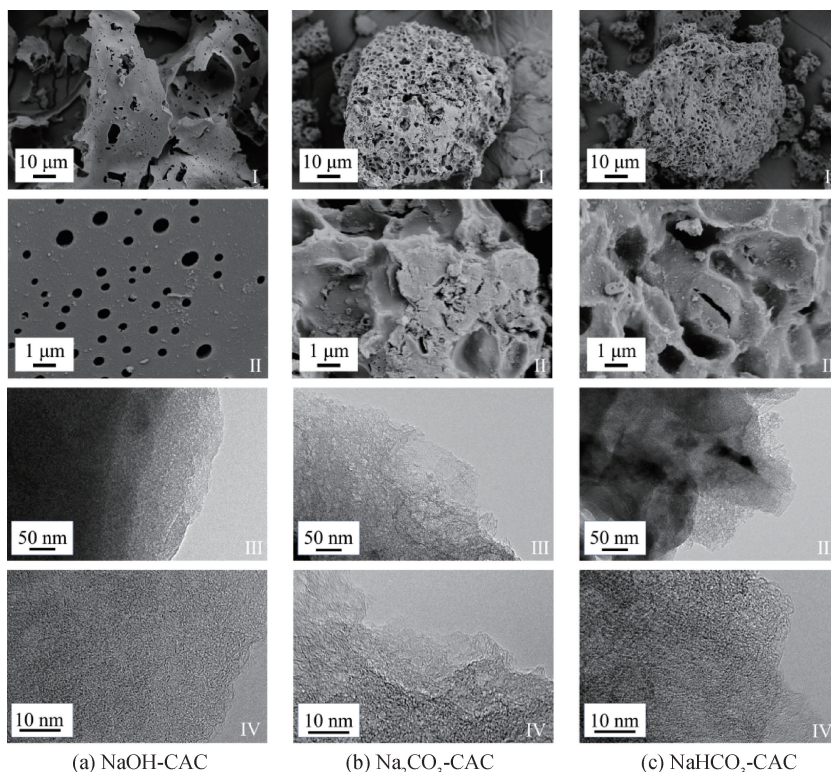


图 2 不同放大倍数下 X-CAC 的 SEM 图(I 和 II)及 HRTEM 图(III 和 IV)

2.2 X-CAC 的孔结构分析

X-CAC 样品的 N₂ 等温吸脱附等温线如图 3(a)的所示,从图可知:3 个样品均表现出 I 型和 IV 型混合等温线特征。在低压区($P/P_0 < 0.1$),曲线呈现与微孔相关的 N₂ 吸附量的快速上升;在中高压区($P/P_0 > 0.4$),呈现与介孔(2~10 nm)相关联的 H4 型滞后环。具体来看,NaOH-CAC 的 H4 型滞后环最不明显,说明该样品介孔结构相对较少,以微孔结构为主;NaHCO₃-CAC 及 Na₂CO₃-CAC 样品的 H4 型滞后环更为明显,表明这 2 个样品的孔隙结构中除了主导的微孔外,还有较多的介孔存在。

基于 X-CAC 样品的 N₂ 吸附及 CO₂ 吸附数据,计算得到 X-CAC 的比表面积(S_{BET})及孔径数据(见表 2)。Na₂CO₃-CAC 的 S_{BET} 为 1293 m²/g,小于

NaOH-CAC(1711 m²/g) 和 NaHCO₃-CAC(1939 m²/g)的比表面积,这主要是因为弱碱性的 Na₂CO₃ 对碳骨架的刻蚀作用不如 NaOH,同时在其活化过程中又未产生类似 NaHCO₃ 活化时所生成的扩孔气体,使其在活化过程中无法有效蚀刻碳骨架,造成比表面积低于 NaOH 和 NaHCO₃ 活化的样品^[21-22];NaHCO₃-CAC 的总孔容为 0.97 cm³/g,大于 Na₂CO₃-CAC 和 NaOH-CAC,微孔的孔容数据也基本与总孔容数据趋势一致。

基于 N₂ 吸脱附数据,进一步分析了 X-CAC 的孔径特征,结果如图 3(b)—(d)所示。从图 3(b)—(c)可知:X-CAC 样品主要由微孔和小于 10 nm 的介孔构成,且以微孔为主。在 NaOH-CAC 样品中,小于 2 nm 的微孔的占比最高,相应地,该样品的平

均孔径在3个样品中最小(2.09 nm); NaHCO₃-CAC样品小于2 nm的微孔孔容最大,微孔占比与平均孔径居中; Na₂CO₃-CAC的微孔孔容、微孔占比均最小,平均孔径最大(2.74 nm)。NaHCO₃-CAC样品中各区间的微孔孔容均最大, NaOH-CAC样品次之, Na₂CO₃-CAC样品小于1.5 nm的微孔数量明显小于NaOH-CAC样品,但小于1 nm的窄微孔数量与NaOH-CAC样品接近(见图3(d))。

基于0 °C条件下CO₂吸附数据,进一步分析小于1 nm的窄微孔的情况,结果见图3(e)–(f)。由图可知:得益于NaHCO₃在活化过程中优异的成孔效果,其在窄微孔的累积分布要明显优于NaOH-CAC与Na₂CO₃-CAC。但与N₂等温吸附数据不

同的是, NaOH-CAC虽然在微孔的数量累积上要高于Na₂CO₃-CAC,却在窄微孔数量上不如Na₂CO₃-CAC。这主要是因为N₂的动力学半径(0.364 nm)大于CO₂(0.33 nm)^[23],部分较小的窄微孔无法通过N₂等温吸脱附实验测得。上述结果表明,相比于NaOH较强的刻蚀和造孔能力, Na₂CO₃和NaHCO₃的活化作用更为温和,这种温和作用可避免初期形成的窄微孔发生结构坍塌或合并,从而保留更多窄微孔并形成数量上的优势^[24]。综上所述,由于NaHCO₃在CBCs活化过程中对材料的蚀刻作用较弱,同时又能在升温活化时分解形成大孔以利于后续微孔的形成,因此NaHCO₃-CAC具备优异的窄微孔孔隙结构,这对CO₂吸附至关重要。

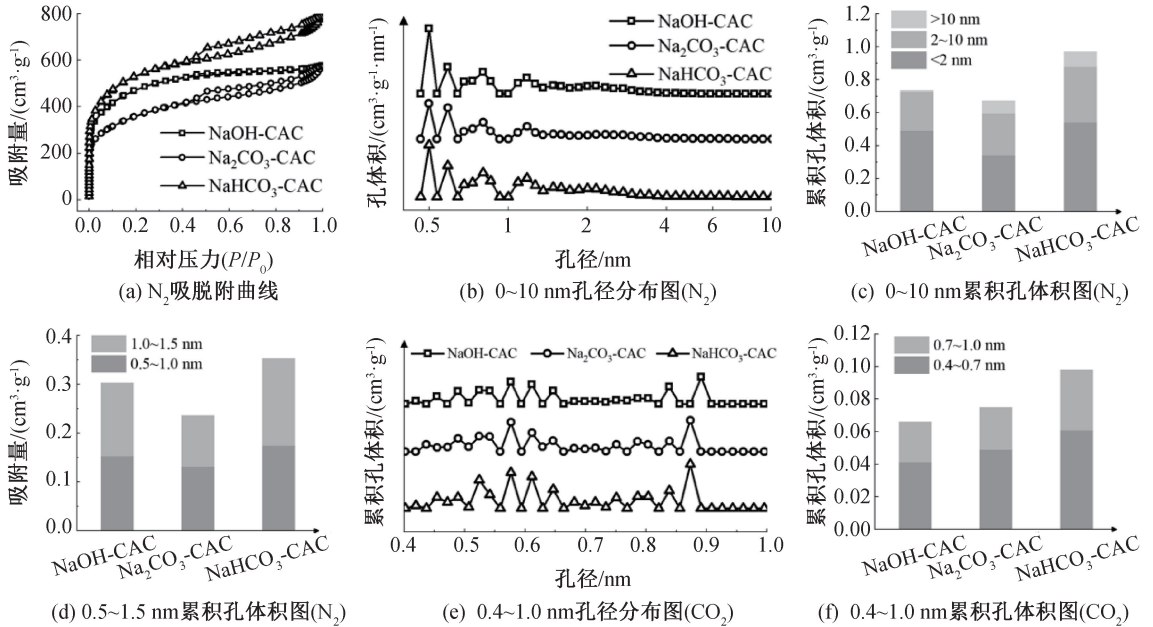


图3 X-CAC的N₂吸脱附曲线图以及基于N₂吸附和CO₂吸附数据计算的孔径分布图

表2 X-CAC的比表面积、孔结构参数、元素组成和CO₂吸附量

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^a$	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^b$	$V_{\text{t-plot}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^c$	$V_{\text{nm}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^d$	D_p/nm	$C/(\text{at}\%)$	$N/(\text{at}\%)$	$O/(\text{at}\%)$	CO ₂ 吸收量/ (mmol·g ⁻¹)	
									0 °C	25 °C
NaOH-CAC	1711	0.74	0.12	0.067	2.09	77.03	5.51	17.47	2.67	1.59
Na ₂ CO ₃ -CAC	1293	0.67	0.10	0.077	2.74	78.47	4.48	17.05	2.98	1.90
NaHCO ₃ -CAC	1939	0.97	0.14	0.099	2.51	77.49	7.70	14.81	4.48	2.61

注: S_{BET} 表示在 $P/P_0=0.005\sim 0.200$ 范围内采用 BET 法计算的表面积; V_t 表示在 $P/P_0=0.99$ 时计算的总孔体积; $V_{\text{t-plot}}$ 表示通过 t-plot 方法计算的微孔体积; V_{nm} 表示基于 0 °C 时的 CO₂ 吸附数据, 通过 D-R 法计算的窄微孔 (<1 nm) 体积。

2.3 X-CAC 的有序结构

X-CAC 样品的 XRD 谱图及 Raman 光谱如图 4 所示。从图 4(a) 可知, X-CAC 的 XRD 谱图中可观察到在 24°~26° 和 44° 处的 2 个宽峰, 分别归属于石墨碳的 (002) 和 (100) 面, 这 2 个峰弱而宽的馒头峰特征, 说明 X-CAC 样品以无定形结构为

主, 与 HRTEM 结果一致。图 4(b) 显示: X-CAC 的拉曼光谱图像均出现 D 带 (1350 cm⁻¹) 和 G 带 (1580 cm⁻¹) 特征峰。D 带特征峰与活性炭的缺陷结构相关, G 带特征峰与石墨的有序结构相关^[25], I_D/I_G 的强度比能反映材料缺陷程度, I_D/I_G 比值越大, 代表碳原子晶体缺陷越多。NaHCO₃-

CAC 的 I_D/I_G 比值最大($I_D/I_G=0.96$), 呈现最为无序的结构特征, 这主要是因为活化过程中, 随着 NaHCO_3 的分解以及热化学活化的进行, 大量气体从碳层内部快速释放并冲击碳层, 破坏了碳层的有序结构。相对而言, 碱性较弱的 Na_2CO_3 的

蚀刻作用较为温和, 较难深入碳层间隙, 因此 Na_2CO_3 -CAC 呈现出较高的石墨化程度($I_D/I_G=0.84$); 碱性较强的 NaOH 刻蚀作用强, 能深度破坏碳骨架, 使得 NaOH -CAC 的缺陷较多($I_D/I_G=0.93$)。

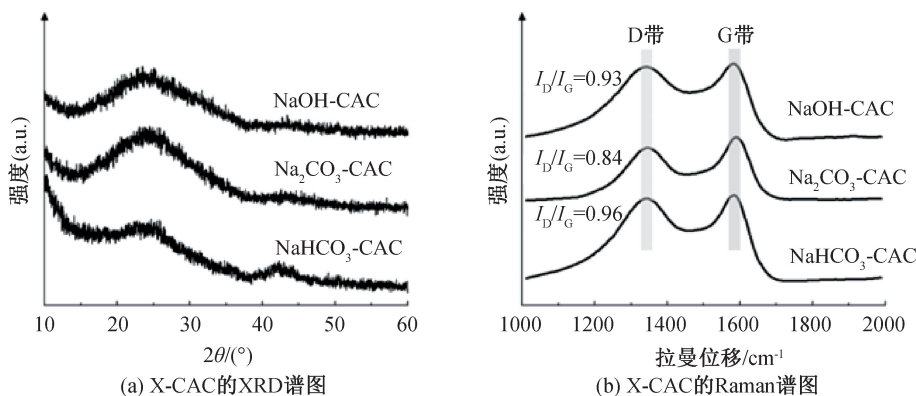


图 4 X-CAC 的 XRD 和 Raman 谱图

2.4 X-CAC 的官能团和表面元素组成

由图 5(a) 显示的 FTIR 结果可知: 3 种活化剂活化的 X-CAC 样品的 FTIR 谱图大致相似, 说明不同碱性钠盐活化剂对活性炭表面官能团影响规律类似, 其中 3430 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于 O—H 的伸缩振动, 在 2920 cm^{-1} 及 2851 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C—H 的拉伸振动, 此处的峰值很小, 表明高温活化作用下脂肪族结构显著减少^[26-27]; 在 1630 cm^{-1} 以及 1600 cm^{-1} 处的吸收峰主要对应芳香环中(C=C)的伸缩或醌基(C=O)的振动模式^[28-30]; 1380 cm^{-1} 以及 1350 cm^{-1} 处的吸收峰主要归因于羧酸和羧酸盐基团中 C—O 的拉伸振动和高度共轭的 C=O 拉伸^[31]; 在 1067 cm^{-1} 处的吸收峰主要归因于 C—N/C—O 的拉伸; 在 875 cm^{-1} 处的吸收峰主要对应 C—H 面外弯曲振动^[32], 说明 X-CAC 样品含有丰富的含氮和含氧官能团。

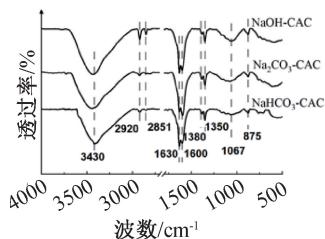
由图 5(b) 的 XPS 结果可知: 蓝藻原料的元素组成主要包括 C、O 与 N, 其原子百分比分别为 $65.53\text{ at}\%$ 、 $25.12\text{ at}\%$ 与 $9.36\text{ at}\%$, 该原料中氮元素占比相对较高, 为后续制备高氮自掺杂的 X-CAC 样品提供了天然的元素基础; X-CAC 样品也主要由 C、O 和 N 元素组成, 在不同碱性钠盐活化剂制备的 X-CAC 中, 氮含量存在一定差异, NaHCO_3 -CAC 的氮含量最高 ($7.70\text{ at}\%$), NaOH -CAC 次之 ($5.51\text{ at}\%$), Na_2CO_3 -CAC 的氮含量最低 ($4.48\text{ at}\%$)。根据活性炭中氮原子与碳原子的键合模式, 氮元素可分为化学氮和结构氮。化学氮主要参与表面官能团构成, 稳定性较差, 在相对较低的温度下(如 600

$^{\circ}\text{C}$) 分解、脱除或转化为结构氮; 结构氮则参与碳骨架构成, 以吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化氮形式存在, 其稳定性高于化学氮^[33]。对 XPS 中 N 1s 谱图进行分峰拟合谱图, 结果如图 5(c)—(e) 所示。由图可知, N 1s 峰可分为 (403.22 ± 0.19)、(401.70 ± 0.15)、(400.03 ± 0.21) eV 和 (398.21 ± 0.17) eV 处的 4 个独立组分峰, 分别对应于氧化氮、石墨氮、吡咯氮和吡啶氮^[34]。由图 5(f) 可知: NaHCO_3 -CAC 的吡啶氮含量最高, 吡咯氮次之, 石墨氮和氧化氮含量相对较低; NaOH -CAC 和 Na_2CO_3 -CAC 的吡咯氮含量最高, 吡啶氮和石墨氮次之, 氧化氮含量相对较低。吡啶氮向吡咯氮的转化依赖 OH^- 介导的反应路径, 以碱性较强的 NaOH 和 Na_2CO_3 为活化剂时, 样品的吡咯氮含量更高^[35]。虽然吡啶氮和吡咯氮都能通过极性相互作用促进 CO_2 的吸附, 但碱性更强的吡啶氮与 CO_2 的相互作用更强, 从氮的类型来看, NaHCO_3 -CAC 更有利于 CO_2 吸附应用。

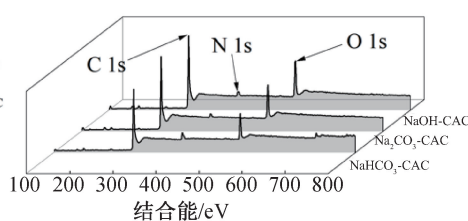
为明确 X-CAC 样品的表面碳物种组成与化学态, 本文进一步对 NaOH -CAC、 NaHCO_3 -CAC 及 Na_2CO_3 -CAC 样品的 C 1s 精细谱进行解析。从图 5(g)—(i) 结果可知, 该精细谱可解卷积为 (C—C/C=C)、(C—O/C—N)、(C=O/C=N) 和 (C(=O)—OH) 4 个特征峰, 峰位分别对应为 (284.80 ± 0.00)、(286.43 ± 0.07)、(287.72 ± 0.12) eV 和 (289.00 ± 0.00) eV^[36-37]。C—C/C=C ($64.99\%\sim 66.52\%$) 为碳骨架, 为 CO_2 物理吸附提供充足的比表面积与孔隙通道^[38]。X-CAC 样品中还存在较为

丰富的碳杂原子共价键,比如 C—O/C—N (12.57%~13.90%)、C=O/C=N (4.26%~7.21%)和 C(=O)—OH(14.84%~15.32%),这与图 5(a)的 FTIR 结果一致。这表明 X-CAC 样品

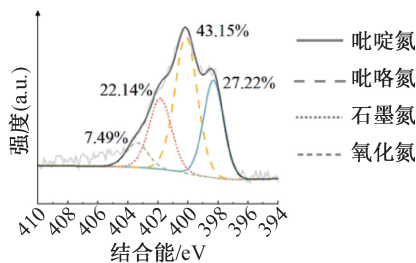
中除了存在前述含氮官能团外,还存在一定量羟基、醛式以及羧基等含氧官能团。极性的含氧官能团与具有较大四极矩的 CO₂ 间会形成较强的偶极-偶极相互作用,进而提升材料的 CO₂ 性能^[39-41]。



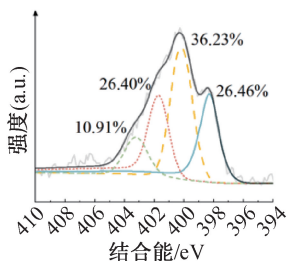
(a) X-CAC 的红外光谱图



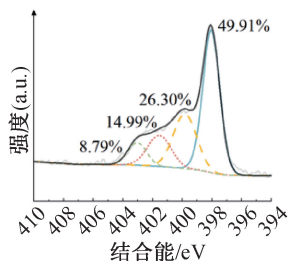
(b) X-CAC 的 XPS survey 能谱图



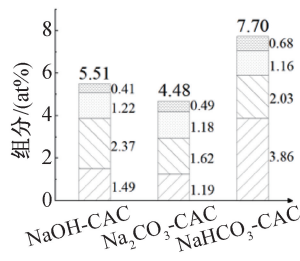
(c) NaOH-CAC 的 N 1s 能谱图



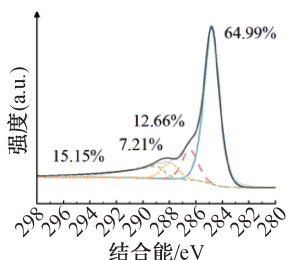
(d) Na₂CO₃-CAC 的 N 1s 能谱图



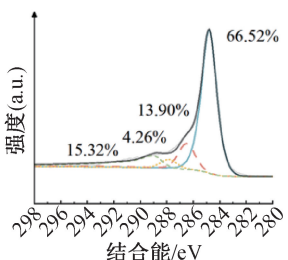
(e) NaHCO₃-CAC 的 N 1s 能谱图



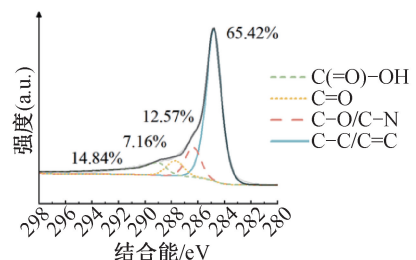
(f) 不同形式氮占比图



(g) NaOH-CAC 的 C 1s 能谱图



(h) Na₂CO₃-CAC 的 C 1s 能谱图



(i) NaHCO₃-CAC 的 C 1s 能谱图

图 5 X-CAC 的 FTIR 图、XPS survey 能谱图、解卷积的 N 1s 能谱图、不同形式氮的占比图以及解卷积的 C 1s 能谱图

2.5 X-CAC 的 CO₂ 吸附性能

在 0 °C 和 25 °C 条件下,评估了 X-CAC 的 CO₂ 吸附性能,结果如图 6(a)—(b) 所示。由图 6(a)—(b) 可知,X-CAC 在 0 °C 条件下的吸附容量在 2.67~4.48 mmol/g 范围内,显著高于在 25 °C 条件下的吸附容量(1.59~2.61 mmol/g),这是因为 X-CAC 对 CO₂ 吸附伴随着热量的释放,因此低温环境更有利于 CO₂ 吸附。其中,NaHCO₃-CAC 的 CO₂ 吸附能力最强,其在 0 °C 和 25 °C 以及 1 bar 的压力下的 CO₂ 容量可达 4.48 mmol/g 和 2.61 mmol/g,吸附容量显著高于 DT0(1.67 mmol/g)^[42]、石油沥青基活性炭(1.93 mmol/g)^[43]、市售 350 目活性炭(1.2 mmol/g)^[44] 等市售活性炭。在 2 个吸附温度下,NaHCO₃-CAC 的 CO₂ 吸附容量都显著高于 Na₂CO₃-CAC 和 NaOH-CAC,这与 NaHCO₃-CAC 最丰富的窄微孔结构、最高的总氮含量以及最高的

吡啶氮分率一致。与 Na₂CO₃-CAC 相比,NaOH-CAC 具有更高的比表面积、总孔容以及总氮含量,NaOH-CAC 的 CO₂ 吸附容量却略低于 Na₂CO₃-CAC。上述结果表明,对于 CO₂ 吸附,窄微孔的数量在其中起到了决定性的作用。CO₂ 的动力学直径约为 0.33 nm,当微孔孔径处于 0.5~0.7 nm 时,孔隙会形成分子尺度笼状结构,既通过尺寸筛选与限制效应增强 CO₂ 吸附,又借助孔壁碳原子的范德华力叠加,进一步提升对 CO₂ 的吸附能力^[45-46]。在吸附过程中,窄微孔提供了大量强吸附位点,促进 CO₂ 吸附过程的进行^[47]。最终,拥有最多窄微孔的 NaHCO₃-CAC 具有最佳的吸附性能,Na₂CO₃-CAC 次之,NaOH-CAC 最弱。

对 X-CAC 在 25 °C 下的氮气吸附性能进行测试,结果如图 6(c) 所示。由图可知,相较于 NaOH-CAC 和 NaHCO₃-CAC,Na₂CO₃-CAC 对氮气的吸附能力较弱。利用 IAST 软件对 X-CAC 的选择性

进行计算(N₂ 分压 85%, CO₂ 分压 15%), NaOH-CAC、Na₂CO₃-CAC 和 NaHCO₃-CAC 的初始选择性分别为 17.68、32.71 和 22.69(见图 6(d))。气体吸附过程中, CO₂ 优先占据高能量位点后吸附增速放缓, 而高分压的 N₂ 在低能量位点持续累积, 使得两者吸附量比值下降, 同时伴随 CO₂ 与 N₂ 分压比降低, 使选择性在吸附过程逐渐下降。

进一步结合 Clausius-Clapeyron 方程, 计算了 X-CAC 的吸附热(Q_{st}), 结果如图 6(e)所示, Q_{st} 可用于分析 CO₂ 与多孔炭材料之间的相互作用强度和 X-CAC 再生所需能量^[48]。由图 6(e)可知, 3 个样品的 Q_{st} 在 20~28 kJ/mol 范围内, 说明 X-CAC 吸附以物理吸附为主^[49]。吸附初期, CO₂ 的吸附主要发生在强吸附位点上, 相应的吸附热较高; 随着吸

附过程的进行, 强附位点逐渐饱和, CO₂ 吸附发生在弱位点上, 相应的吸附热下降。NaHCO₃-CAC 具有丰富的窄微孔含量, 直径介于 0.5~0.7 nm 的孔含量较高, 易与 CO₂ 分子形成尺寸匹配效应, 与孔壁接触紧密, 吸附力更强, 同时其丰富的含氮和含氧官能团也能强化与 CO₂ 的相互作用强度, 使得 NaHCO₃-CAC 的吸附热较高。

基于 NaHCO₃-CAC 优异的 CO₂ 吸附性能, 通过突破实验进一步评估了 NaHCO₃-CAC 的动态 CO₂ 吸附性能, 结果见图 6(f)。在 25 °C 和 1 bar 下, 使用 CO₂/N₂ 混合气体(体积比为 15 : 85)时, CO₂ 和 N₂ 的突破点分别为 860.5 s/g 和 47.2 s/g, NaHCO₃-CAC 的动态 CO₂ 吸附容量为 0.59 mmol/g, 在实际 CO₂ 捕集中显示出良好的应用潜力。

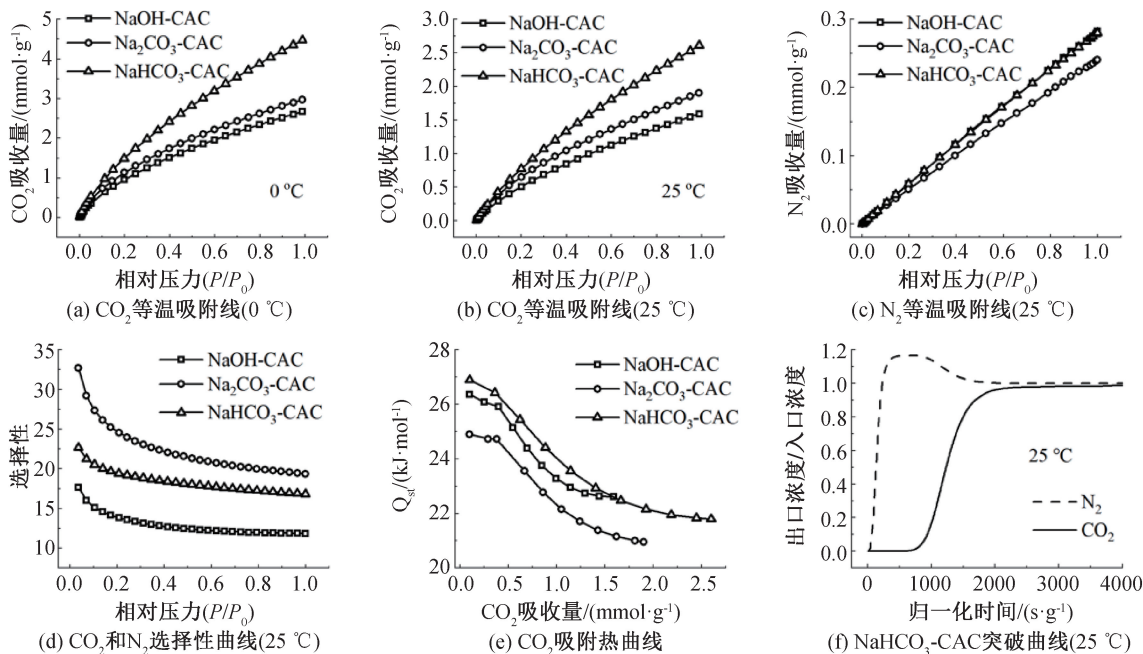


图 6 X-CAC 的 CO₂ 吸附性能图

为确保在实际应用中的循环性能, 对 NaHCO₃-CAC 样品进行了 5 次循环实验, 结果见图 7(a)。从图可知, 经过 5 次 CO₂ 循环吸附测试后样品仍然能保持初始 97% 以上的吸附容量, 表明样品具有较好的 CO₂ 循环吸附性能。NaHCO₃-CAC 样品在循环测试前后的形貌如图 2(c) 和图 7(b) 所示, 从图可知, CO₂ 循环吸附测试并未对 NaHCO₃-CAC 样品的形貌产生明显的影响。NaHCO₃-CAC 样品在循环测试前后的孔隙结构如图 7(c)~(d) 所示, 循环测试后, NaHCO₃-CAC 样品的等温吸脱附曲线仍保持 I 型和 IV 型特征, 比表面积为 1882 m²/g, 与循环前的样品相比, 略有下降, 循环吸附测试前后的样品在微孔与介孔含量上也未发生明显改变。图 7

(e) 的 XPS 能谱图显示: 循环测试后样品的氧含量有所下降, 进而导致样品中碳和氮元素含量的小幅上升, 氧含量的下降, 可能与循环测试过程中温度较高的再生条件下诱发含氧官能团的脱除有关, 不过上述元素的微小变化对 CO₂ 循环吸附性能影响并不显著。循环吸附测试中, NaHCO₃-CAC 样品在形貌和孔结构以及化学组成等方面均表现出较高的稳定性, 这与其优异的 CO₂ 循环吸附性能相符。

为进一步阐明 X-CAC 对 CO₂ 的吸附行为, 采用 Freundlich 模型和双位点 Langmuir 模型对图 6(a) 和图 6(b) 中的 CO₂ 等温线进行拟合分析, 拟合曲线结果见图 8, 相关拟合参数及相关系数(R²)列于表 3。其中, Freundlich 模型可用于描述气体在

吸附热分布不均的吸附剂异质表面上的吸附行为, K_F 和 n 分别为与吸附温度和吸附浓度依赖性相关的参数^[50-51]。双位点 Langmuir 模型假设吸附剂表面存在强、弱吸附位点, 吸附平衡常数 K_1 、 K_2 (体现位点对吸附质的亲和力) 与最大吸附量 q_1 、 q_2 (体现位点吸附容量) 可描述两种吸附位点的吸附情况^[52]。表 3 数据显示, Freundlich 和双位点 Langmuir 吸附模型都能很好地描述 X-CAC 对 CO_2 的吸附行为, 拟合结果与 CO_2 吸附数据有很高的相关性 (Freundlich 模型: $R^2 > 0.9995$; 双位点

Langmuir 模型: $R^2 = 0.9999$)。两种模型拟合结果表明: X-CAC 具有异质吸附表面, 存在强弱吸附位点, 这与 X-CAC 较高的自掺杂氮含量以及多级孔结构结果一致。由 Freundlich 模拟结果可知, X-CAC 对 CO_2 的吸附存在多层吸附。需要指出的是, Langmuir 吸附模型常指向单层吸附行为, 但对于微孔以及窄微孔型吸附材料而言, 即使其吸附行为符合双位点 Langmuir 吸附模型, 也可能发生多层吸附行为, 基于上述分析, 认为 X-CAC 表面 CO_2 以单层和多层混合吸附的复杂方式进行。

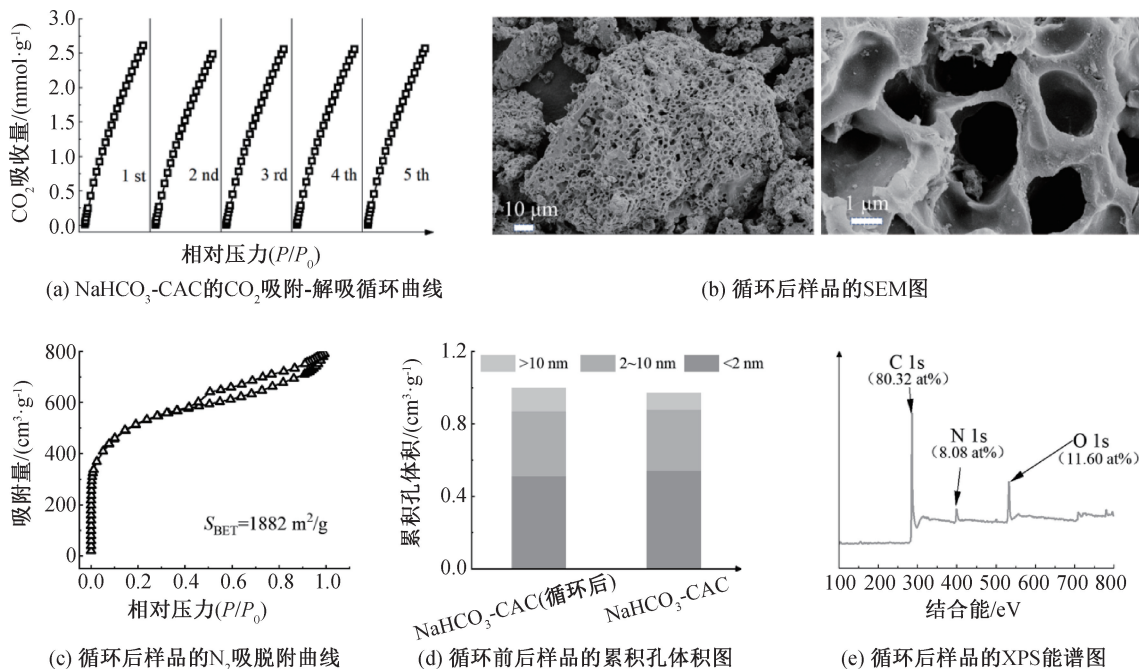


图 7 NaHCO_3 -CAC 的 CO_2 循环吸附曲线以及吸附后样品的 SEM 图、孔隙分析图以及 XPS 能谱图

表 3 X-CAC 的 CO_2 等温吸附模型参数

样品	温度/ $^{\circ}\text{C}$	CO_2 吸附/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Freundlich 模型			双位点 Langmuir 模型				
			n	K_F	R^2	q_1	K_1	q_2	K_2	R^2
NaOH-CAC	0	2.67	1.53	2.72	0.9995	7.19	0.45	0.49	15.1	0.9999
	25	1.59	1.39	1.62	0.9996	5.44	0.34	0.25	9.8	0.9999
Na_2CO_3 -CAC	0	2.98	1.63	3.02	0.9995	7.13	0.51	0.60	18.61	0.9999
	25	1.90	1.47	1.93	0.9996	7.05	0.26	0.44	9.82	0.9999
NaHCO_3 -CAC	0	4.48	1.44	4.55	0.9998	19.24	0.27	1.01	6.13	0.9999
	25	2.61	1.31	2.65	0.9997	11.50	0.25	0.39	7.47	0.9999

3 结论

为探究活化剂对 X-CAC 结构与 CO_2 吸附性能的调控作用, 本文以太湖蓝藻为前驱体, 分别以 NaOH、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 为活化剂, 经 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热化学活化两步热解法制备 X-CAC, 分析活化剂类型对 X-CAC 结构及 CO_2 吸附性能的影响规律, 主要结论如下:

a) 活化剂对 X-CAC 微观结构的调控规律: 3 种碱性钠盐均具备良好的成孔能力, 所制备的 X-CAC 碳骨架以无定形为主, 孔隙以微孔和介孔为主, N_2 等温线均呈现 I 型与 IV 型混合特征。其中, Na_2CO_3 -CAC 比表面积 ($1293\text{ m}^2/\text{g}$) 显著低于 NaOH-CAC ($1711\text{ m}^2/\text{g}$) 和 NaHCO_3 -CAC ($1939\text{ m}^2/\text{g}$); NaHCO_3 -CAC 各区间微孔孔容最大, CO_2 吸附数据显示其窄微孔累积分布优于 NaOH-CAC

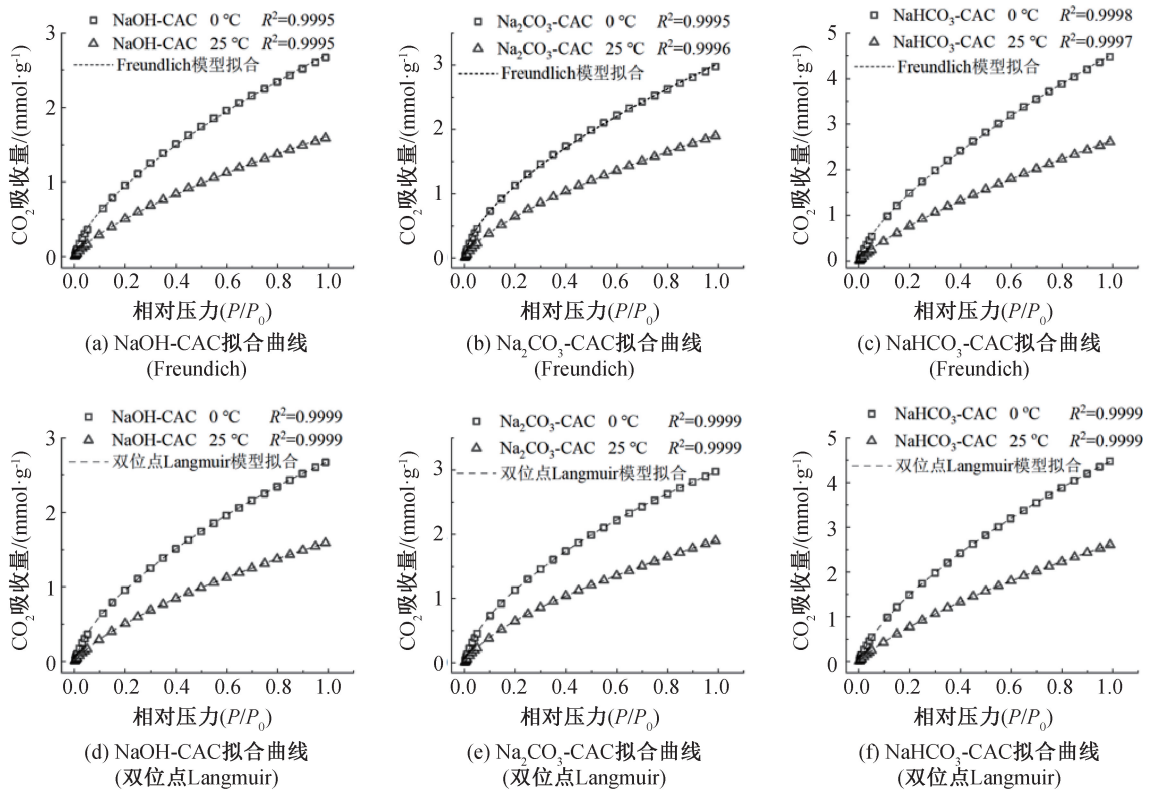


图 8 基于 Freundlich 和双位点 Langmuir 吸附模型的 X-CAC 的 CO₂ 等温吸附拟合曲线图

与 Na₂CO₃-CAC。

b) X-CAC 的表面化学性质: X-CAC 样品均含有丰富的含氮与含氧官能团, NaHCO₃-CAC 的氮含量最高(7.70 at%), 且吡啶氮含量显著高于其他两种样品, 而 NaOH-CAC 与 Na₂CO₃-CAC 则以吡咯氮为主要氮存在形式。

c) X-CAC 的 CO₂ 静态吸附性能: NaHCO₃-CAC 的 CO₂ 吸附能力最优, 在 0 °C 和 25 °C 及 1 bar 压力下, CO₂ 吸附容量分别达 4.48 mmol/g 和 2.61 mmol/g; NaOH-CAC、Na₂CO₃-CAC、NaHCO₃-CAC 的初始 CO₂/N₂ 选择性依次为 17.68、32.71、22.69, 且三者选择性均随吸附过程逐渐下降; 3 个样品的等量吸附热处于 20~28 kJ/mol 范围, 表明 X-CAC 对 CO₂ 的吸附以物理吸附为主。

d) X-CAC 的 CO₂ 动态吸附/循环吸附性能: NaHCO₃-CAC 的 CO₂ 与 N₂ 突破点分别为 860.5 s/g 和 47.2 s/g, 动态 CO₂ 吸附容量为 0.59 mmol/g, 且经 5 次吸附-解吸循环后, 仍能保持初始 97% 以上的吸附容量, 循环后样品的形貌、孔结构以及化学组成等方面均表现出较高的稳定性。

e) X-CAC 的 CO₂ 吸附模型适配性: Freundlich 与双位点 Langmuir 吸附模型均能较好地拟合 X-CAC 的 CO₂ 吸附数据, 证明 X-CAC 具有异质吸附

表面及强弱两类吸附位点, 且 CO₂ 在 X-CAC 表面以单层和多层混合吸附的复杂方式进行。

综上, 活化剂类型对 X-CAC 的多层次结构与 CO₂ 吸附性能具有显著调控作用, 其中 NaHCO₃ 为活化剂制备的蓝藻基活性炭具有更多的微孔和窄微孔数量以及更高的氮含量, CO₂ 吸附性能最优。本文为蓝藻废弃物资源化利用及生物质基吸附材料的结构优化与性能提升提供支撑。

参考文献:

- [1] Ren X M, Li H, Chen J, et al. N-doped porous carbons with exceptionally high CO₂ selectivity for CO₂ capture[J]. Carbon, 2017, 114: 473-481.
- [2] Kong X G, Lin X, Cai Y C, et al. Effects of pore characteristics on CO₂ adsorption performance of coal slime with different metamorphic degrees [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 368: 122094.
- [3] He M Q, Zhao H Q, Jia J Y, et al. Multiscale analysis of adsorption mechanisms on porous carbon: An investigation into the impact of intrinsic defects and pore size[J]. Environmental Research, 2025, 267: 120701.
- [4] 朱凌凯, 兰平, 崔利. 除铅碳材料及其改性方法研究进展[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2021, 45 (2): 191-204.
- [5] Oh S, Lee J E, Kim H, et al. Nitrogen doping of porous carbon-supported CuCl (I) for enhanced CO adsorption [J].

- Carbon, 2025, 238: 120202.
- [6] Wang J Y, Huo T, Zhao Y H, et al. Recent advances in heteroatoms-doped porous carbon electrode materials for supercapacitors: A review [J]. Journal of Energy Storage, 2025, 110: 115216.
- [7] Ma X C, Li L Q, Zeng Z, et al. Experimental and theoretical demonstration of the relative effects of O-doping and N-doping in porous carbons for CO₂ capture[J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 1139-1147.
- [8] Zhang X K, Ma X Q, Yu Z S, et al. Preparation of high-value porous carbon by microwave treatment of chili straw pyrolysis residue[J]. Bioresource Technology, 2022, 360: 127520.
- [9] Bai J L, Huang J M, Yu Q Y, et al. N-doped porous carbon derived from macadamia nut shell for CO₂ adsorption[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 249: 107854.
- [10] Ai J G, Yang S H, Sun Y N, et al. Corn cob cellulose-derived hierarchical porous carbon for high performance supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2021, 484: 229221.
- [11] Hu Y M, Xie K H, Wang H W, et al. Preparation and property of N-doped porous carbon material by one-step pyrolysis of protein-rich algal biomass [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 157: 105221.
- [12] Zhang S J, Lu Z C, Li Y X, et al. N-doped porous carbon network anchoring on hollow wooden carbon fibers for high-performance electrode materials in supercapacitors[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2025, 15: 271-283.
- [13] Song L Y, Cheng H, Liu C Y, et al. Oyster shell facilitates the green production of nitrogen-doped porous biochar from macroalgae: A case study for removing atrazine from water [J]. Biochar, 2024, 6(1): 76.
- [14] Wang H, Wang H, Liu G S, et al. In-situ pyrolysis of Taihu blue algae biomass as appealing porous carbon adsorbent for CO₂ capture: Role of the intrinsic N[J]. Science of the Total Environment, 2021, 771: 145424.
- [15] Mi Y F, Wang W Q, Zhang S, et al. Ultra-high specific surface area activated carbon from Taihu cyanobacteria via KOH activation for enhanced methylene blue adsorption[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 67: 106-116.
- [16] Zhou Y P, Peng H J, Jiang L J, et al. Control of cyanobacterial bloom and purification of bloom-laden water by sequential electro-oxidation and electro-oxidation-coagulation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 462: 132729.
- [17] Xu Y, Yang Z X, Zhang G J, et al. Excellent CO₂ adsorption performance of nitrogen-doped waste biocarbon prepared with different activators[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 264: 121645.
- [18] Gao Y, Yue Q Y, Gao B Y, et al. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review [J]. Science of the Total Environment, 2020, 746: 141094.
- [19] Wu Y, Peng S S, Chen B, et al. *In situ* O and N self-doped fruit waste-derived microporous activated carbon for all-solid-state supercapacitors [J]. Energy & Fuels, 2024, 38(7): 6072-6084.
- [20] Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, et al. Comparative characterization study of microporous carbons by HRTEM image analysis and gas adsorption[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(31): 15032-15036.
- [21] Singh G, Maria Ruban A, Geng X, et al. Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 139045.
- [22] Deng J, Xiong T Y, Xu F, et al. Inspired by bread leavening: One-pot synthesis of hierarchically porous carbon for supercapacitors[J]. Green Chemistry, 2015, 17(7): 4053-4060.
- [23] Kim E, Lim K, Lee T, et al. Mono-dispersed DDR zeolite particles by seeded growth and their CO₂, N₂, and H₂O adsorption properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 876-888.
- [24] Wang Z J, Liu C, Ouyang J, et al. Porous carbon materials derived from rice husk pyrolysis with NaCl/Na₂CO₃ binary molten salt for CO₂ capture[J]. Industrial Crops and Products, 2025, 227: 120808.
- [25] Geng X, Singh G, Sathish C I, et al. Biomass derived nanoarchitectonics of porous carbon with tunable oxygen functionalities and hierarchical structures and their superior performance in CO₂ adsorption and energy storage [J]. Carbon, 2023, 214: 118347.
- [26] Wu Y F, Hsiao Y C, Ou Y J, et al. Synthesis of cigarette filter-derived activated carbon using various activating agents for flexible capacitive supercapacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 54: 105379.
- [27] Singla M K, Gupta J, Safaraliev M, et al. Characterization of an activated carbon electrode made from coconut shell precursor for hydrogen storage applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 61: 1417-1428.
- [28] Demiral H, Güngör C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 124: 103-113.
- [29] Chen X J, Guo Y X, Cui J L, et al. Activated carbon preparation with the addition of coke-making by-product-coke powder: Texture evolution and mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 237: 117812.
- [30] Wang J, Liu T L, Huang Q X, et al. Production and characterization of high quality activated carbon from oily sludge[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 162: 13-19.
- [31] Janković B, Manić N, Dodevski V, et al. Physico-chemical characterization of carbonized apricot kernel shell as precursor for activated carbon preparation in clean technology utilization [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236: 117614.
- [32] Peredo-Mancilla D, Ghimbeu C M, Ho B N, et al. Comparative study of the CH₄/CO₂ adsorption selectivity of activated carbons for biogas upgrading [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(5): 103368.

- [33] Sun G J, Wang W Q, Zhao W T, et al. Upcycling of biomass waste "Taihu Cyanobacteria" to N-self-doped activated carbons for efficient CO₂ adsorption[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2025, 72: 107366.
- [34] Han H S, Noh Y S, Kim Y G, et al. Selective electrochemical CO₂ conversion to multicarbon alcohols on highly efficient N-doped porous carbon-supported Cu catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(1): 71-84.
- [35] Yang W, Zhang Y, Wang J Y, et al. Unprecedented 100% conversion from pyridinic to pyrrolic nitrogen configuration for electrochemically active nitrogen-doped carbon materials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 662: 883-892.
- [36] Teng Y, Zhu J W, Xiao S, et al. Exploring chitosan-loaded activated carbon fiber for the enhanced adsorption of Pb(II)-EDTA complex from electroplating wastewater in batch and continuous processes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121659.
- [37] Xing L A, Yang F, Zhong X, et al. Ultra-microporous cotton fiber-derived activated carbon by a facile one-step chemical activation strategy for efficient CO₂ adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 324: 124470.
- [38] Wu L, Shang Z S, Chen S X, et al. Raw walnut shell modified by non-thermal plasma in ultrafine water mist for adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(39): 21993-22003.
- [39] Kamran U, Rhee K Y, Lee S Y, et al. Solvent-free conversion of cucumber peels to N-doped microporous carbons for efficient CO₂ capture performance[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 369: 133367.
- [40] Park J M, Woo H C, Jhung S H. Effective CO₂ adsorption at low pressure over nitrogen-enriched porous carbons, derived from melamine-loaded polyaniline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128641.
- [41] Yuan X Z, Li S J, Jeon S, et al. Valorization of waste polyethylene terephthalate plastic into N-doped microporous carbon for CO₂ capture through a one-pot synthesis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123010.
- [42] Siemak J, Ulejczyk B, Mikołajczak G, et al. Cold nitrogen plasma: A groundbreaking eco-friendly technique for the surface modification of activated carbon aimed at elevating its carbon dioxide adsorption capacity[J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(15): 6438.
- [43] Rehman A, Park S J. Highlighting the relative effects of surface characteristics and porosity on CO₂ capture by adsorbents templated from melamine-based polyaminals [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 258: 573-581.
- [44] Huang P H, Jhan J W, Cheng Y M, et al. Effects of carbonization parameters of moso-bamboo-based porous charcoal on capturing carbon dioxide[J]. *The Scientific World Journal*, 2014, 2014(1): 937867.
- [45] Zhu T T, Song Z Y, Lin J M, et al. Ion-pore size match effects and high-performance cucurbit [8] uril-carbon-based supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 405: 139827.
- [46] Yan J J, Zhu D Z, Lv Y K, et al. Water-in-salt electrolyte ion-matched N/O codoped porous carbons for high-performance supercapacitors[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(2): 579-582.
- [47] Shi W W, Yu J, Liu H L, et al. Hierarchically nanoporous carbon for CO₂ capture and separation: Roles of morphology, porosity, and surface chemistry [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(9): 7887-7900.
- [48] Miao Z K, Guo Z K, Qiu G F, et al. Synthesis of activated carbon from high-ash coal gasification fine slag and their application to CO₂ capture[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 50: 101585.
- [49] Kamran U, Park S J. Tuning ratios of KOH and NaOH on acetic acid-mediated chitosan-based porous carbons for improving their textural features and CO₂ uptakes[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 40: 101212.
- [50] Boujibar O, Souikni A, Ghamouss F, et al. CO₂ capture using N-containing nanoporous activated carbon obtained from argan fruit shells [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 1995-2002.
- [51] Mittal A, Kaur D, Malviya A, et al. Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 337(2): 345-354.
- [52] Wang J C, Wei Y J, Ma Z F. Modified dual-site Langmuir adsorption equilibrium models from a GCMC molecular simulation[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(4): 1311.

团队介绍

曹志海教授团队主要从事活性炭衍生材料、功能高分子材料、绿色纺织化学品的合成以及应用领域的研究。团队承担了国家自然科学基金项目、国家重点研发计划项目子课题、浙江省重点研发计划项目子课题等国家级、省部级及产学研的科研任务,基于上述项目的研究,以第一作者或通信作者在 *Macromolecules*、*ACS Applied Materials & Interfaces*、*Journal of Material Chemistry*、*Small*、《高等学校化学学报》、《高分子学报》等国内外期刊上公开发表 SCI/EI 收录论文 80 余篇,获发明专利 20 余件。

(责任编辑:张会巍)