

生物质壳聚糖基复合材料在CO₂分离捕获和资源化利用中的应用

冯颖 于汉哲 张宏 李可心 董鑫 张建伟

Application of biomass chitosan-based composites for CO₂ separation and capture and resource utilization

FENG Ying, YU Hanzhe, ZHANG Hong, LI Kexin, DONG Xin, ZHANG Jianwei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230913.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

壳聚糖功能化磁性氧化石墨烯复合材料的制备及对甲基橙的吸附

Synthesis of chitosan functionalized magnetic graphene oxide composite and adsorption on methyl orange

复合材料学报. 2021, 38(4): 1262–1271 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200723.003>

碳化氧化石墨烯/壳聚糖超级电容器电极复合材料的制备及表征

Preparation of carbonized graphene oxide/chitosan composites and their application as electrode composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(3): 661–667 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.004>

壳聚糖-氧化石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料的原位溶液聚合及性能

In-situ solution polymerization and properties of chitosan-graphene oxide/thermoplastic polyurethane composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2726–2734 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200302.002>

功能化壳聚糖改性中空介孔SiO₂

Functionalized chitosan modified hollow mesoporous SiO₂

复合材料学报. 2018, 35(6): 1490–1496 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170630.002>

EDC-NHS交联壳聚糖-聚氧化乙烯-丝素蛋白静电纺丝纳米纤维的制备及生物相容性

Preparation and biocompatibility of EDC-NHS crosslinked chitosan-polyethyleneoxide-silk fibroin electrospun nanofibers

复合材料学报. 2020, 37(11): 2889–2896 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200421.002>

壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的制备与性能

Preparation and performances of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

复合材料学报. 2019, 36(3): 701–707 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180529.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

生物质壳聚糖基复合材料在 CO₂ 分离捕获和资源化利用中的应用

分享本文

冯颖, 于汉哲, 张宏, 李可心, 董鑫*, 张建伟

(沈阳化工大学 机械与动力工程学院, 沈阳 110142)

摘要: 二氧化碳过度排放导致的全球变暖、海平面上升和气候恶化等生态环境问题日益显著, 亟需探寻新型处理技术和生物质材料来缓解这一问题。本文综述了生物质壳聚糖在二氧化碳分离、捕获和资源化利用领域的研究进展; 详细阐述了壳聚糖膜对 CO₂ 的分离机制及提高膜分离性能的方法; 归纳了增强壳聚糖基活性炭对 CO₂ 捕获性能的方法; 对利用壳聚糖基催化剂将 CO₂ 转化为碳酸酯、甲烷和烯烃等增值品的相关研究进行了总结。最后, 对生物质壳聚糖在未来助力“双碳”战略目标实现过程中的发展趋势进行了展望。

关键词: 碳达峰; 碳中和; 生物质; 壳聚糖; 二氧化碳; 分离; 捕获; 资源化利用

中图分类号: X511; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)03-1153-13

Application of biomass chitosan-based composites for CO₂ separation and capture and resource utilization

FENG Ying, YU Hanzhe, ZHANG Hong, LI Kexin, DONG Xin*, ZHANG Jianwei

(College of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: There is an urgent need to explore new treatment technologies and biomass materials to mitigate the growing ecological problems of global warming, sea level rise and climate degradation caused by excessive carbon dioxide emissions. This paper reviews the research progress of biomass chitosan in CO₂ separation, capture and resource utilization; details the mechanism of CO₂ separation by chitosan membranes and methods to improve membrane separation performance; summarizes the methods to enhance the CO₂ capture performance of chitosan-based activated carbon; and summarizes the research on the conversion of CO₂ into value-added products such as carbonate, methane and olefin by chitosan-based catalysts. Finally, the future development trend of biomass chitosan in the process of helping to achieve the "double carbon" strategic goal is presented.

Keywords: carbon peak; carbon neutrality; biomass materials; chitosan; carbon dioxide; separation; capture; resource utilization

汽车尾气、工厂废气和化石燃料燃烧将大量二氧化碳气体排放到空气中, CO₂ 的吸收与释放逐渐失衡, 由此导致的全球变暖、臭氧层消耗等现象进一步引发冰川融化、海平面上升等生态环境问题。2020 年, 我国在第 75 届联合国大会上提

出要自主贡献力度, 力争在 2030 年前使 CO₂ 排放达到峰值, 并在 2060 年前实现碳中和。为助力“双碳”战略目标的实现, 研究者提出了优化能源结构、提高能源利用率及对排放的二氧化碳进行分离、捕获和资源化利用的设想, 其中, 对

收稿日期: 2023-07-05; 修回日期: 2023-08-09; 录用日期: 2023-08-29; 网络首发时间: 2023-09-13 17:11:47

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230913.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (21406142); 辽宁省自然科学基金 (2020-MS-230); 辽宁省教育厅科学研究项目 (LJ2020036); 中央引导地方科技发展专项 (2020JH6/10500051)

National Natural Science Foundation of China (21406142); Natural Science Foundation of Liaoning Province (2020-MS-230); Liaoning Provincial Education Department Scientific Research Project (LJ2020036); Central Guidance for Local Science and Technology Development Special (2020JH6/10500051)

通信作者: 董鑫, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为环境流体多相流传递理论与技术装备 E-mail: dongxin1106@syuct.edu.cn

引用格式: 冯颖, 于汉哲, 张宏, 等. 生物质壳聚糖基复合材料在 CO₂ 分离捕获和资源化利用中的应用 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1153-1165.

FENG Ying, YU Hanzhe, ZHANG Hong, et al. Application of biomass chitosan-based composites for CO₂ separation and capture and resource utilization[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1153-1165(in Chinese).

排放的 CO₂ 进行处理成为研究者们广泛关注的重要课题。近年来,沸石^[1]、金属有机框架^[2]和石墨烯^[3]等材料在二氧化碳捕获方面取得了较大的进展,并且开发能够对二氧化碳进行分离、捕获和资源化利用的多功能天然生物质材料,逐渐成为未来 CO₂ 处理材料的发展趋势。

生物质壳聚糖作为自然界中唯一的天然碱性阳离子多糖,可以通过脱乙酰化反应从虾蟹类、甲壳类昆虫和植物细胞壁中制得,具有储量丰富、可生物降解和无毒无害等优点^[4]。壳聚糖分子链中的 C₂—NH₂ 能够作为 CO₂ 识别位点,且良好的生物相容性使壳聚糖能够通过物理、化学的改性方法制成膜、活性炭和催化剂等不同形态的材料,便于应用在 CO₂ 的分离、捕获和资源化利用等各个领域,在助力“双碳”目标实现方面具有广阔的应用前景。

本文综述了壳聚糖基功能材料在二氧化碳分离、捕获和资源化利用方面的研究进展。深入探讨了壳聚糖膜对 CO₂ 的分离机制并概括了提高壳聚糖膜分离性能的方法;论述了壳聚糖基活性炭、壳聚糖基纳米纤维和壳聚糖基水/气凝胶在 CO₂ 捕获方面的应用,并详细阐述了提高壳聚糖基活性炭吸附性能的方法;对利用壳聚糖基催化剂将 CO₂ 转化为碳酸酯、甲烷和甲醇等化学增值品的研究现状进行了总结。最后,展望了制备集分离、捕获和资源化利用功能于一体的新型材料,是未来生物质壳聚糖在 CO₂ 处理领域的发展趋势。

1 壳聚糖膜在 CO₂ 分离中的应用

将吸附剂制成膜的形态可将混合气体中的 CO₂ 有效“过滤”出来,但醋酸纤维素、聚砜和聚酰亚胺等分离膜存在 CO₂/N₂ 选择性差、渗透率低和无法长期稳定使用等问题^[5]。壳聚糖中的 C₂—NH₂ 作为固定载体,能够通过可逆反应实现 CO₂ 的高效分离,克服了传统分离材料的选择性差、渗透率低等问题。早在 1997 年, Ito 等^[6]便提出可以将壳聚糖 (CTS) 制成膜并用于 CO₂ 分离。基于壳聚糖膜的 CO₂ 分离技术具有操作简单、成本低廉和便于回收等优点,在 CO₂ 处理领域具有广阔的应用前景。近年来,研究者开发了多种壳聚糖基 CO₂ 分离膜,但是不同膜对 CO₂ 的分离效果差距很大。因此本章综述了壳聚糖基分离膜对 CO₂ 的分离机制和提高膜对 CO₂ 分离效果的方法,以求为制备具有良好渗透选择性、热稳定性和力

学性能的壳聚糖基分离膜提供指导。

1.1 分离机制

壳聚糖膜对 CO₂ 的分离机制包括溶解-扩散机制和促进运输机制。在溶解-扩散机制中,部分 CO₂ 在一定压力条件下,通过膜的分子间隙或微孔完成跨膜扩散,最终实现分离。在基于溶解-扩散机制的气体分离过程中,扩散一般通过菲克定律发生,二氧化碳在膜中的渗透性大小可通过渗透系数 (P) 反映^[7]:

$$P = DS \quad (1)$$

式中: D 为扩散系数 (cm²/s); S 为溶解度系数 (cm³(STP)/(cm³·cmHg)); P 为渗透系数 (barrer), 1 barrer=10⁻¹⁰(cm³(STP)·cm/cm²·s·cm Hg)=3.3×10⁻¹⁶ (mol/m·s·Pa)。当分离膜的厚度无法测量时,膜的渗透性可通过渗透率 (P/I) 来描述:

$$P/I = q/A(p_2 - p_1) \quad (2)$$

式中: q 为标准状况下 (STP) 渗透气体的体积流量 (m³/s); A 为膜面积 (m²); p_2 和 p_1 分别为膜进料侧和渗透侧的压强 (Pa); P/I 为渗透率 (GPU), 1 GPU=10⁻⁶cm³(STP)/(cm²·s·cmHg)=3.3×10⁻¹⁰(mol/m²·s·Pa)。

一般来说, CO₂ 在干燥壳聚糖膜中主要以溶解-扩散机制进行传输。如 El-Azzami 等^[8]制备了用于从 CO₂、N₂ 和 H₂ 组成的三元体系中分离 CO₂ 的干燥 CTS 膜, CO₂ 在膜中的渗透性和扩散性随着膜干燥程度的增加而增强,由此证明了溶解-扩散机制是干燥 CTS 膜中 CO₂ 的主要分离机制,但 CO₂/N₂ 选择性仅为 1.23,分离过程存在效率低和选择性差等问题。促进运输机制是指 CO₂ 与 CTS 膜中的载体循环发生可逆反应,最终完成跨膜转运,大大提高了 CTS 膜对 CO₂ 的选择性和分离效率。如 Ren 等^[9]制备了能够自修复的 CTS/二醛淀粉聚乙烯醇水凝胶膜, CO₂ 与膜中的载体(胺)发生选择/可逆性反应形成复合物,最终实现将 CO₂ 从混合气体中有效分离的目的,膜的 CO₂/N₂ 选择性可达 19.8。因此,载体的种类和数量是影响壳聚糖膜 CO₂ 分离性能的主要因素。Zhang 等^[10]发现,膜中水分的存在能够促进 CO₂ 与载体胺之间的可逆反应,进而加快膜对 CO₂ 的分离速率。促进运输机制中起作用的载体可以分为移动载体和固定载体两种,移动载体可以自由移动并可通过与 CO₂ 反应形成复合物,最终到达膜的解吸面实现 CO₂ 的高效分离,但移动载体容易与除 CO₂ 外

的其他物质反应而被降解^[11]。固定载体与 CO₂ 通过可逆反应形成复合物, 复合物进一步通过可逆反应实现 CO₂ 在相邻载体之间的不断“跳跃”, 直至到达膜的解吸面完成分离。如 Danckwerts 等^[12]发现, 壳聚糖分子链中的伯胺基团 (—NH₂) 可以作为固定载体对 CO₂ 进行传输, 其与 CO₂ 反应形成两性离子 (RNH₂⁺COO⁻) 后经过进一步脱质子化形成氨基甲酸酯, 氨基甲酸酯的不稳定性导致其与水反应形成 HCO₃⁻, CO₂ 最终以 R—NHCOO⁻和 HCO₃⁻的形态穿过分离膜。

1.2 增强壳聚糖膜分离性能的方法

1.2.1 通过共混改性提高膜的胺含量

理想的 CO₂ 分离膜应该具备高 CO₂ 渗透性和高 CO₂ 选择性。但纯 CTS 膜的 CO₂ 渗透率仅为 12.5 GPU, CO₂/N₂ 选择性约为 54, 较差的 CO₂ 分离性能使其无法实现工业化应用^[13]。基于促进运输机制, 通过将壳聚糖与含胺聚合物共混来增加 CTS 膜的载体数量是增强膜分离性能的有效手段。在 CO₂ 分离过程中, 小分子胺和大分子胺分别作为移动、固定载体参与 CO₂ 转运, 如 Prasad 等^[13]将含小分子胺的四乙烯五胺 (TEPA) 与壳聚糖共混, 制备了具有优异 CO₂ 分离性能的共混膜, 该膜的 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性分别比纯 CTS 膜提高了 2 倍和 1.5 倍。Prasad 等^[14]将含大分子胺的聚丙烯基胺 (PAA) 与壳聚糖共混, 制备了性能优异的共混膜, 其 CO₂ 渗透率是纯 CTS 膜的 3 倍。基于绿色无毒和可持续发展的背景, 研究者尝试将天然聚合物与壳聚糖共混制备分离膜。Prasad 等^[15]将作为天然蛋白质的丝素蛋白 (SF) 与壳聚糖共混, 制备了性能优异的 CO₂ 分离膜。带负电荷的 SF 与带正电荷的 CTS 形成聚电解质复合物, 且 CTS 质子化的氨基与丝素蛋白的羧基形成大量氢键, 由此实现了引入载体胺的同时增强共混膜稳定性的目的, 避免了共混膜在后续使用过程中的溶解问题^[16]。SF/CTS 共混膜的高 CO₂ 渗透率 (140 GPU) 和高 CO₂/N₂ 选择性 (103) 证明将氨基酸与壳聚糖共混可以得到性能良好的 CO₂ 分离膜^[15]。受此启发, El-Azzami 等^[17]将 CTS 与精氨酸共混制备分离膜并将其用于 CO₂/N₂ 分离, 发现 CTS/精氨酸共混膜的 CO₂/N₂ 选择性是纯 CTS 膜的 9.5 倍。另外, Shen 等^[18]发现羧甲基壳聚糖 (CMC) 具有优异的亲水性, 在水和载体胺的共同作用下, CO₂ 能够以 HCO₃⁻的形式快速穿过膜, 使 CMC 膜的分离性能大大增强。

因此大量研究者先对壳聚糖进行羧甲基化处理, 再将其与其他聚合物共混制备分离膜并用于 CO₂ 分离。如 Li 等^[11]利用 CMC 和聚酰胺制备了共混膜, 该膜具有优异的亲水性和大量的载体胺, 其对 CO₂ 的渗透性高达 1 278 GPU, 且在二氧化碳和氮气共存的二元体系中, 对 CO₂ 的选择性可达 89。增加壳聚糖基分离膜的载体数量可以显著增强其分离性能, 但引入过量的载体胺可能会形成聚集体并附着在膜表面, 阻碍气体的传输最终减弱 CO₂ 的分离效果 (图 1), 在后续研究中探寻合适的载体胺数量是制备高性能分离膜的关键步骤。

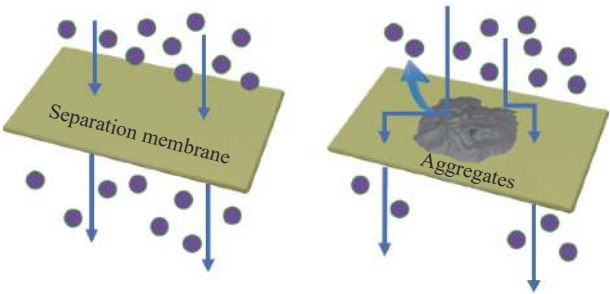


图 1 聚集体对 CO₂ 传输的阻碍作用

Fig. 1 Obstruction of CO₂ transport by aggregates

1.2.2 通过搭载填料增强分离性能

以 CTS 或 CMC 膜为基质材料, 在基质上搭载功能填料制备混合基质膜 (MMM), 是提高膜 CO₂ 渗透性和选择性的另一种有效方法。功能填料与聚合物基质的良好相容性是混合基质膜高效分离 CO₂ 的前提, 若填料与聚合物基质不能良好相容则会使聚合物链与填料表面分离, 最终导致膜对 CO₂ 的选择性降低。在过去的几十年中, 研究者已经利用碳纳米管 (CNT)、沸石、水滑石、金属有机框架、共价有机框架和石墨烯纳米片等功能填料制备了力学性能优异且能够实现 CO₂ 有效分离的混合基质膜。Borgohain 等^[19]制备了 CMC/CNT 混合基质膜, 利用 CMC 包覆 CNT 既改善了 CNT 分散性差的缺点, 又提高了混合基质膜的 CO₂ 分离性能。Katere 等^[20]将 L-赖氨酸 (Lys) 偶联的氧化石墨烯 (GO) 作为纳米填料嵌入 CTS 膜中制备了 Lys-CTS-GO 混合基质膜, 发现膜的 CO₂ 分离性能随填料含量的增加先增强后减弱, 这可能是填料负载量过高发生聚集导致有效面积减小, 阻碍了 CO₂ 的传输。少数功能填料还能够作为载体直接参与 CO₂ 的运输, 如 Borgohain 等^[21]将聚

酰胺-胺树状聚合物 (PAMAM) 和水滑石 (HT) 负载到羧甲基壳聚糖基质膜上, 制备了具有优异热稳定性且对 CO₂ 渗透率为 123 GPU 的混合基质膜, 水滑石在膜中充当载体, CO₂ 以 HCO₃⁻ 的形式在水滑石之间“跳跃”最终实现分离。其他应用壳聚糖及其衍生物与填料制备混合基质膜的相关研究如表 1 所示^[22-26]。

当哌嗪 (PZ) 的负载率为 20wt% 时能够显著增强膜的 CO₂ 分离效率, 但当负载率超过 20wt% 时会发生 PZ 团聚, 这会阻碍 CO₂ 与胺载体的反应进而降低分离效率; 超支化聚乙烯亚胺接枝氧化石墨烯 (HPEI-GO) 的加入增强膜的稳定性, 且提供了新的 CO₂ 运输通道, 通过增强促进运输和溶解扩散机制的作用效果, 实现了 CO₂ 的高效、快

速分离; 离子液体 (IL) 的加入使膜的结构更加紧凑, 导致膜对 CO₂ 的选择性增强, 另外 IL 的加入还使膜的含水量在分离过程中始终保持恒定, 增强了促进运输机制的作用效果; 石墨烯纳米粒子 (GNP) 的加入可以有效控制膜的膨胀效应, 使膜的孔径减小, 最终导致膜对 CO₂ 的选择性增强; 水滑石 (HT) 的羟基和 CMC 的酰胺基团之间形成氢键, 使膜的力学性能增强, 且 HT 中含有的 CO₃²⁻ 使 CO₂ 能够通过可逆反应在膜中快速转移进而实现分离; 由表 1 可知, 将合适的填料嵌入壳聚糖及其衍生物基质膜中, 可以显著增强分离膜的 CO₂ 渗透率和选择性。壳聚糖基分离膜的填料负载率是影响 CO₂ 分离效果的关键因素, 适量的填料负载率才能使膜具备优异的分

表 1 利用壳聚糖 (CTS)/羧甲基壳聚糖 (CMC) 与填料制备混合基质膜

Membrane	Packing loading rate	Penetration rate of CO ₂	CO ₂ /N ₂ selectivity	Separation condition	Literature
CMC/PZ	PZ, 20%	89 GPU	103	80℃, 120 kPa	[22]
CTS/GO/PVAm	HPEI-GO, 2% and 3%	36 GPU (2%)	107 (3%)	CO ₂ : N ₂ =10: 90	[23]
CTS/ZIF-8/IL	ZIF-8, 10%	(5 413±191) Barrer	11.5	50℃, 200 kPa	[24]
CTS/SF/GNP	GNP, 0.5%	159 GPU	93	90℃, 200 kPa	[25]
CMC/HT	HT, 1%	70 GPU	13	90℃, 200 kPa	[26]

Notes: PZ—Piperazine; PVAm—Polyvinylamine; HPEI-GO—Hyperbranched polyethyleneimine grafted graphene oxide; ZIF-8—Zinc(2-methylimidazole); IL—Ionic liquid; GNP—Graphene nanoparticles; HT—Hydrotalcite; SF—Silk fibroin.

2 壳聚糖基材料在 CO₂ 捕获中的应用

二氧化碳的过度排放导致温室效应日益严重, 亟需探寻价格低廉、可循环再生和吸附能力强的材料来缓解这一问题。沸石、硅胶和金属有机框架等传统 CO₂ 吸附剂存在不可降解、易造成二次污染等问题, 壳聚糖因作为自然界中唯一的天然碱性阳离子多糖且分子链中含有—NH₂ 官能团, 在 CO₂ 捕获方面具有更广阔的应用前景。Malini 等^[27] 认为, 壳聚糖作为碱性多糖能够通过酸碱反应高效吸附作为路易斯酸的 CO₂ 气体。因此近年来, 研究者开发了大量壳聚糖基吸附剂并将其用于烟道气和汽车尾气中 CO₂ 的捕获。壳聚糖因具有良好的生物相容性、分子链中含有 C₂—NH₂、C₃—OH 和 C₆—OH 等基团易通过不同的改性方法制成活性炭、微球、凝胶和纳米纤维等不同形态的 CO₂ 吸附剂, 其中, 壳聚糖基活性炭的高内比表面积、高孔隙率、高热稳定性和高吸附能力等优点使其成为近几十年中应用最广泛的 CO₂ 吸附剂之一。本章介绍了壳聚糖基活性炭、壳聚糖微球和壳聚糖基纳米纤维等不同 CTS 基吸附剂在

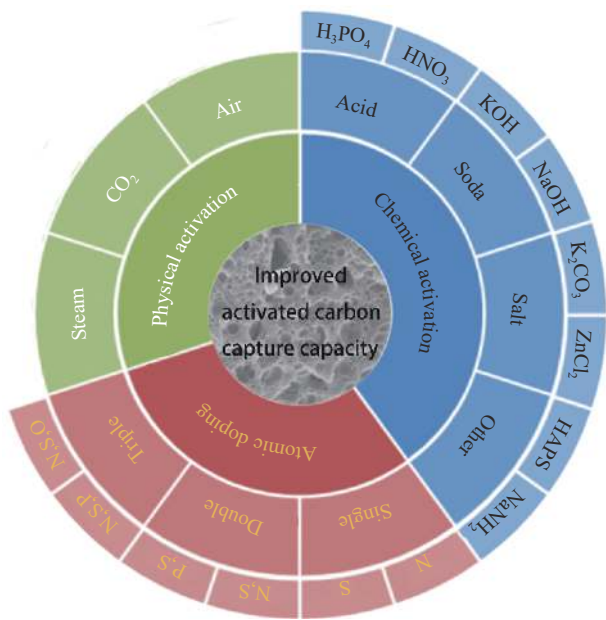
CO₂ 捕获中的应用, 并总结了提高壳聚糖基活性炭对 CO₂ 吸附性能的措施。

2.1 壳聚糖基活性炭

常见的壳聚糖炭化方法可分为水热炭化 (HTC) 和直接炭化两种。通过炭化制得的活性炭具有高内比表面积和高孔隙率等优点, Miyajima 等^[28] 发现, 2 g 壳聚糖基活性炭就具有相当于一个足球场的表面积 (4 190 m²)。壳聚糖基活性炭的 CO₂ 吸附性能主要受孔隙率、孔径和吸附位点数的影响, 如 Nazir 等^[29] 制备了具有大量微孔 (孔径 *d* < 1 nm) 的壳聚糖基活性炭, 其对 CO₂ 的最大吸附量可达到 236.8 mg/g, 研究发现, 活性炭的吸附性能随孔隙率增大而增强, 且孔径越小吸附性能越优异。在炭化过程中通过活化和原子掺杂 (N、S、P 等) 等方法对活性炭进行处理使其具备最佳多孔结构, 是确保壳聚糖基活性炭具有最大 CO₂ 吸附能力的前提, 详细的处理方法如图 2 所示。

2.1.1 通过活化的方法增强活性炭吸附性能

活化是指通过改变活化剂的类型或浓度, 进而调整活性炭的比表面积、孔隙率和孔径, 最终



HAPS—Hydroquinonesulfonic acid potassium salt

图2 增强活性炭对 CO₂ 捕获性能的方法

Fig. 2 Methods to enhance the CO₂ capture performance by activated carbon

实现壳聚糖基活性炭吸附性能的增强。由图2可知，活化技术包括物理活化和化学活化，通过物理活化的方法，利用蒸汽和空气等活化剂能够增强活性炭的吸附性能，但提升效果不明显且工艺的经济性较差。通过化学活化的方法，利用较低的活化温度和较短的活化时间就可以得到孔径小、孔隙率高、高孔容和比表面积大的活性炭。因此大量研究围绕化学活化展开，如 Kamran 等^[30]在氮气氛围下，用 KOH 和 NaOH 做活化剂，分别研究了两者与壳聚糖的不同比例对活性炭吸附性能的影响，发现 CTS/KOH 为 1 : 3 和 CTS/NaOH 为 1 : 2 时，所得活性炭具有 1.386 cm³/g 的高孔容和 4 168 m²/g 的高内比表面积，其对 CO₂ 的吸附量在 273 K 和 100 kPa 的条件下，可分别达到 368 mg/g 和 325 mg/g，且活性炭具有良好的重复再生性能。研究者认为，在 KOH 活化过程中可能存在以下反应^[31]：

$$6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 \quad (3)$$

根据上述反应可知，KOH 主要通过 3 种途径增加壳聚糖基活性炭的孔隙率、孔容：(1) 通过与壳聚糖基体中的碳发生氧化还原反应改变 CTS 的结构进而形成微孔；(2) 活化反应产生的气体使基体膨胀产生微孔；(3) 钾盐反应生成的金属钾单质嵌入碳材料中使基体膨胀形成微孔。Li 等^[32]在利用 KOH 作为活化剂的基础上，研究了活化过程中

氮气的流速对活性炭吸附性能的影响，研究发现，氮气流速为 450 mL/min 时所制得的活性炭吸附性能最好，且能够实现在低压 (15 kPa) 情况下对 CO₂ 的有效吸附 (1.86 mmol/g)。通过碱性活化剂对壳聚糖基体进行处理能够得到吸附性能良好的活性炭，但 KOH 和 NaOH 具有强腐蚀性，制备的活性炭需要利用酸性溶液和去离子水进行多次洗涤后才具备良好的稳定性并进一步用于 CO₂ 捕获。因此研究者尝试使用 K₂CO₃、柠檬酸钾和醋酸钾等比较温和的盐类活化剂处理活性炭，以求制备孔隙率高、吸附性能优异且无需后处理的壳聚糖基活性炭。Li 等^[33]研究对比了 KOH 与醋酸钾、K₂CO₃ 和 KHCO₃ 等钾盐对活性炭的活化效果，发现醋酸钾是能够代替 KOH 的绿色高效活化剂，且醋酸钾活化后的活性炭在 100 kPa 和 273 K 的条件下对 CO₂ 的最大吸附量可达 5.64 mmol/g。Singh 等^[34]利用柠檬酸钾代替 KOH 做活化剂，并用碳酸铈纳米颗粒对活性炭进一步修饰，得到了具有高比表面积 (2 278 m²/g) 和对 CO₂ 吸附量达 22 mmol/g (0℃、3 MPa) 的壳聚糖基活性炭。利用盐类作为活化剂制备的活性炭具有产率高、孔径小、微孔数目多和热稳定性强等特点，且其吸附性能也远高于通过碱性活化剂制备的活性炭，在以后的研究中，探寻更多具有优异活化效果的盐类活化剂和开发更多绿色无毒的新型活化剂是制备理想活性炭的必要手段。

2.1.2 通过原子掺杂增强活性炭的吸附性能

在活性炭中引入碱性位点是提高其吸附性能的有效途径，目前研究者主要通过原子掺杂的方法在活性炭中引入碱性位点。原子掺杂是指在炭化过程中，将含 N、S、P 等原子的物质与作为碳前体的壳聚糖混合，进而将活性基团引入活性炭。基于皮尔逊软硬酸碱理论，研究者认为将路易斯碱引入活性炭有利于对作为路易斯酸的 CO₂ 进行高效吸附，因此大量研究通过不同方法将杂原子掺杂到活性炭中，以求增强壳聚糖基活性炭的吸附性能。如 Yang 等^[35]利用 CTS 和 NaNH₂ 制备了 N 掺杂的多孔活性炭，将两者以 1 : 1 的比例混合并分别在 400℃、600℃、700℃ 和 800℃ 的温度下进行炭化，发现吡咯 N 和吡啶 N 的相对含量随炭化温度升高而降低，石墨 N 的相对含量随炭化温度升高而增大 (图3)。但活性炭的 CO₂ 吸附性能主要受吡啶 N 的影响^[36]，因此选择合理的方法制

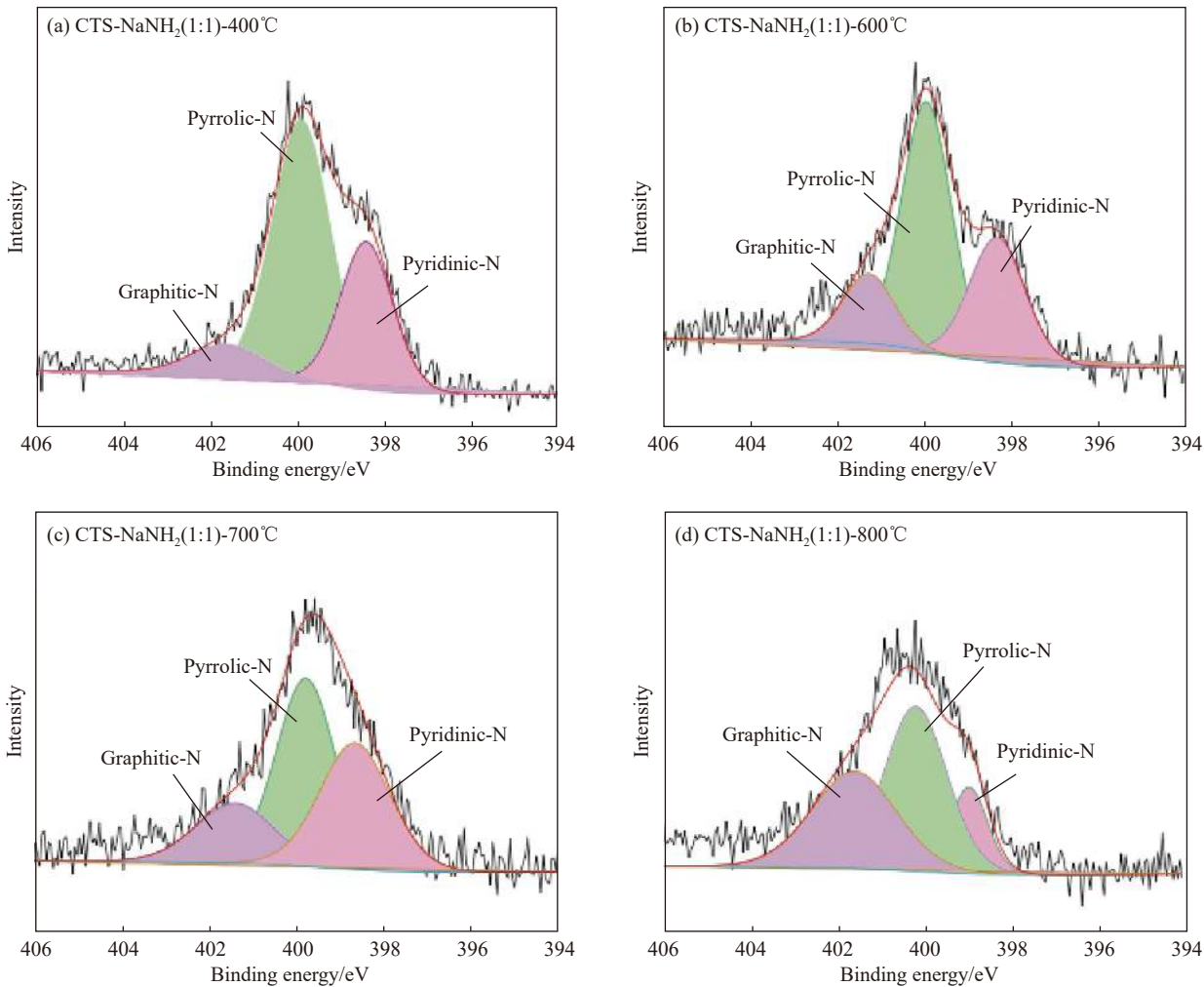


图 3 不同炭化温度下 CTS-NaNH₂ 活性炭的 N 元素含量^[35]

Fig. 3 Elemental N content of CTS-NaNH₂ activated carbon at different carbonization temperatures^[35]

备高吡啶 N 含量的活性炭是实现 CO₂ 高效捕获的关键。更多关于通过原子掺杂的方法提高壳聚糖基活性炭吸附性能的详细研究如表 2 所示^[35, 37-42]。

由表可知，原子掺杂可以改善壳聚糖基活性炭的吸附性能、重复利用性。吸附性能增强是由于掺入的原子增强了壳聚糖基活性炭的碱性性质，这会促进其通过酸碱反应吸附 CO₂ 气体；但过量的或不合适的掺杂剂会破坏活性炭的多级微孔结构导致吸附性能降低。与原子掺杂的方法相比，优异的多孔结构更能决定活性炭的高 CO₂ 吸附能力。如 Sevilla 等^[43] 发现，N 掺杂的方法在较宽的压力范围内不会影响活性炭的吸附性能；Babarao 等^[44] 指出，原子掺杂的方法主要增强活性炭在低压下的吸附能力，因此原子掺杂应在不破坏活性炭微孔结构的前提下进行以增强活性炭的吸附性能，即应在确保最佳活化效果的前提下进行原子掺杂。由于活化决定了活性炭微孔结构的好坏，

对吸附性能起决定作用，因此合适的活化剂是制备性能优异活性炭的前提，未来应探寻更多类似于 NaNH₂ 和对苯二酚磷酸钾盐 (HAPS) 等既可以做活化剂又可以做杂原子来源的绿色无毒物质，在保证活性炭具有优异微孔结构的同时引入路易斯碱进而使活性炭达到更大的 CO₂ 吸附能力。

2.2 其他壳聚糖基吸附剂

壳聚糖具有良好的生物相容性、可生物降解性，因此可以通过物理改性的方法将其制成凝胶、微球和纳米纤维等不同形态的壳聚糖基吸附剂，并利用其分子链中的活性基团 (—NH₂、—OH) 通过化学改性引入多种用于 CO₂ 捕获的吸附位点。Thote 等^[45] 以壳聚糖为模板制备了 N 掺杂的介孔氧化铝，氧化铝表面的碱性吸附位点与壳聚糖含有的 N 原子促进了对 CO₂ 的吸附，该吸附剂的吸附量是商业介孔氧化铝的 4 倍。Islam 等^[46] 制备了壳聚糖-漂白土复合材料并利用响应曲面法中的

表 2 通过原子掺杂的方法制备壳聚糖基活性炭

Table 2 Preparation of chitosan-based activated carbon by atomic doping method

Carbon Source	Source of heteroatoms	Activator	Adsorption performance	Reusability	Literature
CTS	CTS provides N atoms	K ₂ CO ₃	100 kPa, 25℃, adsorption capacity was 3.86 mmol/g	Adsorption capacity unchanged after five cycles	[37]
CTS	TMP and CTS provide N atoms	KOH	0℃, 100 kPa, the maximum CO ₂ adsorption capacity was 4.74 mmol/g	After ten cycles, the adsorption capacity decreased by 8%	[38]
CTS	HMT and CTS provide N atoms	ZnCl ₂	Adsorption capacity was smaller than undoped activated carbon	-	[39]
CTS	NaNH ₂ and CTS provide N atoms	NaNH ₂	0℃, 100 kPa, the adsorption amount of CO ₂ was 6.33 mmol/g	After three cycles, the adsorption effect remains almost constant	[35]
CTS, SL	CTS and SL provide N and S atoms, respectively	KOH	0℃, 100 kPa, the adsorption amount of CO ₂ was 215.2 mg/g	After three cycles, the adsorption capacity has decreased by 20%	[40]
CTS	CTS and HAPS provide N and S atoms, respectively	HAPS	25℃, 100 kPa, the adsorption amount of CO ₂ was 2.4 mmol/g	-	[41]
CTS	CTS provides the N atoms and phytic acid provides the P atoms	NaNO ₃	100 kPa, the adsorption amount of CO ₂ was 3.02 mmol/g	After twenty cycles, the adsorption capacity remains unchanged	[42]

Notes: TMP—2, 4, 6-triaminopyrimidine; HMT—Hexamethylenetetramine; SL—Sodium liginosulfonate.

中心复合设计 (CCD) 对吸附条件进行优化，研究了不同因素对吸附效果的影响 (图 4)，由图可知，温度与 CO₂ 浓度之间及温度与投加量之间没有明显的交互作用，对吸附量的影响效果不显著；投

加量与 CO₂ 浓度之间具有显著的交互作用，当 CO₂ 浓度大于 18% 时，吸附量随投加量的增大而减小。更多不同 CTS 吸附剂捕获 CO₂ 的相关研究如表 3 所示 [47-50]。

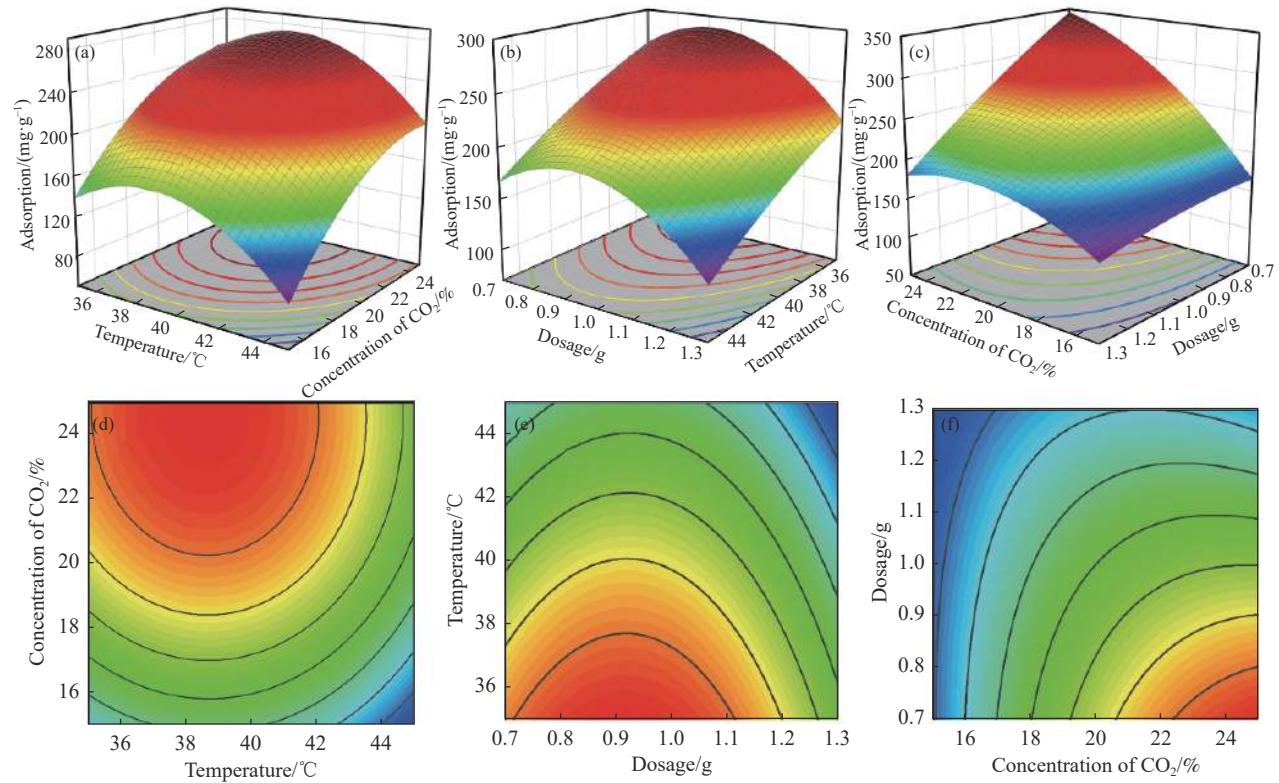
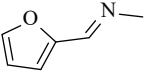
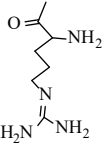
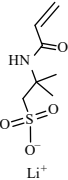
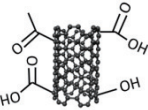


图 4 利用响应曲面法分析不同因素对壳聚糖-漂白土 CO₂ 去除率的影响：((a), (d)) 温度和 CO₂ 浓度对吸附量的影响；((b), (e)) 温度和 CTS 用量对吸附量的影响；((c), (f)) CTS 用量和 CO₂ 浓度对吸附量的影响 [46]

Fig. 4 Effect of different factors on CO₂ removal from chitosan-bleached soil using response surface methodology: ((a), (d)) Effect of temperature and CO₂ concentration on adsorption capacity; ((b), (e)) Effect of temperature and CTS dosage on adsorption capacity; ((c), (f)) Effect of CTS dosage and CO₂ concentration on adsorption capacity [46]

表 3 改性壳聚糖基吸附剂用于 CO₂ 捕获
Table 3 Modified chitosan-based sorbents for CO₂ capture

Adsorbent	Modification method	Modification advantages	Introduction of substances	Adsorption performance	Literature
Furfuryl-imine-CTS fibers	Imine formation	The introduction of imine groups produced a highly nucleophilic active surface		20℃, 61 kPa, the adsorption amount was 0.978 mmol/g	[47]
Chitosan based aerogel	Graft	Carboxyl, amino, imine, amide and other groups are introduced		35℃, the adsorption amount was 5.48 mmol/g	[48]
CTS/LS hydrogel	Cross-link	The introduction of Li ⁺ and basic group, enhances the acid-base effect and electrostatic effect		100 kPa, 25℃, the maximum adsorption amount was 67.9 mg/g	[49]
CTS/MWCNTs	Graft	Increase the surface area of CTS and introduce hydroxyl and carboxyl groups		25℃, 100 kPa, the maximum adsorption amount was 1.92 cm ³ /g	[50]

Notes: MWCNTs—Multi-walled carbon nanotubes; LS—Lithium sulfonate.

通过物理改性的方法可以将壳聚糖制成微球、凝胶和纤维等形态，增大壳聚糖吸附材料的比表面积；通过接枝、交联和亚胺化等化学改性方法，在增大壳聚糖比表面积的同时还能够引入氨基、羟基、酰胺和亚胺等活性基团，进而增强壳聚糖吸附剂与 CO₂ 之间的酸碱作用、静电作用和氢键作用，实现对 CO₂ 的高效吸附。

3 壳聚糖基材料在 CO₂ 资源化利用中的应用

利用活性炭、凝胶等壳聚糖基吸附剂捕获二氧化碳可以有效减少空气中的 CO₂ 含量，但捕获后的 CO₂ 并没有被消除而是被封存在吸附材料中，因此利用 CO₂ 生产有用的增值品可能是更好的 CO₂ 处理方式。近年来研究者以大气中的 CO₂ 为碳源，通过基于 CTS 的电催化、氧化/非氧化还原反应和生物酶催化等方法合成了碳酸酯、甲烷、碳酸钙、甲醇和烯烃等增值品，在 CO₂ 的资源化利用领域取得了重大进展。

3.1 利用壳聚糖将 CO₂ 转化为碳酸酯

碳酸酯是一种绿色无毒和具有高附加值的有机物，被广泛用于电池、燃料添加剂和聚碳酸酯制备等领域。碳酸酯主要包括直链状和环状两大类型，链状和环状碳酸酯分别包括 2 种和 4 种典型结构 (图 5)。

以 CO₂ 为原料制备碳酸酯是减少大气中 CO₂

含量、实现可持续发展的重要途径。如 Tamboli 等 [51] 制备了壳聚糖/离子液体催化剂体系，并在高压反应器 (7.5 MPa) 中将 CO₂ 和甲醇催化合成为链状的碳酸二甲酯 (DMC)，研究发现 DMC 的产量与压力和温度成正比。另外，环状碳酸酯的制备也备受研究者青睐，常见的环状碳酸酯合成方法如图 6 所示 [52]。

由图可知，传统的环状碳酸酯制备工艺涉及剧烈毒气 (光气) 的使用，因此以 CO₂ 为原料，将其与环氧化物、烯烃和二氧化戊衍生物混合后进行环加成反应是更符合环境友好、可持续发展理念的环状碳酸酯制备工艺。如 Xiao 等 [53] 用 CTS 负载 ZnCl₂ 制备催化剂，并将其与助催化剂 1-丁基-

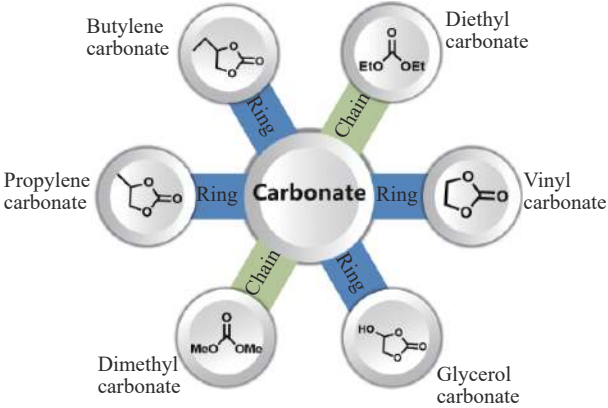
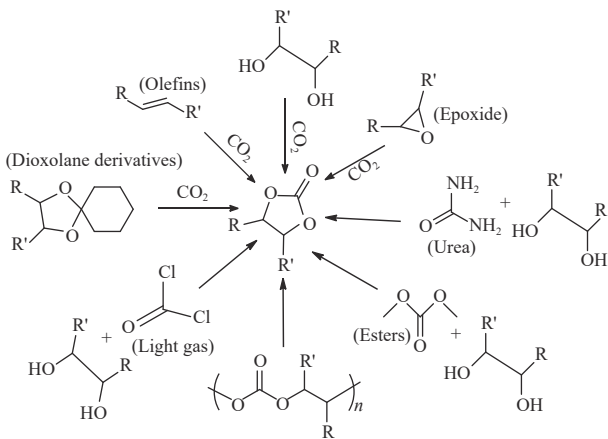


图 5 碳酸酯的分类

Fig. 5 Classification of carbonate esters



R and R' are alkyl, such as methyl, ethyl, phenyl, etc

图 6 常见的环状碳酸酯合成方法^[52]

Fig. 6 Common methods for synthesizing cyclic carbonates^[52]

3-甲基咪唑卤化物 (BMImX) 结合, 在 110℃、1.5 MPa 的条件下成功将 CO₂ 与环氧丙烷转化为碳酸丙烯酯。为避免有毒离子液体 (BMImX) 的使用, Zhao 等^[54] 将不同的季铵盐共价键合到 CTS 上制备了不依赖 BMImX 就能够将环氧丙烷和 CO₂ 转化为碳酸丙烯酯的催化剂, 该催化剂具有较高的产率和选择性, 且催化活性在重复使用 5 次后无明显损失, 但催化过程需要在 160℃、4 MPa 的苛刻条件下进行。Besse 等^[52] 对 CTS 进行季铵化改性的同时引入羧基并将其与 KI 结合制备了新型催化剂, 发现羧基能够促进环氧化物与 CO₂ 向碳酸酯的转化, 且该催化剂在 80℃、0.7 MPa 的条件下具有高的碳酸酯产率。Kumar 等^[55] 利用离子络合作用制备了壳聚糖/内消旋 (4-磺酸基苯基) 卟啉催化剂, 其能够在碱性助催化剂四丁基碘化铵 (n-Bu₄NI) 的协同催化作用下将环氧丙烷和 CO₂ 转化为环状碳酸酯 (75℃、1 MPa 下)。Kumar 等^[56] 制备了 CTS/氧化石墨烯纳米催化剂, 在 n-Bu₄NI 的协同作用下, 该催化剂可以在 0.46 MPa 的较低压力下将 CO₂ 和环氧乙烷转化为环状碳酸酯, 但环加成反应需要进行 6 h 才能得到较高的碳酸酯产率。为进一步提高合成效率, Borjian 等^[57] 利用酞菁 (Pc)、CTS 和铜制备了 CuPc@CTS 新型催化剂, 其在四丁基溴化铵 (TABA) 的协同催化下能够达到 95% 的环状碳酸酯产率, 且反应只需要在 80℃、101 kPa 的温和条件下进行 4 h, 但铜的存在会造成金属离子浸出的现象, 导致重金属污染的环境问题。上述文献中的催化剂大多数都需要在高温、高压的苛刻条件下才能实现环状碳酸酯的高产率制备, 能够在相对温和的条件下合成碳

酸酯的催化剂通常会涉及有毒离子液体、助催化剂使用和重金属污染等问题。Wu 等^[58] 发现, 类似于表氯醇的小分子环氧化物在 101 kPa 的低 CO₂ 压力下可以很容易的转化为环状碳酸酯, 但类似于叔丁基缩水甘油醚的极性环氧化物则需要高达 3.04 MPa 的 CO₂ 压力才能够正常进行环加成反应。因此探寻更多非极性的小分子无毒原料和制备高催化活性且能够在温和条件下获得高碳酸酯产率和 CO₂ 转换率的催化剂, 是未来减少大气中 CO₂ 含量和实现绿色可持续发展的必要途径。

3.2 利用壳聚糖将 CO₂ 转化为其他化学增值品

除碳酸酯外, 甲醇、甲烷和烯烃等物质也是具有较高使用价值的化学增值品, 以 CO₂ 为原料制备除碳酸酯外的其他化学增值品也是实现绿色可持续发展战略目标的有效手段。Valentini 等^[59] 利用柠檬酸铈与 CTS 之间的聚酯化反应制备了纳米催化剂, 该催化剂能够将 CO₂ 转化为 CH₄, 且催化过程中具有良好的稳定性和抗结焦性。Seelajaroen 等^[60] 分别用聚中性红和 CTS 修饰电解池的正负极, 该系统在阳极将废水中有机污染物降解的同时还能够在阴极将 CO₂ 转化为甲烷, 具有良好的应用前景。更多关于利用 CO₂ 制备不同化学增值品的研究如表 4 所示^[61-66]。

利用壳聚糖基催化剂将二氧化碳转化为烯烃、甲醇、甲烷和碳酸钙等化学增值品具有良好的应用前景, 所得产物可被广泛用于汽车燃料、天然气和润滑油添加剂等领域, 且催化剂具有良好的可重复使用性。但部分催化剂还是需要高温、高压等比较苛刻的反应条件, 因此制备能够在温和条件下高效催化 CO₂ 转化为各种化学增值品的催化剂, 是未来实现 CO₂ 高效资源化利用的前提。

4 结语与展望

二氧化碳的排放与吸收严重失衡, 导致臭氧层破坏、全球变暖和海平面上升等生态环境问题日益严重, 为改善这一问题, 研究者尝试用沸石、金属有机框架和生物质壳聚糖等材料处理排放的 CO₂, 其中, 壳聚糖因具有 CO₂ 识别位点, 且能够被制成膜、活性炭和催化剂等不同形态的功能材料, 而在 CO₂ 分离、捕获和资源化利用领域具有更广阔的应用前景。在 CO₂ 分离领域, 通过共混改性和搭载填料的方法制备壳聚糖基分离膜, 可以显著增强膜的 CO₂ 渗透性, 且在多气体组分的复杂环境下也能实现对 CO₂ 的高选择性分离, 但如何在膜中引入最佳载体量是目前的研究难点。

表 4 利用 CO₂ 制备其他化学增值品
Table 4 Preparation of other chemical value-added products using CO₂

Catalyst	Raw materials	Reaction condition	Product	Production efficiency	Reusability	Literature
CTS/KOH/ Enzymes K-doped Fe/CTS complexes	Bicarbonate, CaCl ₂ , CO ₂	pH 8, 35℃	CaCO ₃	152 mg of CaCO ₃ per gram of CO ₂	No change after 7 repetitions	[61]
	CO ₂ , H ₂	330℃, 1.5 MPa	Olefins	CO ₂ conversion rate was 41% and olefin yield was 20.4%	–	[62]
CTS/CA/SiO ₂	CaCl ₂ , CO ₂	pH 7.6, 25℃	CaCO ₃	230 mg CaCO ₃ were gotten after 10 min	Can be reused up to 30 times	[63]
CTS/PEG	Ethanol, CO ₂ , H ₂	6 MPa, 170℃	Methanol	Resulting methanol concentration was 472 mmol/L	Can be recycled up to 3 times	[64]
C/A/PEC	CaCl ₂ , CO ₂	pH 8.2, pH 9.5	CaCO ₃	1 g of catalyst can catalyze the synthesis of 253 mg of CaCO ₃	No change after 10 repetitions	[65]
Cu/TiO ₂ /CTS	H ₂ O, CO ₂	Xenon lamp irradiation	Methane	Yield of methane was 5.34 μmol/g	–	[66]

Notes: CA—Carbonic anhydrase; PEG—Polyethyleneglycol; C/A/PEC—Chitosan-alginate polyelectrolyte complex.

在利用壳聚糖基活性炭捕获 CO₂ 方面，活化处理是活性炭制备过程中必不可少的步骤，且其在提高活性炭捕获性能方面的作用效果比原子掺杂更显著。利用壳聚糖基催化剂可以将二氧化碳转化为碳酸酯、甲烷、甲醇和烯烃等化学增值品，是更符合可持续发展理念的二氧化碳处理手段。综合国内外利用壳聚糖处理 CO₂ 的研究进展，未来可以从以下几个方面考虑：(1) 基于促进运输机制，在壳聚糖膜中引入载体和填料可以显著增强膜的分离性能，未来应通过合理的实验确定不同载体与 CO₂ 的反应摩尔比，进而确保壳聚糖膜的最适载体负载率，使其具备最佳 CO₂ 分离性能；(2) 在保证壳聚糖基活性炭最佳活化效果的前提下，选择可以同时作为活化剂和原子掺杂剂的无毒材料，确保活性炭具备最佳微孔结构的同时，提高活性炭的碱性位点数量，是未来使活性炭具备更大 CO₂ 吸附能力的有效手段；(3) 制备集分离、捕获和资源化利用功能于一体的壳聚糖基 CO₂ 处理材料，是未来生物质壳聚糖助力“碳达峰”、“碳中和”快速实现的发展趋势。

参考文献：

[1] NAGASE T, MIYAKAWA M, NISHIOKA M, et al. Microwave-assisted green synthesis of mesoporous zeolite adsorbents for direct air capture of CO₂[J]. *Chemistry Letters*, 2022, 51(3): 296-299.

[2] YU S, LI S, HUANG S, et al. Covalently bonded zeolitic imidazolate frameworks and polymers with enhanced compatibility in thin film nanocomposite membranes for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 155-164.

[3] CHABAN V V, ANDREEVA N A. Extensively amino-func-

tionalized graphene captures carbon dioxide[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(42): 25801-25815.

[4] 汤琦龙, 傅晶依, 窦信, 等. 改性壳聚糖磁性纳米材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1017-1025

TANG Qilong, FU Jingyi, DOU Xin, et al. Research progress of modified chitosan magnetic nanomaterials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1017-1025(in Chinese)

[5] RANGNEKAR N, MITTAL N, ELYASSI B, et al. Zeolite membranes-A review and comparison with MOFs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(20): 7128-7154.

[6] ITO A, SATO M, ANMA T. Permeability of CO₂ through chitosan membrane swollen by water vapor in feed gas[J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997, 248(1): 85-94.

[7] WEINKAUF D H, KIM H D, PAUL D R. Gas transport properties of liquid crystalline poly (p-phenyleneterephthalamide)[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(2): 788-796.

[8] EL-AZZAMI L A, GRULKE E A. Dual mode model for mixed gas permeation of CO₂, H₂, and N₂ through a dry chitosan membrane[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, 45(18): 2620-2631.

[9] REN J, XUAN H, GE L. Double network self-healing chitosan/dialdehyde starch-polyvinyl alcohol film for gas separation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 213-219.

[10] ZHANG H, TIAN H, ZHANG J, et al. Facilitated transport membranes with an amino acid salt for highly efficient CO₂ separation[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 78: 85-93.

[11] LI N, WANG Z, WANG J. Water-swollen carboxymethyl chitosan (CMC)/polyamide (PA) membranes with octopus-branched nanostructures for CO₂ capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 642: 119946.

[12] DANCKWERTS P V. The reaction of CO₂ with ethanol-

- amines[J]. *Chemical Engineering Science*, 1979, 34(4): 443-446.
- [13] PRASAD B, MANDAL B. CO₂ separation performance by chitosan/tetraethylenepentamine/poly(ether sulfone) composite membrane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(34): 45206.
- [14] PRASAD B, MANDAL B. Preparation and characterization of CO₂-selective facilitated transport membrane composed of chitosan and poly (allylamine) blend for CO₂/N₂ separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 66: 419-429.
- [15] PRASAD B, MANDAL B. Moisture responsive and CO₂ selective biopolymer membrane containing silk fibroin as a green carrier for facilitated transport of CO₂[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 550: 416-426.
- [16] DE MORAES M A, NOGUEIRA G M, WESKA R F, et al. Preparation and characterization of insoluble silk fibroin/chitosan blend films[J]. *Polymers*, 2010, 2(4): 719-727.
- [17] EL-AZZAMI L A, GRULKE E A. Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen: Facilitated transport in arginine salt-chitosan membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 328(1-2): 15-22.
- [18] SHEN J N, YU C C, ZENG G N, et al. Preparation of a facilitated transport membrane composed of carboxymethyl chitosan and polyethylenimine for CO₂/N₂ separation[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(2): 3621-3638.
- [19] BORGOHAIN R, JAIN N, PRASAD B, et al. Carboxymethyl chitosan/carbon nanotubes mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 143: 104331.
- [20] KATARE A, SHARMA S, MANDAL B. Effects of L-lysine-conjugated-graphene oxide as a nanofiller on the CO₂ separation performance of mixed matrix chitosan membrane[J]. *Indian Chemical Engineer*, 2023, 65(2): 168-179.
- [21] BORGOHAIN R, MANDAL B. Thermally stable and moisture responsive carboxymethyl chitosan/dendrimer/hydrotalcite membrane for CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 608: 118214.
- [22] BORGOHAIN R, PRASAD B, MANDAL B. Synthesis and characterization of water-soluble chitosan membrane blended with a mobile carrier for CO₂ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 222: 177-187.
- [23] SHEN Y, WANG H, LIU J, et al. Enhanced performance of a novel polyvinyl amine/chitosan/graphene oxide mixed matrix membrane for CO₂ capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(8): 1819-1829.
- [24] CASADO-COTERILLO C, FERNÁNDEZ-BARQUÍN A, ZORNOZA B, et al. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(124): 102350-102361.
- [25] PRASAD B, MANDAL B. Graphene-incorporated biopolymeric mixed-matrix membrane for enhanced CO₂ separation by regulating the support pore filling[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2018, 10(33): 27810-27820.
- [26] BORGOHAIN R, MANDAL B. High-speed CO₂ transport channel containing carboxymethyl chitosan/hydrotalcite membrane for CO₂ separation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(21): 48715.
- [27] MALINI K, SASI M, MEGHANATH R, et al. Effect of barium activation on chitosan derived carbon: Enhancement of CO₂ adsorption capacity[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2023, 103(18): 7042-7054.
- [28] MIYAJIMA N, TAKIZAWA K, SAKANE H. Surface characterization of chitosan and cellulose-derived porous carbons with K₂CO₃ activation and its application to water and ethene adsorption[J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(6): 1689-1695.
- [29] NAZIR G, REHMAN A, PARK S J. Valorization of shrimp shell biowaste for environmental remediation: Efficient contender for CO₂ adsorption and separation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 299: 113661.
- [30] 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.
- [31] OTOWA T, NOJIMA Y, MIYAZAKI T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification[J]. *Carbon*, 1997, 35(9): 1315-1319.
- [32] LI D, ZHOU J, ZHANG Z, et al. Improving low-pressure CO₂ capture performance of N-doped active carbons by adjusting flow rate of protective gas during alkali activation[J]. *Carbon*, 2017, 114: 496-503.
- [33] LI J, BAO A, CHEN J, et al. A green route to CO₂ adsorption on biomass chitosan derived nitrogen-doped micropore-dominated carbon nanosheets by different activators[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 107021.
- [34] SINGH G, TIBURCIUS S, RUBAN S M, et al. Pure and strontium carbonate nanoparticles functionalized microporous carbons with high specific surface areas derived from chitosan for CO₂ adsorption[J]. *Emergent Materials*, 2019, 2: 337-349.
- [35] YANG C, ZHAO T, PAN H, et al. Facile preparation of N-

- doped porous carbon from chitosan and NaNH_2 for CO_2 adsorption and conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134347.
- [36] SEVILLA M, VALLE-VIGÓN P, FUERTES A B. N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO_2 capture[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(14): 2781-2787.
- [37] FAN X, ZHANG L, ZHANG G, et al. Chitosan derived nitrogen-doped microporous carbons for high performance CO_2 capture[J]. *Carbon*, 2013, 61: 423-430.
- [38] YANG Q, TENG D, QU J, et al. Solvent-free synthesis of N-doped porous carbons from chitosan for an efficient CO_2 capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(35): 13023-13030.
- [39] MALINI K, SELVAKUMAR D, KUMAR N S. Nitrogen doped activated carbon derived from chitosan/hexamethylenetetramine: Structural and CO_2 adsorption properties[J]. *Journal of Porous Materials*, 2022, 29(5): 1539-1550.
- [40] SHAO L, WANG L, WANG J, et al. N-doped highly microporous carbon derived from the self-assembled lignin/chitosan composites beads for selective CO_2 capture and efficient p-nitrophenol adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 313: 123440.
- [41] SHI J, CUI H, XU J, et al. Synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbons with chemical blowing method for CO_2 adsorption[J]. *Fuel*, 2021, 305: 121505.
- [42] XIAO J, WANG Y, ZHANG T C, et al. Phytic acid-induced self-assembled chitosan gel-derived N, P-co-doped porous carbon for high-performance CO_2 capture and supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 517: 230727.
- [43] SEVILLA M, PARRA J B, FUERTES A B. Assessment of the role of micropore size and N-doping in CO_2 capture by porous carbons[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(13): 6360-6368.
- [44] BABARAO R, DAI S, JIANG D. Nitrogen-doped mesoporous carbon for carbon capture-A molecular simulation study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(12): 7106-7110.
- [45] THOTE J A, CHATTI R V, IYER K S, et al. N-doped mesoporous alumina for adsorption of carbon dioxide[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(11): 1979-1984.
- [46] ISLAM M A, TAN Y L, ISLAM M A, et al. Chitosan-bleaching earth clay composite as an efficient adsorbent for carbon dioxide adsorption: Process optimization[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 554: 9-15.
- [47] MARIN L, DRAGOI B, OLARU N, et al. Nanoporous furfurylimine-chitosan fibers as a new pathway towards eco-materials for CO_2 adsorption[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 120: 109214.
- [48] HSAN N, DUTTA P K, KUMAR S, et al. Arginine containing chitosan-graphene oxide aerogels for highly efficient carbon capture and fixation[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2022, 59: 101958.
- [49] LIU Z, MA R, DU W, et al. Radiation-initiated high strength chitosan/lithium sulfonate double network hydrogel/aerogel with porosity and stability for efficient CO_2 capture[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(33): 20486-20497.
- [50] HSAN N, DUTTA P K, KUMAR S, et al. Capture and chemical fixation of carbon dioxide by chitosan grafted multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2020, 41: 101237.
- [51] TAMBOLI A H, CHAUGULE A A, KIM H. Highly selective and multifunctional chitosan/ionic liquids catalyst for conversion of CO_2 and methanol to dimethyl carbonates at mild reaction conditions[J]. *Fuel*, 2016, 166: 495-501.
- [52] BESSE V, ILLY N, DAVID G, et al. A chitosan derivative containing both carboxylic acid and quaternary ammonium moieties for the synthesis of cyclic carbonates[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(16): 2167-2173.
- [53] XIAO L F, LI F W, XIA C G. An easily recoverable and efficient natural biopolymer-supported zinc chloride catalyst system for the chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonate[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 279(1-2): 125-129.
- [54] ZHAO Y, TIAN J S, QI X H, et al. Quaternary ammonium salt-functionalized chitosan: An easily recyclable catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 271(1-2): 284-289.
- [55] KUMAR S E, SILVA J A, WANI M Y, et al. Carbon dioxide capture and conversion by an environmentally friendly chitosan based meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 175: 575-583.
- [56] KUMAR S, WANI M Y, KOH J, et al. Carbon dioxide adsorption and cycloaddition reaction of epoxides using chitosan-graphene oxide nanocomposite as a catalyst[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 69: 77-84.
- [57] BORJIAN BOROUJENI M, LAEINI M S, NAZERI M T, et al. A novel and green in situ strategy for the synthesis of metallophthalocyanines on chitosan and investigation their catalytic activity in the CO_2 fixation[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149: 2089-2097.
- [58] WU Y, ZUO S, ZHAO Y, et al. Biomass-derived metal-organic hybrids for CO_2 transformation under ambient conditions[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(9): 2846-2851.
- [59] VALENTINI A, CARRENO N L V, PROBST L F D, et al. Ni: CeO_2 nanocomposite catalysts prepared by polymeric

- precursor method[J]. [Applied Catalysis A: General](#), 2006, 310: 174-182.
- [60] SEELAJAROEN H, SPIESS S, HABERBAUER M, et al. Enhanced methane producing microbial electrolysis cells for wastewater treatment using poly (neutral red) and chitosan modified electrodes[J]. [Sustainable Energy & Fuels](#), 2020, 4(8): 4238-4248.
- [61] SHARMA A, BHATTACHARYA A, SHRIVASTAVA A. Biomimetic CO₂ sequestration using purified carbonic anhydrase from indigenous bacterial strains immobilized on biopolymeric materials[J]. [Enzyme and Microbial Technology](#), 2011, 48(4-5): 416-426.
- [62] CHEN B Y, DOBELE G, PLAVNIECE A, et al. Catalytic hydrogenation of CO₂ to light olefins by using K-doped FeC_x catalysts derived from the Fe-chitosan complex[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2023, 48(11): 4276-4286.
- [63] WOO K M, LEE I, HONG S G, et al. Crosslinked chitosan coating on magnetic mesoporous silica with pre-adsorbed carbonic anhydrase for carbon dioxide conversion[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2015, 276: 232-239.
- [64] KOTHANDARAMAN J, HELDEBRANT D J. Towards environmentally benign capture and conversion: Heterogeneous metal catalyzed CO₂ hydrogenation in CO₂ capture solvents[J]. [Green Chemistry](#), 2020, 22(3): 828-834.
- [65] OVIYA M, SUKUMARAN V, GIRI S S. Immobilization and characterization of carbonic anhydrase purified from *E. coli* MO1 and its influence on CO₂ sequestration[J]. [World Journal of Microbiology and Biotechnology](#), 2013, 29: 1813-1820.
- [66] SHE H, ZHAO Z, BAI W, et al. Enhanced performance of photocatalytic CO₂ reduction via synergistic effect between chitosan and Cu : TiO₂[J]. [Materials Research Bulletin](#), 2020, 124: 110758.