

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.06.007

壳聚糖基氮掺杂活性炭的制备及其性能

王虹^{1,2}, 冯银豹^{1,2}, 刘硕^{1,2}, 陈子尚^{1,2}, 李建新^{1,2}

(1. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为了制备高氮含量的氮掺杂活性炭(N-AC), 以壳聚糖为原料、KOH 为活化剂, 采用碱活化法原位制备氮掺杂活性炭。通过比表面积分析(BET)、X-射线衍射仪(XRD)和 X-射线光电子能谱(XPS)表征氮掺杂活性炭的结构及组分, 并分析氮掺杂活性炭的电化学性能, 研究碱炭比及炭化温度对氮掺杂活性炭物理性能和电化学性能的影响。结果表明: 氮掺杂活性炭的石墨化程度随碱炭比的增加而降低, 随炭化温度的增加而增加; 氮掺杂活性炭的比表面积随着碱炭比的增加而增加, 随炭化温度增加先增大后减小, 而含氮质量分数随之减小; 氮掺杂活性炭的最佳制备条件为碱炭比 0.5:1, 炭化温度 700 °C, 此时氮掺杂活性炭 N-AC-0.5-700 的比表面积为 798 m²/g, 总氮质量分数为 3.52%, 并含有较高比例的无序碳含量, 其电极具有最佳的电化学活性、最小的电子传输阻力及最佳的氧还原性能, 相比普通椰壳活性炭电极的电化学及氧还原性能均有较大提升。

关键词: 壳聚糖; 氮掺杂活性炭; 碱炭比; 炭化温度; 电化学性能

中图分类号: TQ424.1 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2024)06-0044-07

Preparation and properties of chitosan-based nitrogen-doped activated carbon

WANG Hong^{1,2}, FENG Yinbao^{1,2}, LIU Shuo^{1,2}, CHEN Zishang^{1,2}, LI Jianxin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To prepare nitrogen doped activated carbon (N-AC) with a high nitrogen content, nitrogen-doped activated carbon was prepared in situ by alkali activation method using chitosan as raw material and KOH as an activator. The structure and components of the nitrogen-doped activated carbon were tested by Brunauer-Emmett-Teller analysis (BET), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS). The electrochemical performance of N-AC was analyzed, and the effects of alkali-to-carbon ratio and carbonization temperature on the physical properties and electrochemical properties of N-AC were investigated. The experimental results show that the degree of graphitization of N-AC decreases with an increase in the alkaline carbon ratio, while it increases with an increase in the carbonisation temperature; the specific surface area of N-AC increases with the increase of the alkali-to-carbon ratio, initially increasing and then decreasing with the increase of carbonization temperature, while the nitrogen content mass fraction decreases accordingly. The optimal preparation conditions for N-AC are an alkali-to-carbon ratio of 0.5:1 and a carbonization temperature of 700 °C. Under these conditions, the N-AC-0.5-700 exhibits a specific surface area of 798 m²/g, a total nitrogen content of 3.52%, and a higher proportion of amorphous carbon. The electrode exhibits the most favourable electrochemical activity, minimal electron transfer resistance and optimal oxygen reduction performance when compared with a conventional coconut shell activated carbon electrode, thereby demonstrating considerable enhancements in electrochemical and oxygen reduction performance.

Key words: chitosan; nitrogen doped activated carbon; alkali to carbon ratio; carbonization temperature; electrochemical property

收稿日期: 2023-05-12

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划) 资助项目(2020YFA0211000)

第一作者: 王虹(1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为催化膜材料。E-mail: waho7808@163.com

通信作者: 李建新(1966—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为膜材料制备。E-mail: jxli0288@aliyun.com

活性炭由于具有较大的比表面积、较高的孔体积及便于修饰的表面官能团,得到了大量的应用^[1-2]。研究^[3]发现,活性炭石墨层边缘经过杂原子取代处理后会引入较多活性位点,这可以在很大程度上增强其电催化性能。近年来,杂原子掺杂炭材料由于具有优异的电化学性能及电催化性能而得到了广泛的研究^[4-5]。这是因为其中原位氮原子掺杂被认为最具有研究前景^[6-10]。氮原子与碳原子具有相近的半径,更容易取代碳原子而形成C—N键,并且氮原子的高电负性会吸附毗邻碳原子的电子,在很大程度上提高炭材料的电催化性能^[6-7]。

壳聚糖(2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖)是高氮含量的生物聚合物,是一种来源于甲壳动物细胞、昆虫外骨骼和真菌细胞壁中的生物多糖^[8]。由于壳聚糖富含碳氮元素并具有特殊的酸碱性质,因此以壳聚糖为前驱体可以制备富含氮元素的炭材料,并且得到了广泛研究^[9-10]。研究表明^[11],具有高氮含量的壳聚糖在高温条件下可以将不同的氮,如石墨氮、吡啶氮引入碳骨架中形成氮掺杂活性炭。氮掺杂活性炭作为非金属催化剂,即使在酸性条件下也能表现出较高的电催化活性^[12-13]和高耐久性^[14]。其中氮掺杂活性炭中的吡啶氮作为氧还原反应(ORR)的活性位点,可以提高碳材料的催化性能^[15],石墨氮可以增加电子的转移速率^[16-17]。因此氮掺杂活性炭的研究具有较大意义。

本文利用壳聚糖为前驱体,并通过KOH碱活化法制备碳骨架中同时富含吡啶氮、石墨氮、吡咯氮多组分氮结构的生物基氮掺杂活性炭,同时研究炭化温度及碱炭比对其物理性能及电化学性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

材料:壳聚糖,圣嘉德生物科技有限公司;椰壳活性炭,净川环保科技有限公司;氢氧化钾(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、浓盐酸,天津光复科技有限公司;FTO导电玻璃,洛阳古洛玻璃有限公司;Nafion(质量分数5%)溶液,郑州阿尔法化工有限公司。

仪器:Hitachi S4800型透射电镜仪(SEM),日本Hitachi公司;Chi760e型电化学工作站,上海辰华科技有限公司;K-alpha型X-射线光电子能谱(XPS)、D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司;Autosorb-iQ04400201型全自动气体吸附分析仪,美国康塔仪器公司;STA449F型热重分析仪(TG-DTG),德国耐驰有限公司。

1.2 氮掺杂活性炭制备

本文以脱乙酰度为95%的壳聚糖为原料,通过碱活化法制备壳聚糖基氮掺杂活性炭,其制备工艺流程如图1所示。

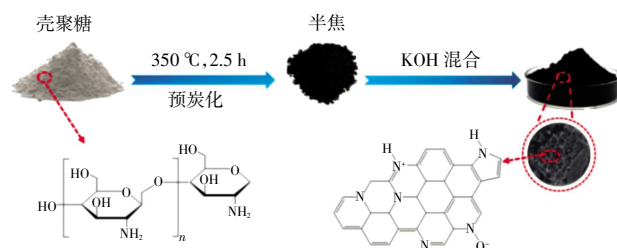


图1 氮掺杂活性炭制备流程

Fig.1 Flow chart of nitrogen doped activated carbon

具体操作步骤如下:

(1) 首先取一定质量的壳聚糖置于石英坩埚中,并在管式炉中进行预炭化。升温程序为5 °C/s升温至350 °C,并保温150 min,炭化完成后将炭化物进行研磨,并用200目筛网进行筛分,得到半焦。

(2) 将KOH研磨成粉末,首先将KOH与半焦分别按照质量比0.5:1、1:1、1.5:1及2:1质量比进行混合并于700 °C炭化,之后将KOH与半焦按照质量比0.5:1的质量比例进行混合,并于600、700、800和900 °C下进行炭化。升温程序为:5 °C/s升温至炭化温度并保温120 min,自然降温。

(3) 将炭化得到的氮掺杂活性炭置于烧杯中,并用1 mol/L HCl溶液冲洗,再用去离子水洗涤数次直至pH值为中性,之后在120 °C烘箱中干燥6 h。最终得到氮掺杂活性炭并将其进行命名为N-AC-X-Y,其中X代表碱炭比,Y代表炭化温度。

1.3 结构表征

(1) 热重分析:热重分析是指在程序控温的条件下,得到被测样品质量与温度的关系。壳聚糖的热重测试条件为:在氮气(纯度为99.999%)环境下(20 mL/min),温度范围设定在25~1 000 °C,加热速率为10 °C/min。

(2) 形貌表征:活性炭的孔结构通过场发射扫描电镜(SEM)进行测试。将活性炭样品通过导电胶固定在样品台上,对样品进行喷金处理后进行观测。

(3) 比表面积分析:氮掺杂活性炭的比表面积及孔径通过全自动气体吸附分析仪(BET)进行分析。在测量之前,将氮掺杂活性炭样品在100 °C脱气至少6 h达到10⁻⁴ kPa的压力,使用N₂作为吸脱附气体。

(4) 氮掺杂活性炭的氨基团含量及其种类测定:氮掺杂活性炭的氨基团含量及其种类通过X-射线光电子能谱测试(XPS)进行表征。通过玛瑙研钵将活性

炭研磨成粉末,将粉末样品通过导电胶固定在样品台上,随后对样品进行 XPS 测试。

(5) 晶型结构分析:氮掺杂活性炭的结晶状况使用 X 射线衍射仪(XRD)进行,测试范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速率 $10^{\circ}/\text{min}$ 。

1.4 电化学性能表征

工作电极制备:取 2 mg 氮掺杂活性炭粉末分散到含有 490 μL 乙醇、490 μL 超纯水和 20 μL Nafion (质量分数 5%) 的混合溶液中,然后超声分散 1 h,得到均匀分散的溶液。取一定溶液均匀地滴在 FTO 导电玻璃上,并于室温干燥。测试时以 FTO 导电玻璃为工作电极,铂片电极为对电极, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极为参比电极。电解质溶液为 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液。

(1) 循环伏安测试(CV):循环伏安测试是一种常用的电化学分析方法,通过 CV 曲线形状及峰位可以得到电极的电化学性能等参数。本实验样品的电压测试范围为 $-0.4\sim 0.4\text{ V}$,扫速为 10 mV/s 。

(2) 电化学阻抗谱测试(EIS):电化学阻抗测试是通过给电极施加一个频率不同的小振幅交流电势波来测量交流电势与电流的比值随正弦波比值的变化的情况,可以通过该比值的变化来研究电极上离子扩散、化学反应动力学等参数。本实验样品的电化学阻抗谱在开路电压下进行测试,频率范围为 $0.1\sim 10^6\text{ Hz}$ 。

(3) 线性伏安测试(LSV):为研究氮掺杂活性炭的氧还原性能(ORR),对其进行了线性伏安法测试。线性伏安测试可以通过测量电极的电流响应研究电极的电化学反应过程,特别是通过测量电流响应随电极电势的变化过程,可以获得电极的极化曲线图(LSV 曲线图)。本实验样品的电压测试范围为 $-0.4\sim 0.5\text{ V}$,LSV 测试开始之前及测试过程中始终对电解质溶液持续通入 O_2 ,流速为 200 mL/min 。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖热重分析

本文选用商业脱乙酰度为 95%壳聚糖制备的氮掺杂活性炭进行实验,并对壳聚糖进行了热重分析,如图 2 所示。

由图 2 可知,从室温加热到 100°C 的过程中,壳聚糖失去了部分质量,主要是由于吸附水的蒸发;随后升温至 280°C 的过程中,样品质量损失较小;继续升温,样品质量损失率增加;当温度升高至 350°C 时,壳聚糖质量损失率约 60%;随着温度的继续升高,壳聚糖质量变化越来越缓慢;在 1000°C 时,壳聚糖残碳量为 24.59%。

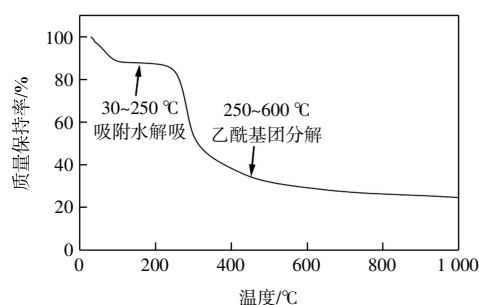


图 2 壳聚糖 TG 分析

Fig.2 TG analysis of chitosan

2.2 氮掺杂活性炭形貌表征

为了研究碱炭比及炭化温度对氮掺杂活性炭形貌结构的影响,对不同碱炭比及炭化温度制备的氮掺杂活性炭进行了 SEM 分析,如图 3 和图 4 所示。

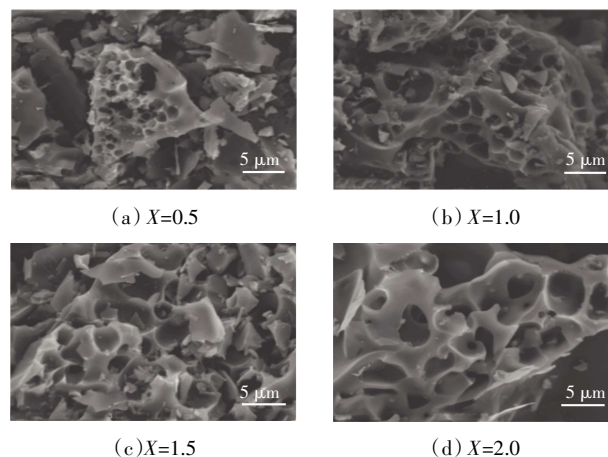


图 3 N-AC-X-700 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of N-AC-X-700

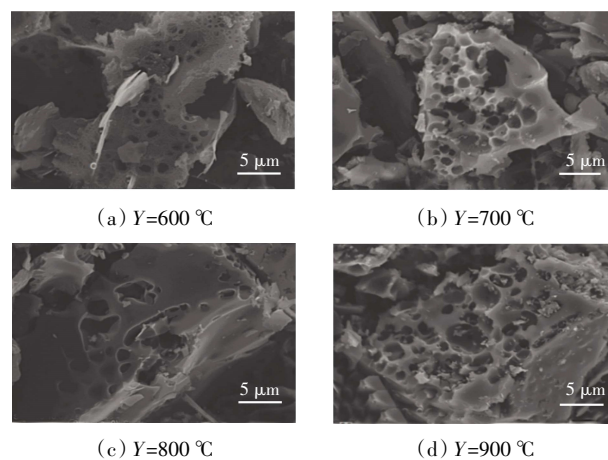


图 4 N-AC-0.5-Y 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of N-AC-0.5-Y

由图 3 可见,炭化温度为 700°C 时 4 种不同碱炭比制备的氮掺杂活性炭的表面孔隙结构均较发达;但是碱炭比为 0.5 时部分碳未被刻蚀,因此孔隙结构还

未发育完全;随着碱炭比的增加,孔结构变多并且更加密集。由图4可见,碱炭比为0.5时不同炭化温度条件下制备的氮掺杂活性炭的孔结构差别较小,受炭化温度的影响小。由此说明,碱炭比对氮掺杂活性炭的孔结构影响较大,而炭化温度为次要影响因素。氮掺杂活性炭产生孔结构的原因是在高温下会产生水蒸气、二氧化碳等气体,这些气体溢出活性炭时会产生孔结构;另外,熔融的氢氧化钾进入多孔炭的内部与其发生化学反应,对其进行刻蚀,产生大量的微孔。

2.3 氮掺杂活性炭的比表面积分析

为了研究碱炭比及炭化温度对氮掺杂活性炭比表面积的影响,对不同碱炭比及炭化温度制备的氮掺杂活性炭进行了BET分析,如图5所示。

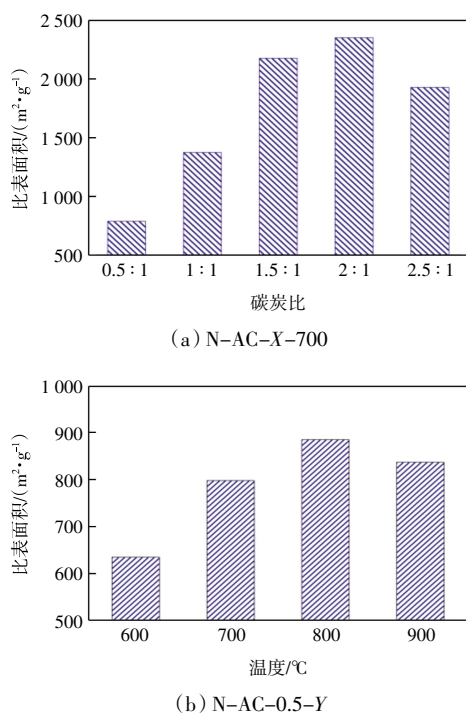


图5 N-AC-X-700及N-AC-0.5-Y的比表面积
Fig.5 BET of N-AC-X-700 and N-AC-0.5-Y

由图5(a)可知,炭化温度700℃时随着碱炭比从0.5:1增加至2:1,制备的氮掺杂活性炭的比表面积从798 m²/g增加到2350 m²/g。这表明比表面积与碱炭比在一定范围内呈正相关。但是,随着碱炭比增加到2.5:1,会造成氮掺杂活性炭孔结构的破坏,使微孔变为中孔,导致比表面积从2350 m²/g下降为1928 m²/g。

由图5(b)可知,在碱炭比为0.5:1时,随着炭化温度从600℃增加到900℃,比表面积从635 m²/g先增加到885 m²/g;当温度继续增加至900℃,比表面积下降为837 m²/g。这是因为炭化温度适当的增加有助于KOH与碳材料发生反应以及CO₂、H₂O等气体从孔

结构中释放。但是,温度过高会破坏氮掺杂活性炭的孔结构,使微孔成为中孔,造成比表面积的降低。

2.4 氮掺杂活性炭的晶型结构表征

为了研究碱炭比及炭化温度对氮掺杂活性炭晶型结构的影响,对不同碱炭比及炭化温度制备的氮掺杂活性炭进行了XRD分析,如图6所示。

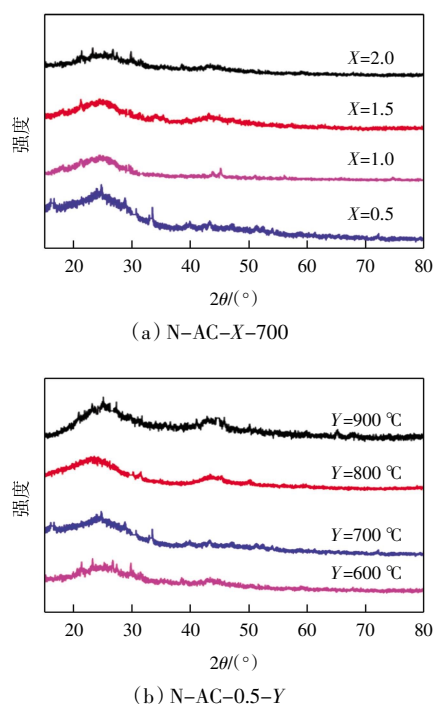


图6 N-AC-X-700及N-AC-0.5-Y的XRD图谱
Fig.6 XRD images of N-AC-X-700 and N-AC-0.5-Y

由图6可以观察到,不同炭化温度及碱炭比制备的氮掺杂活性炭其衍射峰形状相似,并且均有2个衍射峰。其中,尖锐的宽峰位于 $2\theta=24^\circ$,其对应于(002)衍射峰,表示碳材料的部分石墨化结构。另一个弱峰位于 $2\theta=43.5^\circ$,对应于(101)衍射峰,表示碳材料的无定形结构^[18]。由图6(a)可以观察到,当KOH/C从0.5增大到2.0时,(002)衍射峰的强度逐渐降低。这是因为随着KOH含量的增加,产生的化学物质会破坏氮掺杂活性炭的石墨晶结构,并且会导致氮含量降低,因此(002)衍射峰逐渐降低。由图6(b)可以观察到,当炭化温度从600℃增加到900℃时,氮掺杂活性炭的(002)衍射峰的强度均显著增加。这是因为高温会促进石墨相碳的形成,而(002)衍射峰强度代表石墨相碳含量,因此(002)峰强逐渐增加。由此说明,碱炭比增加会导致氮掺杂活性炭中石墨相碳含量减少,而炭化温度的增加会增加氮掺杂活性炭的石墨碳含量。

2.5 氮掺杂活性炭的氨基团含量及其种类

通过KOH碱活化法制备的氮掺杂活性炭引入了

多种含氮基团,并增加活性炭的表面官能团及活性位点。为了研究碱炭比及炭化温度对氮掺杂活性炭组成及表面官能团类型的影响,对不同碱炭比及炭化温度制备的氮掺杂活性炭进行了 XPS 分析,如图 7 所示。

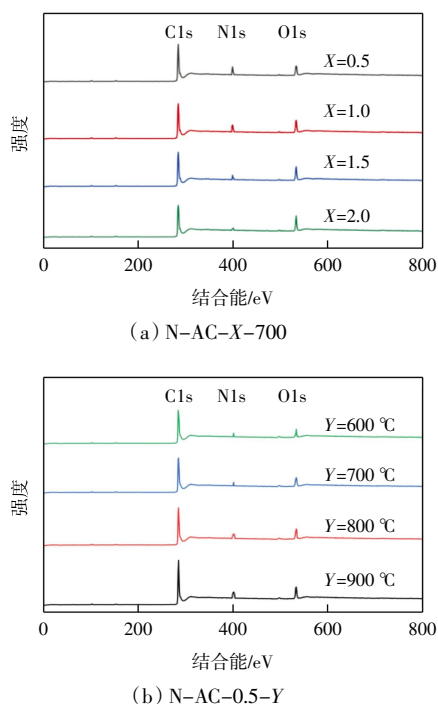


图 7 N-AC-X-700 及 N-AC-0.5-Y 样品的 XRD 全谱图
Fig.7 XRD full spectra of N-AC-X-700 and N-AC-0.5-Y

由图 7 可以观察到,不同条件制备的氮掺杂活性炭主要含有 C、N、O 这 3 种元素,并分别在 284.5 eV 处有一个强的 C 1s 峰,在 398.5 eV 处有一个较弱的 N 1s 峰,在 533.0 eV 处有一个主要的 O 1s 峰,这说明氮元素被成功引入到氮掺杂活性炭中。

对 N 1s 峰进行分峰拟合处理,并计算不同制备条件下所得氮掺杂活性炭的氮含量,结果如图 8 和表 1、表 2 所示。

由图 8 和表 1、表 2 可见,氮掺杂活性炭中含氮基团主要是吡啶氮基团(398.30~398.45 eV),吡咯氮基团(399.75~399.85 eV)及石墨氮基团(400.20~400.80 eV)。其中,吡啶氮基团主要提升材料的催化性能,石墨氮基团提升材料的电化学性能^[19-20]。结果表明,随着碱炭比从 0.5 : 1 增加到 2 : 1,氮掺杂活性炭的总氮含量(质量分数)从 3.52%降低为 2.06%。炭化温度从 600 °C 增加为 900 °C 时,总氮质量分数从 4.31%降低为 2.16%。并且吡啶氮、石墨氮含量均呈下降趋势。因此,氮掺杂活性炭的最佳碱炭比为 0.5。另外,考虑到炭化温度为 600 °C 时氮掺杂活性炭的比表面积较小,因此选用 700 °C 为炭化温度制备氮掺杂活性炭。

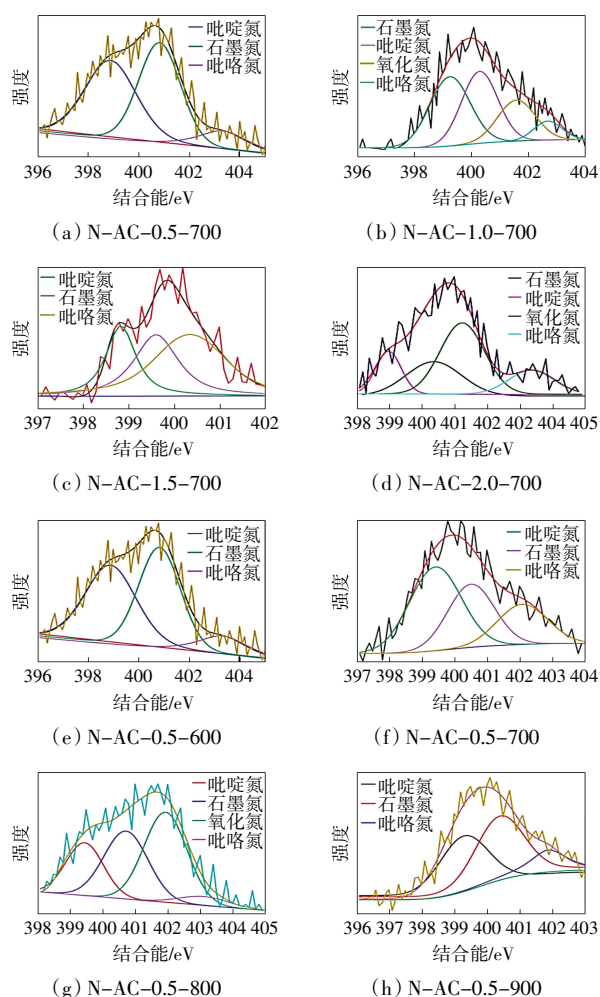


图 8 N-AC-X-700 及 N-AC-0.5-Y 的高分辨率 N 1s 谱图
Fig.8 High-resolution N 1s spectra of N-AC-X-700 and N-AC-0.5-Y

表 1 N-AC-X-700 的氮含量

Tab.1 Nitrogen content of N-AC-X-700

碱炭比	0.5 : 1	1 : 1	1.5 : 1	2 : 1
总氮质量分数/%	3.52	3.03	2.47	2.06
吡啶氮质量分数/%	1.28	1.12	0.73	0.52
石墨氮质量分数/%	1.34	0.93	0.69	0.43

表 2 N-AC-0.5-Y 的氮含量

Tab.2 Nitrogen content of N-AC-0.5-Y

炭化温度/°C	600	700	800	900
总氮质量分数/%	4.31	3.52	2.89	2.16
吡啶氮质量分数/%	2.11	1.28	0.88	0.58
石墨氮质量分数/%	1.93	1.34	0.97	0.42

2.6 氮掺杂活性炭电化学性能

为了评价氮掺杂活性炭的电化学性能,本文采用电化学工作站对其进行了电化学表征。分别对 N-AC-0.5-700、N-AC-2-700、N-AC-0.5-900 及普通椰壳活性炭 AC 进行了电化学测试。

2.6.1 循环伏安(CV)曲线分析

不同活性炭的 CV 曲线如图 9 所示。

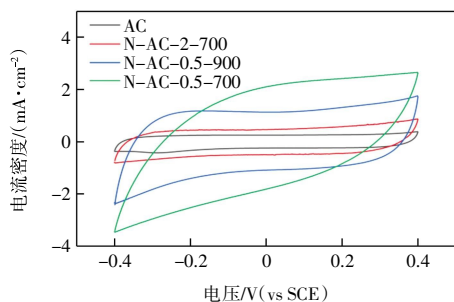


图 9 氮掺杂活性炭的 CV 曲线

Fig.9 CV curves of N-AC

由图 9 可以看出,3 种氮掺杂活性炭电极的 electrochemical 活性面积均大于椰壳活性炭电极,并且在碱炭比为 0.5 : 1 时,N-AC-0.5-700 (7.27 cm²) 相比 N-AC-0.5-900 (5.35 cm²) 具有更大的 electrochemical 活性面积。在炭化温度为 700 ℃ 时,N-AC-0.5-700 (7.27 cm²) 相比 N-AC-2-700 (1.62 cm²) 具有更大的 electrochemical 活性面积。因为碱炭比和炭化温度的增加都会降低氮掺杂活性炭的氮含量,因此 N-AC-0.5-700 具有最佳的 electrochemical 活性。

2.6.2 电化学阻抗谱(EIS)分析

不同氮掺杂活性炭在开路电压下的交流阻抗图如图 10 所示。

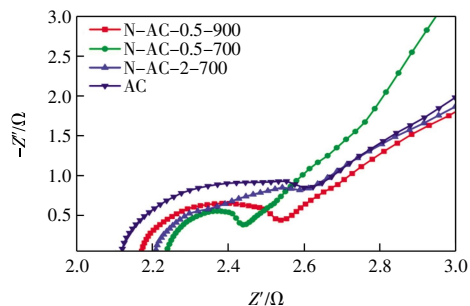


图 10 氮掺杂活性炭的 EIS 曲线

Fig.10 EIS curves of N-AC

由图 10 可以看出,图中的曲线均包含高频区的半圆弧部分和低频区的直线部分。其中低频区的直线代表电极的传质性能,直线的斜率越大,电极的传质效率越高。高频区的半圆环表示电极表面与电解液表面之间的电荷传递过程,半圆环的直径表示电解液中的电子传输阻力的大小。半圆环的直径越大,电极与电解液之间的阻抗越大,电子传输效率越低^[21]。对曲线进行等效电路拟合,得出电子传输阻力的大小为 AC (3.62 Ω) > N-AC-2-700 (3.11 Ω) > N-AC-0.5-900 (2.19 Ω) > N-AC-0.5-700 (1.53 Ω)。可以看出 N-AC-0.5-700 的电子传输阻力最小,因此其电子传输效率

最高。

2.6.3 线性伏安(LSV)曲线分析

氮掺杂活性炭的 LSV 曲线如图 11 所示。

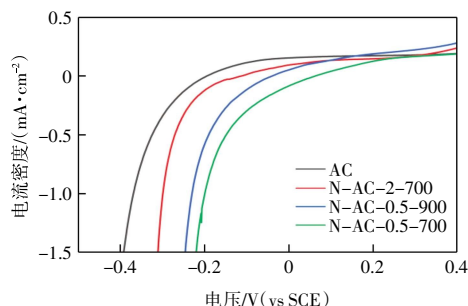


图 11 氮掺杂活性炭的 LSV 曲线

Fig.11 LSV curves of N-AC

由图 11 可知,AC、N-AC-2-700、N-AC-0.5-900 及 N-AC-0.5-700 电极的起始电压分别为 -0.115、-0.098、0.014 及 0.264 V,其中 N-AC-0.5-700 电极的起始电位最大。之后对比了 0、-0.1、-0.2 V 时不同电极对应的电流密度,结果如表 3 所示。

表 3 氮掺杂活性炭的电流密度及起始电压

Tab.3 Current density and starting potential of N-AC

活性炭种类	电流密度/(mA·cm ⁻²)			起始电压/V
	0 V	-0.1 V	-0.2 V	
AC	-0.095 8	-0.136	-0.260	-0.115
N-AC-2-700	-0.156	-0.236	-0.373	-0.098
N-AC-0.5-900	-0.198	-0.366	-0.833	0.014
N-AC-0.5-700	-0.334	-0.547	-1.262	0.264

由表 3 可知,在 3 个电压下 N-AC-0.5-700 电极的电流密度值均为最大,说明其具有最佳的 ORR 性能。这是因为 N-AC-0.5-700 具有最高的氮含量,这会引入更多的活性位点,从而增加其氧还原性能。

3 结论

以壳聚糖为碳源及氮源,氢氧化钾为活化剂,采用先炭化后活化的方法制备氮掺杂活性炭。通过多种手段对不同条件下制备的壳聚糖基氮掺杂活性炭进行表征,分析制备条件对其比表面积、晶型、氮含量等的影响,结果表明:

(1) 氮掺杂活性炭的最佳制备条件是碱炭比为 0.5 : 1、炭化温度为 700 ℃,此时氮掺杂活性炭 N-AC-0.5-700 的比表面积为 798 m²/g,含氮质量分数为 3.52%,并含有较高比例的无序碳含量。

(2) N-AC-0.5-700 电极具有最佳的 electrochemical 活性面积 (1.02 cm²) 和最小的电子传输阻力 (0.51 Ω),相比

普通椰壳活性炭电极的电化学及氧还原性能均有较大提升。

参考文献:

- [1] 米铁, 胡叶立, 余新明. 活性炭制备及其应用进展[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2013, 41(6): 5-12.
MI T, HU Y L, YU X M. Preparation of active carbon and its application progress[J]. Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition), 2013, 41(6): 5-12 (in Chinese).
- [2] WANG J C, KASKEL S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(45): 23710-23725.
- [3] QUÍLEZ-BERMEJO J, MORALLÓN E, CAZORLA-AMORÓS D. Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR: A critical assessment about the role of heteroatoms[J]. Carbon, 2020, 165: 434-454.
- [4] XIANG Q, LIU Y P, ZOU X F, et al. Hydrothermal synthesis of a new kind of N-doped graphene gel-like hybrid As an enhanced ORR electrocatalyst[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(13): 10842-10850.
- [5] LIU W, ZHANG S K, DAR S U, et al. Polyphosphazene-derived heteroatoms-doped carbon materials for supercapacitor electrodes[J]. Carbon, 2018, 129: 420-427.
- [6] SAMIKANNU A, KONWAR L J, MAKI-ARVELA P, et al. Renewable N-doped active carbons as efficient catalysts for direct synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 241: 41-51.
- [7] KIM J, JEONG J H, AHN H J, et al. Nitrogen-immobilized, ionic liquid-derived, nitrogen-doped, activated carbon for supercapacitors[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(11): 2410-2417.
- [8] LIU Y, ZHAO Y, LI K X, et al. Activated carbon derived from chitosan as air cathode catalyst for high performance in microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2018, 378: 1-9.
- [9] RAJ C J, RAJESH M, MANIKANDAN R, et al. High electrochemical capacitor performance of oxygen and nitrogen enriched activated carbon derived from the pyrolysis and activation of squid gladius chitin[J]. Journal of Power Sources, 2018, 386: 66-76.
- [10] ZHOU J, BAO L, WU S J, et al. Chitin based heteroatom-doped porous carbon as electrode materials for supercapacitors[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 173: 321-329.
- [11] HAO P, ZHAO Z H, LENG Y H, et al. Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors[J]. Nano Energy, 2015, 15: 9-23.
- [12] GONG K P, DU F, XIA Z H, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. Science, 2009, 323(5915): 760-764.
- [13] DAI L M, XUE Y H, QU L T, et al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(11): 4823-4892.
- [14] SHUI J L, WANG M, DU F, et al. N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells[J]. Science Advances, 2015, 1(1): e1400129.
- [15] GUO D H, SHIBUYA R, AKIBA C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. Science, 2016, 351(6271): 361-365.
- [16] LIANG J X, TANG D Y, HUANG L, et al. High oxygen reduction reaction performance nitrogen-doped biochar cathode: Strategy for comprehensive utilizing nitrogen and carbon in water hyacinth[J]. Bioresource Technology, 2018, 267: 524-531.
- [17] SU P, ZHOU M H, LU X Y, et al. Electrochemical catalytic mechanism of N-doped graphene for enhanced H₂O₂ yield and *in situ* degradation of organic pollutant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 583-595.
- [18] GAO Y W, LI T, ZHU Y, et al. Highly nitrogen-doped porous carbon transformed from graphitic carbon nitride for efficient metal-free catalysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 121280.
- [19] ZHANG B, WEN Z H, CI S Q, et al. Synthesizing nitrogen-doped activated carbon and probing its active sites for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 7464-7470.
- [20] 王虹, 万勇, 惠洪森, 等. TiO₂/Ti 电催化膜电极的制备及其对盐酸四环素废水的处理[J]. 天津工业大学学报, 2021, 40(2): 8-13.
WANG H, WAN Y, HUI H S, et al. Preparation of TiO₂/Ti electrocatalytic membrane electrode and treatment for tetracycline hydrochloride wastewater[J]. Journal of Tiangong University, 2021, 40(2): 8-13 (in Chinese).
- [21] PAN Z L, YU F P, LI L, et al. Electrochemical filtration carbon membrane derived from coal for wastewater treatment: Insights into the evolution of electrical conductivity and electrochemical performance during carbonization[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 247: 116948.

本文引文格式:

王虹, 冯银豹, 刘硕, 等. 壳聚糖基氮掺杂活性炭的制备及其性能[J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(6): 44-50.

WANG Hong, FENG Yinbao, LIU Shuo, et al. Preparation and properties of chitosan-based nitrogen-doped activated carbon[J]. Journal of Tiangong University, 2024, 43(6): 44-50 (in Chinese).