

介孔活性炭制备、改性及吸附废水中重金属进展

冯 博^{1,2,3}, 文 洋^{1,2}, 刘 丽^{1,2}, Jefferson Mabounda^{1,2}

(1. 江西理工大学, 江西省矿业工程实验室, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;
3. 江西理工大学, 稀有稀土资源开发与利用省部共建教育部协同创新中心, 江西 赣州 341000)

摘 要: 介孔活性炭作为一种具有高比表面积、大孔径和孔隙率体积、表面易于修饰、水热稳定性良好等特性的非硅基介孔功能材料, 被广泛应用于催化、电化学、生物医药和吸附等诸多领域, 成为国内外研究热点之一。本文综述了物理和化学活化法、硬模板法、软模板法、溶胶-凝胶法制备介孔活性炭材料, 比较了各种方法的优缺点, 并阐述了非金属掺杂、过渡金属掺杂、稀有金属掺杂和表面功能氧化改性对介孔活性炭材料进行结构改性和功能化方面的进展。另外, 简述了介孔活性炭材料中在重金属污染中的去除应用, 最后对介孔活性炭材料新的发展方向进行了展望。

关键词: 介孔活性炭; 活化; 掺杂; 复合材料; 重金属

中图分类号: X703;TQ127.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0333-14
网络出版时间: 2023-11-21



水是地球上生命的主要成分, 然而, 城市化、工业化和世界人口的增长导致供水的质量和数量逐步下降。在中国, 主要河流湖泊都受到了不同程度的重金属污染, 重金属的污染问题已经成为了近年来最严重的水污染问题之一。水中的重金属污染源广泛, 包括矿山的开采、金属的冶炼加工以及农业生产中化肥的使用等^[1]。常见的重金属有锌(Zn)、铜(Cu)、铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)、镍(Ni)、汞(Hg), 它们在环境中容易富集且不被生物所降解, 最终危害到人体的健康。目前, 用于重金属废水处理的方法有很多, 主要有化学沉淀法、电化学法、离子交换法、膜过滤法、吸附法等技术^[2]。吸附法是利用具有多孔性或高比表面积的固体材料对废水中重金属离子的吸附作用而将重金属除去的方法, 因其操作简单、吸附材料成本低且来源广、去除的效率高等优点被广泛使用, 对于低浓度的废水和废水深度处理特别适用。

吸附剂的选择是吸附法实现的关键, 常用的吸附材料有活性炭^[3]、活性氧化铝^[4]、沸石^[5]、黏土^[6]以及硅胶^[7]等, 此类吸附剂的选择性较弱、吸附能力不强且不能回收利用。早在 1990 年, 一种名为

MCM-41 的有序介孔材料第 1 次被合成出来, 过去的二十多年里, 一类孔径在 2 nm 到 50 nm 之间的介孔碳材料作为吸附剂引起广泛关注。介孔碳材料作为一种非硅基介孔材料, 它的孔道大小均匀, 排列有序或无序, 属于介稳态碳晶体纳米结构, 具有巨大的比表面积和孔体积。为了让其在去除重金属污染中有更好的吸附效果, 通常将部分金属和非金属原子及其氧化物掺杂到介孔碳材料中以产生更多的活性氧, 或者通过酸碱盐的改性来增加表面电荷和提高对氧离子亲和力来去除阳离子和氧阴离子污染物。除此之外, 要更好的了解介孔碳在去除重金属中的作用效果, 还要了解介孔碳的作用机理, 例如静电吸引力、 π - π 键和 H 键相互作用以及配体交换机制等。因此本文以介孔碳材料制备和改性方法为基础进行了简述, 分析了改性后介孔碳材料在重金属去除中的应用, 并展望了介孔碳材料去除重金属的未来发展趋势。

1 介孔碳材料的制备

1.1 活化法

活化法通常是将活化剂与材料中的原子进行一

收稿日期: 2023-07-16。 修订日期: 2023-08-11。

基金项目: 国家自然科学基金(52174248, 52264022); 江西省双千计划(jxsq2019201115); 江西省青年井冈山学者奖励计划。

第一作者: 冯 博(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-16. Revised date: 2023-08-11.

First author: FENG Bo (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fengbo319@163.com

系列活化反应, 让制备得到的材料具有良好孔隙结构, 主要分为物理活化法和化学活化法。图 1 为 2 种活性炭的典型合成路线图。

1.1.1 物理活化法 物理活化法分碳化和活化 2 个阶段, 碳化阶段在惰性气体(氮气)气氛下对材料进行热解, 得到基本多孔结构, 活化阶段将热解得到的材料在较高温度(700~1 000 °C)下与活化剂(蒸汽、二氧化碳、二氧化碳和氮气或空气混合物等)相互作用, 得到大的多孔结构并增加其比表面积。以梭形马尾藻^[8]、椰子壳^[9]等为原料利用二氧化碳为活化剂物理活化制备了多种介孔碳复合材料, 这些实验结果中, 活化时间和温度是实验中 2 个重要影响因素, 活化过程不充分导致得到的样品多孔结构不发达, 比表面积和孔隙体积较小。相反活化过度使得孔隙壁塌陷孔结构被破坏, 产生负面影响。这是一种廉价的活性炭制备方法, 活化过程环境污染小、成本低, 被认为是一种绿色方法。但是这种方法本身就存在一定缺陷, 由于气体活化剂的反应性较差, 活化的温度难以控制, 导致碳的损失较高且活化后的材料孔隙结构会受到一定的破坏, 制备的材料比表面积差、吸附容量小、利用率低。

1.1.2 化学活化法 与物理活化法相比, 活化产生的多孔碳具有更高孔隙发育(孔隙体积 $>1\text{ cm}^3/\text{g}$, BET 表面积 $>1\,000\text{ m}^2/\text{g}$)和孔隙网络的化学活化法更受欢迎。通过一步法将碳前驱体与某些活化剂进行共碳化, 这些活化剂在高温下作为氧化剂促进多孔的形成。已被用作潜在活化剂的主要化学药品有碱性基团(KOH、NaOH、 K_2CO_3)、酸性基团(H_2SO_4 、 H_3PO_4)和中间金属盐(ZnCl_2 等), 不同的活化剂和前体有不同的反应, 从而影响吸附行为。有时尽管是同一碳前体, 活化剂的不同也会产生差

异性。例如以稻壳为原料, ZnCl_2 作为活化剂制备的稻壳活性炭比表面积为 $1\,719\text{ m}^2/\text{g}$ ^[10], 以 NaOH 为活化剂制得的稻壳介孔生物碳比表面积只有 $434\text{ m}^2/\text{g}$ ^[11]。 ZnCl_2 作活化剂使用, 一方面保证了挥发性物质在通过 ZnCl_2 时不受到干扰, 并且增加 ZnCl_2 的量, 挥发性物质能更容易的从活性炭表面释放出来, 形成一部分的介孔结构; 另一方面 ZnCl_2 活化在碳前体分子结构中引起一种叫做膨胀的电解作用, 膨胀会导致碳前体分子的分解, 不同的膜内腔和膜间腔增加, 从而导致活性炭表面积增加, 增加 ZnCl_2 的质量比, 结构被破坏, 微孔变形成为中孔。此外 ZnCl_2 还会造成酚基和羧基减少, 内酯基团增加, 增加了所制备介孔碳结构中碳和介孔的百分比。而 NaOH 活化时与碳前体发生反应释放出 H_2 、 CO 、 CO_2 , 由于气体的释放生物炭表面变得粗糙, 导致活化后活性炭表面产生微孔, 这种介孔结构为污染分子提供了更多的吸附位点。在 Fourier 变换红外 FT-IR 光谱中 NaOH 活化的介孔碳显示出—OH 拉伸的特征振动峰, 由于—OH 的存在, 活化后的介孔碳表面变得更加具有极性, 这使得介孔碳不仅通过 π - π 键相互作用, 还通过 H 键相互作用, 直接提高了吸附性能。

酸性基团中, H_3PO_4 在众多的活化剂中因其优异的中孔合成特性而被进一步选择, 部分实验不同碳前体采用 H_3PO_4 做活化剂得到介孔碳材料物理性质如表 1 所示。同样的稻壳原料, 以 H_3PO_4 为活化剂, Qu 等^[12]采用活化法制得介孔碳材料比表面积为 $2\,188\text{ m}^2/\text{g}$, 表明 H_3PO_4 作为活化剂导致拥有了更大的孔体积。在整个活化过程当中, H_3PO_4 主要起 3 个作用: 1) 形成碳框架的酸性催化剂; 2) 碳框架的化学活化剂; 3) 控制介孔大小的扩孔剂。由

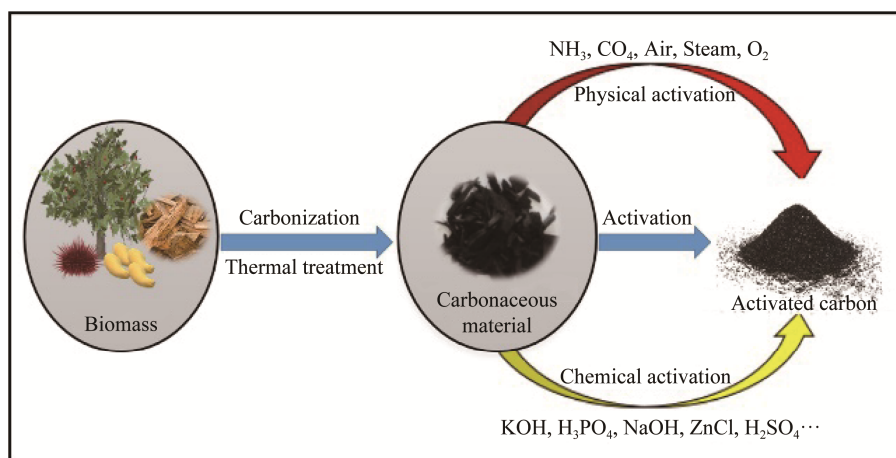


图 1 软模板法合成介孔碳材料示意图^[13]

Fig. 1 Schematic diagram of mesoporous carbon materials synthesized by soft template method^[13]

表 1 部分碳前体采用磷酸作活化剂制备介孔碳材料的物理性质

Table 1 Physical properties of mesoporous carbon materials prepared with phosphoric acid as activator by some carbon precursors

Origin of activated carbon	Activation temperature/°C	Surface area/(m ² ·g ⁻²)	Micropore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Reference
Corn cob	400	700	0.011	[14]
Jujube waste	400	902	0.490	[15]
Almond shell	400	307	0.191	[16]
Water hyacinth	450	423	0.770	[17]
Lignin	500	918	0.322	[18]
Hemp stem	450	695	0.401	[18]
Olivine	500	1 250	0.573	[18]
Mango kernel	600	490	1.430	[19]
Coconut stem	550	1 455	1.045	[20]
Rice husk	800	2 009	1.300	[21]
Sawdust	900	1 446	1.137	[22]

于 H₃PO₄ 的高极性, 它控制着大部分基质的物理和化学相互作用, 活化过程中主要机制为碳前体材料中聚合物的解聚、脱水和再分配。同时 H₃PO₄ 与碳前体基质反应产生挥发性物质, 从而在该材料上产生孔隙或增加孔隙数量, 进一步作用导致产生的微孔和介孔膨胀, 因此经磷酸活化后产生的活性炭具有很强的多孔性。另一方面 H₃PO₄ 与碳前体反应衍生较多的磷酸基团, 磷酸基团是从酸性溶液中吸附重金属的最重要的物质之一, 因此, 经 H₃PO₄ 活化的活性炭可以被认为是去除水中重金属阳离子的阳离子交换剂。

化学活化法多以坚果壳、纤维、棉花、糖等丰富可持续性和低成本生物质作为碳前驱体, 这些生物质的物理化学特性各不相同, 因此尽管都采用同一活化剂, 制备出的介孔碳材料结构性能参数仍有很大的差异性。

1.2 模板法

模板技术是合成具有良好控制介孔的介孔碳最广泛方法, 根据模板剂不同分为硬模板法和软模板法。模板法合成介孔碳, 前驱体提供碳源, 模板剂形成介孔, 介观结构的形成是由于模板剂对前驱体的作用, 前驱体发生转化, 最后通过高温等方法去除模板得到。

1.2.1 硬模板法 硬模板法首先将碳前驱体引入到具有刚性结构的硬模板孔道中, 然后通过高温碳化作用去除模板得到介孔碳材料, 要求模板剂形态结构可控、高温易去除、具有三维孔道且高度有序热稳定性良好。主要步骤包括: 1) 硬模板的制备; 2) 前驱体的装载, 通过湿浸渍或化学气相沉淀将合适的碳前体引入中间孔; 3) 所得复合材料通过高温碳

化获得产物; 4) 利用酸碱刻蚀去除模板。1999 年 Ryoo 等^[23]以蔗糖为碳源, 介孔二氧化硅分子筛 MCM-48 为模板, 首次合成了有序介孔碳。随后的时间里, 大量以二氧化硅为模板的介孔碳材料被合成出来, MCM-41^[24]、HMS^[25]、MSU-H^[26]、SBA-3^[27]、SBA-6^[28]、SBA-15^[29]、SBA-16^[30]等模板受到研究者的青睐。这类二氧化硅类模板用氢氟酸和氢氧化钠很容易去除, 氢氟酸和氢氧化钠与二氧化硅模板作用分别生成六氟硅酸和硅酸钠 ($\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), 去除过程中酸碱反应会对模板造成损失, 甚至模板的去除过程可能导致目标材料壳的坍塌、破损等, 因此硬模板法常以牺牲模板为代价。随着研究深入一些低成本、容易去除和环境友好型模板剂(纳米 CaCO₃ 等)走进研究者的视野, 不仅可以很容易分散到碳前驱体中, 还可以从中孔到大孔范围内轻松调节碳孔径。虽然弥补了模板易损失的缺陷, 但整个过程耗时长、调节孔径和壁厚方面等困难限制着硬模板的发展。

1.2.2 软模板法 软模板法是通过分子和嵌段共聚物的有机-有机自组装制备介观结构聚合物凝胶的一种有效方法^[31], 通过共聚物分子阵列和碳前驱体自组装直接合成介孔碳材料。制备步骤如图 2 所示: 1) 碳源和嵌段共聚物表面活性剂根据相应的对称性自组装成三维有序的介观结构; 2) 去除表面活性剂得到留下的介孔聚合物; 3) 介孔聚合物在高温下碳化, 得到最终的介孔碳材料^[32-33]。碳前体和高分子嵌段共聚物之间通过氢键相互作用形成整体有序的介观结构, 再加上酚醛型树脂中—OH 和嵌段共聚物较强的氢键作用力, 惰性

气氛下自组装表面涂层制备的介孔碳材料具有大吸附容量和良好的回收性。因此,碳前体选择多为苯酚、间苯二酚、间苯三酚等酚醛型树脂作为聚合结构的辅助成分。随着单体反应性随羟基(—OH)聚集量的增加而增加,间苯二酚成为了最常用的碳前体。但是酚醛型树脂类碳源毒性和挥

发性的存在,更多的环保型可持续利用碳前体(多巴胺等)被研究者所发现。软模板法的起步较晚,但是发展非常迅速,可合成不同形貌与结构的介孔碳材料。尽管与硬模板法相比有时在试剂使用方面更昂贵,但具有的良好可控可操作性让其有很好的应用前景。

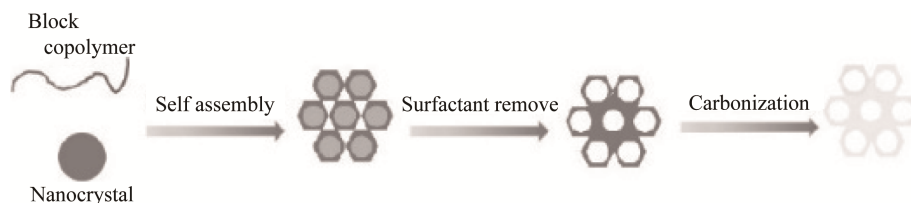


图2 软模板法合成介孔碳材料示意图^[32]

Fig. 2 Schematic diagram of mesoporous carbon materials synthesized by soft template method^[32]

1.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种较温和的介孔碳制备方法,一般选用2种及以上有机化合物(热稳定性不同)混合进行聚合凝胶化、固化、干燥和碳化。老化和干燥下形成的凝胶将在高温下最终碳化,热稳定性较差的化合物会分解脱离凝胶,热稳定性较好的化合物经过碳化形成介孔碳的基本骨架^[34]。在早期的溶胶-凝胶法中,通常采用间苯二酚、甲醛缩聚制备多孔碳材料,在碱性的条件下,间苯二酚与甲醛在水溶液中通过加成和缩合机制反应,液体在胶体固体颗粒(溶胶)的悬浮液中逐渐凝结形成三维多孔聚合物链网络。整个过程中除了干燥和碳化以外,催化剂浓度和初始凝胶pH值也会影响凝胶的合成。

随着发展,人们认识到溶胶-凝胶热解法是一种很有前途合成优良磁性生物炭吸附剂方法。Ibrahim等^[35]报道了采用溶胶-凝胶水热技术合成磁性可回收尖晶石铁氧体纳米晶体,Zhang等^[36]利用 FeCl_3 作为金属前驱体通过溶胶-凝胶法制备 MnFe_2O_4 功能化磁性木屑生物炭。分离回收的难度以及有限的吸附能力都对活性炭在废水处理中应用产生了一些限制,而解决问题有效策略之一就是铁氧体基纳米材料掺入碳材料中,这样所制得复合材料不仅具有磁回收特性,还增加了碳复合材料的比表面积和孔体积,从而暴露出更多的吸附活性位点。溶胶-凝胶法作为长期以来一直用于制备纳米材料的方法,其中的缩聚反应进一步保证了它们在凝胶三维网络结构中的均匀分布,极大地实现了纳米颗粒在炭基质中的大量交织。实际废水吸附法吸附分离重金属中,吸附剂再生回收问题是制约各类新型吸附剂对废水中重金属离子效果和实际应用的关键问题

之一,磁性炭材料的溶胶-凝胶合成恰好解决了其在水污染重金属分离方面的再生问题,这无疑为从废水中回收重金属提供了新的潜在途径。

2 介孔碳的改性

作为一种在众多领域有广泛应用的介孔碳材料,改性是其实现拓展应用范围和提高各方面功能特性的重要途径,介孔碳的改性大致分为孔径修饰和表面修饰功能化两部分。孔径修饰是利用扩孔化学试剂和改变水热温度、前驱体与表面活性剂的比值等方法对孔径进行改性。表面修饰功能化常采用掺入杂原子来改性,可分为非金属掺杂介孔碳材料、金属掺杂介孔碳材料和表面功能化3个部分。

2.1 非金属掺杂介孔碳材料

氮、硼、硫、磷等这些类型的原子可以单独或联合地通过杂原子前体的碳化或亲本多孔碳的化学改性后单独被纳入碳框架,而杂原子反过来又能调整碳的物理化学性质,赋予碳迷人的性质^[37]。在碳基体中掺杂非金属原子还可以有效地改变局部电子结构,提高自旋密度,从而提高催化活性,常见的掺杂原子有氮、硼、磷、硫。

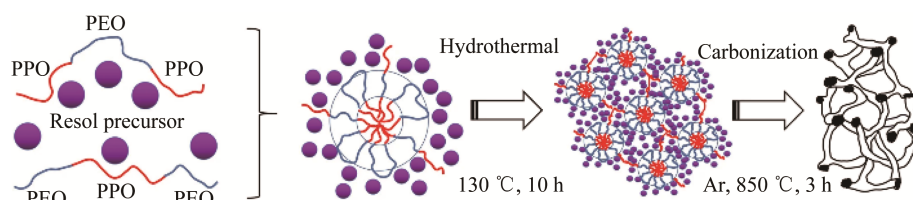
2.1.1 氮掺杂 氮和碳为同周期相邻元素,原子半径十分接近,与其它原子相比氮原子能够更加容易将碳原子从晶格中置换出来。氮源原料来源广泛、掺杂过程简单,掺杂氮原子的碳电子结构发生改变,与碳成键碳材料晶格畸变达到最小化。碳材料中氮原子掺杂主要有4种存在形式:吡啶型氮、吡咯型氮、氧化型氮和石墨型氮。氧化型氮和石墨型氮可以促进碳基体内的电子转移,提高氮掺杂介孔碳的导电性。目前来看,氮掺杂在电化学方面应用更为广泛,Tian等^[38]以1,6-己二胺为氮源采用自组装

路线合成的氮掺杂介孔碳材料有着优异电化学性能。除了电化学方面,催化和吸附领域也有快速发展,这种催化活性被证明来源于吡啶型氮和吡咯型氮的含量。作为吸附剂使用时,吡啶型氮和吡咯型氮可以提供自由电子对,充当电子供体,同时能提供通道和活性位点的缺陷,可以提供不成对电子与金属离子配合,协助消除污染水中的有毒金属。氮的掺杂还改善了亲水性,对六价铬以及二价汞离子的吸附速度非常快,比未处理的活性炭具有更大的吸附亲和能力^[39-40]。

2.1.2 硼掺杂 硼原子比碳少 1 个电子,掺杂后石墨晶格畸变较小,和氮掺杂一样具有改变碳材料电子结构的作用。作为取代纳米材料中碳原子的理想原子,硼掺杂对碳材料石墨化程度和抗氧化能力有着非常良性的改变。硼的掺杂使电解质离子的穿透能力和碳电极材料表面的相互作用得到增强,导致制备的材料具有较高的比电容和优异的循环性能。Du 等^[41]制备的高比电容分级多孔掺杂硼碳材料和 Gao 等^[42]合成的硼掺杂介孔碳,与原始介孔碳相比,改性后碳材料电化学性能更好,是一种高性能超级电容器。近年来,硼掺杂介孔碳在脱除污水有机染料孔雀绿和刚果红染料等吸附领域应用广泛,在去除镉、铅、铁等重金属中有很好吸附效果。硼原子掺杂到碳材料中导致硼掺杂介孔碳上带负电

荷,有利于对带正电荷的污染物的吸附,在对 Cd^{2+} 的吸附机理中,主要是存在静电吸引、孔隙吸附和官能团络合 3 种作用;在去除 Fe^{2+} 中主要与化学络合、离子交换和共沉淀相结合有关。这些硼掺杂得到的介孔碳材料的优异性能,为硼掺杂介孔碳材料在多领域应用提供了新的前景。

2.1.3 磷掺杂 磷和氮具有相似的化学性质和结构,但磷具有更大的原子半径、较强的供电子能力和较小的电负性。它将 sp^2 杂化的碳转化为 sp^3 态,让磷形成具有 3 个碳原子的金字塔形键合构型,导致磷掺杂的碳材料可以有效提高催化活性^[43-44]。但是磷原子的原子半径大,加上磷元素掺杂具有一定毒性,因此整个过程具有一定的复杂性。磷掺杂碳材料有原位合成法、微波合成法以及水热法等方法,如图 3 所示, Xie 等^[45]通过水热法采用磷酸为磷前驱体、酚醛树脂为碳源、表面活性剂 F127 为模板在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 10 h,然后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下碳化 3 h 制备得到介孔碳材料。为了探究磷掺杂碳材料的催化性能, Zhao 等^[46]研究以有机磷酸为磷源,酚醛树脂为碳源采用软模板法制备了掺磷介孔碳。由于少量 P 的掺杂,制备的介孔碳材料具有明显的虫洞状孔隙结构和较高的表面积,引入杂原子 P 增加了活性位点,与原始介孔碳材料相比具有更好的电催化活性。



PEO is polyethylene oxide; PPO is polyphenylene oxide.

图 3 磷掺杂介孔碳水热法样品制备示意图^[45]

Fig. 3 Schematic diagram of sample preparation by phosphorus-doped mesoporous carbon hydrothermal method^[45]

2.1.4 硫掺杂 作为杂原子掺杂中反应性最强的元素之一,硫的原子半径比碳要大很多,电子不成对、电负性差异很小且容易极化。用硫酸处理制备的掺硫介孔碳在表面形成了许多同时含有硫和氧的活性基团,可以使碳材料暴露出更多的缺陷。硫在碳原子上带正电荷增加了对阴离子的吸引,导致碳材料的吸引力得到增强,显著提高了碳材料的电容性能。例如通过钴离子浸渍磺酸离子直接碳化活化合成的硫掺杂多孔碳纳米片具有三维互联结构、石墨化程度高、硫掺杂含量高、高比电容的特性^[47]。在另一方面,硫掺杂磁性多孔碳吸附环境中的汞^[48]、硫掺杂碳颗粒作为高效吸附 $\text{Cd}(\text{II})$ 的廉价吸

附剂^[49]、氮硫共掺杂介孔碳材料吸附六价铬^[50],特别是硫掺杂磁性碳颗粒去除环境中的汞尤为突出。图 4 为磁性硫掺杂碳的合成过程以及磁性硫掺杂碳在汞吸收中的应用,首先是铁氧化物沉淀到硫掺杂碳表面的硫掺杂碳功能化,然后从氯化汞溶液中去除汞,最后通过磁铁吸附回收吸附剂。这种磁性硫掺杂碳作为多功能吸附剂存在于混合离子溶液中进行对目标污染物的吸附,在多种竞争离子中具有一定的选择吸附能力。加之这种磁性硫掺杂碳的磁性使得在吸收有害物质后,吸收剂可以通过外部磁场回收,很大程度上解决了实际情况中限制吸附剂的再生回收问题,在实际应用中是一种很有前途的吸附剂。

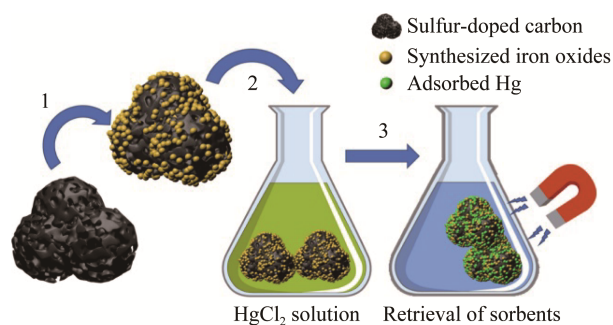
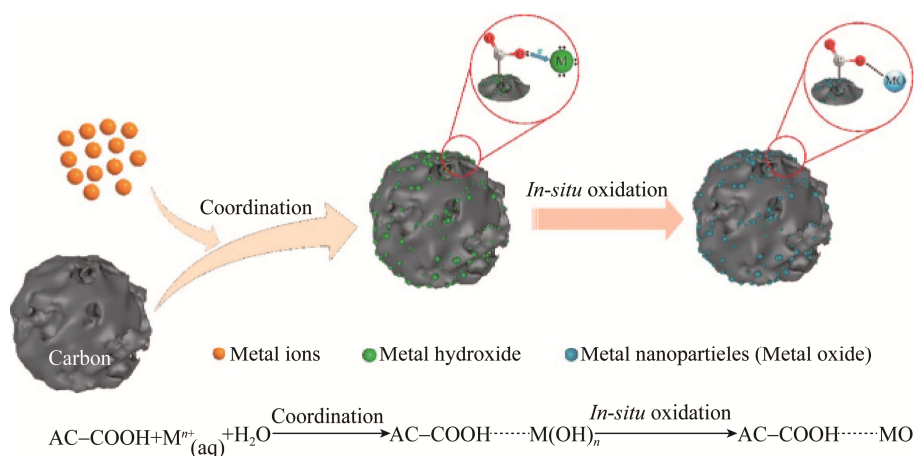


图4 磁性硫掺杂碳的合成过程示意图以及磁性硫掺杂碳在汞吸收中的应用^[48]

Fig. 4 Schematic diagram of the synthesis process of magnetic sulfur doped carbon and the application of magnetic sulfur doped carbon in mercury absorption^[48]



AC: Activated carbon; M: Metal; n : Number of valence electrons; MO: Metal oxide; Aq: Aqueous.

图5 金属和多孔碳掺杂机制图^[51]

Fig. 5 Doping mechanism of metal and porous carbon^[51]

表2 部分金属掺杂碳前体模板合成碳材料物理性质

Table 2 Physical properties of carbon materials synthesized by metal-doped carbon precursor templates

Carbon precursor template	Doped metal	Temperature/°C	Surface area/(m ² ·g ⁻²)	Micropore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Reference
Sucrose	K	900	922	1.480 0	[55]
Sucrose	Pd	900	946	1.100 0	[56]
Sucrose	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	550	34.6	0.062 9	[57]
Gallic acid	Mg	800	808	0.721 0	[58]
Phenol	FeCl ₂	800	436	0.266 0	[59]
Yangmeiren	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	900	1 012	0.970 0	[60]
Guanidine hydrochloride, SBA-15	Cu	600	1 126	1.620 0	[61]
Fe-OMC	FeCl ₂	600	466	0.460 0	[62]
Sucrose, KIT-6	LaCl ₃	800	1 084	1.120 0	[63]

SBA is a type of mesoporous molecular sieve; OMC is ordered mesoporous carbons; KIT is a mesoporous molecular sieve with nanostructure.

2.2 金属掺杂介孔碳材料

金属掺杂通常是通过金属颗粒在多孔碳表面、孔道上细小分布的沉积来实现。它不仅保持了多孔碳表面结构和孔隙结构的完整性,同时还改变了碳表面性质,使得在吸附和其它方面的性能得到改善。图5为金属掺杂多孔碳的机制,金属离子与碳表面的酸性或者碱性含氧官能团配位形成金属离子簇(金属氢氧化物),然后金属离子经历原位氧化形成残留在碳表面上的金属纳米颗粒^[51–54]。表2为一些常见金属掺杂介孔碳材料的理化性质。金属掺杂主要有磁性过渡金属(铁、钴、镍等)和稀土金属2大类改性方法。

2.2.1 过渡金属掺杂 使用过渡金属(镍、钴、铁、铜等)对碳材料进行改性显著改善了碳材料孔径、比

表面积、导电性、催化活性和吸附性能。作为碳材料改性中应用最广泛的过渡金属,铁除了具有还原

和吸附作用以外, 还具备低成本、经济效益高的特点。将铁引入到具有相互连接的小孔有序介孔碳中, 掺杂铁颗粒通过直接提供活性位点或重塑局部电子密度、碳原子极性和碳表面电荷分布来提高吸附能力。Hu 等^[64]以四氧化三铁为铁源改性制备了一系列不同孔径的介孔碳材料, 铁的掺杂让合成的复合材料具有磁性, 在外部磁场的作用下金属很容易从溶液中回收分离出来, 具有良好的吸附再生性能, 这样的优异特性受到很多研究者的青睐, 例如 Zhang 等^[65]以硝酸铁和大豆油为铁源和碳前驱体合成的磁性碳复合材料。当然, 除了铁以外, 小众金属钴纳米颗粒有序介孔碳复合材料因其较高的催化活性和循环稳定性被用作双功能催化剂, 嵌入在氮掺杂纳米碳管支撑的多孔碳中合成三维镍纳米颗粒, 比表面积显著增加至 $604.62 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[66], 为 Cr(VI) 的吸附和还原提供了一个可用的表面。无论是铁还是其它金属原子的掺杂, 改性后的复合材料性能比原始碳材料都有很大的改善。除此之外, 过渡金属中铜、锰掺杂在电极材料应用、光催化领域也有很多的涉及, 在此就不再举例赘述。

2.2.2 稀有金属掺杂 稀土元素(REE)因其独特的性质在工业应用中颇受关注, 广泛应用于核能、冶金、医药、化学工程、电子和计算机制造等不同领域。以镧、钕和铈为主的稀有元素也出现在介孔碳的改性当中, 通过金属的掺杂在掺杂材料结构中形成空位, 从而保证更大的孔径、更多的吸附位点来提高传质速率。改性之后的材料在染料的吸附方向应用尤为突出, Goscianska 等^[53]用铈改性合成介孔碳来去除偶氮染料, 4 年之后, 同样 Goscianska 等^[67]用氯化镧改性合成介孔碳材料除去柠檬黄偶氮染料。由于铈的掺杂, 碱性含氧官能团的含量增加, 增强了碳材料表面与阴离子偶氮染料之间的相互作用。而镧的改性大大降低了碳孔隙率, 同时产生了酸性和碱性官能团, 相比铈的改性吸附效果更可观。对比其它稀土金属而言, 镧的成本更低且环保, 它的存在不仅显著提高了介孔碳材料的热稳定性, 而

且合成的不同粒径活性炭吸附能力高, 对不断变化的氧化还原条件不敏感, 因此镧成为了稀土金属掺杂中最活跃元素之一。现有的实验研究文献显示, 稀土元素改性得到的介孔碳材料在吸附染料废水方面比报道的其它吸附剂有更好的潜力, 同时也有关于含氧官能团与芳香环相互作用去除炼油废水中酚类的研究。但是由于掺杂的元素种类单一, 稀有元素在碳材料的改性应用中还很局限, 因此开发更多的稀土元素掺杂改性具有一定的挑战性。

2.3 表面功能化氧化改性

除了金属掺杂改性以外, 表面氧化改性也是一种典型方法。利用化学试剂对原始介孔碳进行后处理, 来控制最终介孔碳的性能。例如用强氧化剂氧化作用引入官能团处理碳材料而获得改性介孔碳材料, 从而成功克服有限吸附能力的内在限制。图 6 和图 7 分别为有机官能团表面功能化介孔碳和介孔碳表面引入杂原子改性技术。通过化学试剂氧化将一些含氧官能团($-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等)引入到介孔碳材料表面, 图 8 为将含氧官能团引入碳吸附剂的氧化合成路线, 氧化通常是在单一或混合无机酸和氧化剂存在的回流条件下进行, 除了参考引入官能团的数目和种类以外, 氧化剂的选择还要考虑到官能团与目标污染物结构之间的相互作用机制。湿氧化法是引入官能团最常用的一种方法, 用过硫酸铵硫酸溶液对介孔碳(CMK-3)进行了羧基化, 得到 CMK-3-COOH 对 U(VI) 的吸附量为未修饰时的 1.4 倍^[68]。Sánchez 等^[69]以 SBA-15 为模板, 丙烯为碳前驱体在 HNO_3 和 H_2O_2 条件下通过湿氧化法制备有序介孔碳可以在表面引入高达 9% (质量分数) 的氧, 2 个实验的结果都表明引入的含氧官能团对吸附能力有明显的改善。虽然湿氧化法处理对所有的碳材料都适用, 但是回流的酸对碳材料的物理方面有一定损害。作为一种新方法的氧等离子体处理不仅可以含氧官能团引入到介孔碳表面, 还可以保持其表面的完整性, 有效降低了湿氧化法的损害。

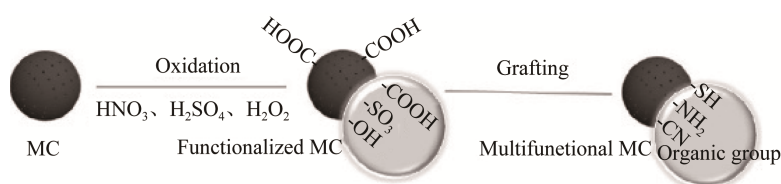
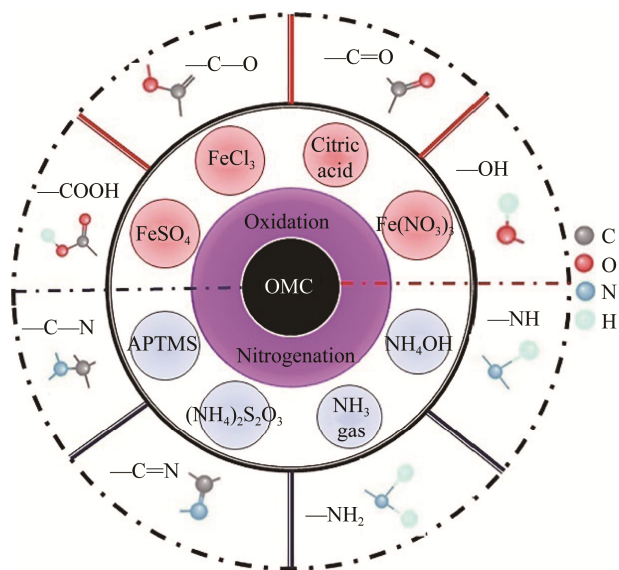


图 6 有机官能团表面功能化介孔碳材料示意图^[32]

Fig. 6 Schematic diagram of surface functionalized mesoporous carbon (MC) materials with organic functional groups^[32]



APTMS is $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$.

图 7 有序介孔碳表面引入杂原子表面改性技术图^[70]

Fig. 7 Surface modification of ordered mesoporous carbon by introducing heteroatom^[70]

3 介孔碳材料对重金属离子吸附

重金属元素在环境中的含量非常低，但是由于容易富集在生物体内，同时又难以被降解，因此对人、动植物以及微生物具有非常大的危害。水体中重金属的来源如图 9 所示，许多重金属为生物体正常生长必需的微量元素，但由于人类的一系列生产生活活动，重金属元素又被排放在环境之中，引起重金属污染。水和土壤系统中最丰富典型的重金属包括铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)、铜(Cu)、汞(Hg)、砷(As)、铁(Fe)、锰(Mn)、银(Ag)、钴(Co)、镍(Ni)。近年来，吸附法被认为是去除重金属离子最有效的方法之一，而活性炭因其具有的大比表面积、官能团和增加重金属对孔内空间可达性性质，展示了在重金属吸附方面的优势，因此碳材料在重金属污染去除方面得到了广泛关注。

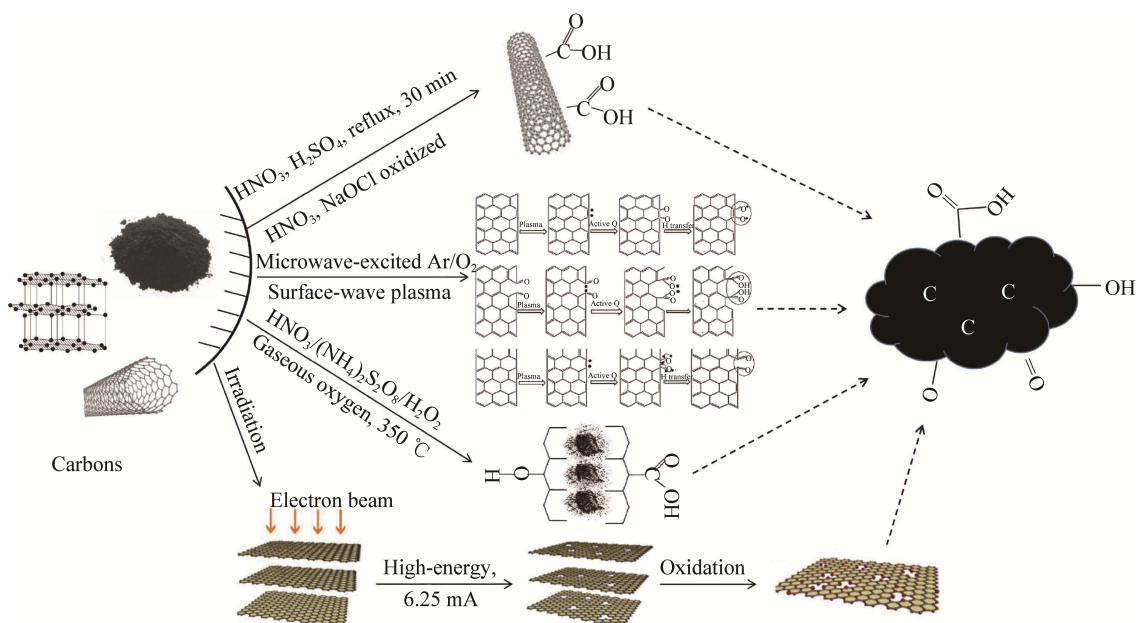
图 8 含氧官能团引入碳吸附剂的典型氧化合成路线图^[71]

Fig. 8 Typical oxidative synthesis roadmap of carbon adsorbents introduced by oxygen-containing functional groups^[71]

3.1 Hg²⁺吸附及其机理研究

Hg(II)作为环境无机汞的主要成分,可与人体蛋白质的半胱氨酸结合,通过硫酸盐甲基化,汞转化为 CH_3Hg —一种主要的有机汞,在食物链中引起高生物积累。目前,在排放到环境中的废水中,必须将 Hg(II)浓度降低到 $0.001\sim 0.002\text{ mg/L}$ ^[72],中国(DB12356—2018)规定废水中汞的上限为 0.001 mg/L ^[73]。

诸多改性介孔碳材料在去除废水中汞离子都有

应用, Anbia 等^[74]通过阳离子和阴离子表面活性剂改性介孔碳对汞的去除率达到 90%以上, 比未改性的介孔碳提高了 40%左右; 聚多巴胺官能化磁性单壁碳纳米管从水溶液中去除汞离子的吸附率达到 91.46%^[75]; Al_2O_3 颗粒改性磁性纳米吸附剂用于从质量浓度 250 mg/L 含汞废水中对汞的吸附率高达 90%以上^[76]。但是传统改性吸附剂与汞的亲合力较弱, 常表现出较低的吸附能力和较差的选择性。研究发现汞与硫有很高的亲合力, 在低 pH 值条件下

形成固体汞, 高 pH 值下形成可溶性汞络合物, 通过将硫掺杂到碳材料中会对 Hg(II) 的去除有一定改善。Zhou 等^[77] 和 Liu 等^[78] 分别采用模板法制备硫

掺杂介孔碳在最佳条件下对汞吸附率达到 97% 和 99%, 由于有机硫和氧化硫为 Hg(II) 提供了吸附位点导致吸附量的增加。

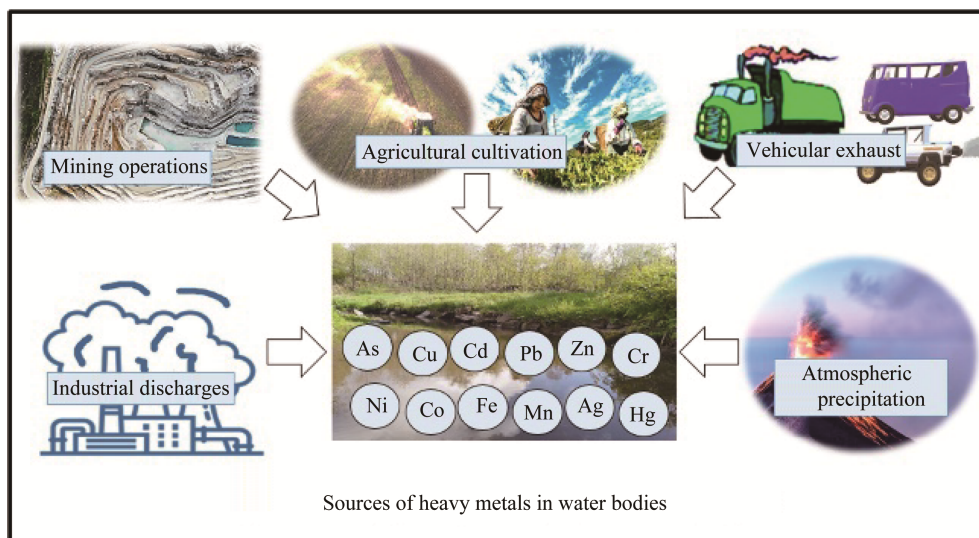


图 9 水体中重金属的不同来源图^[13]

Fig. 9 Different sources of heavy metals in water^[13]

汞吸附过程涉及的机制有沉淀、表面络合、离子交换和络合/螯合等, 通过化学相互作用汞和硫之间形成 HgS, HgS 是一种毒性较小的汞, 具有不溶性和极低的挥发性。以 FeS 去除 Hg 为例, 涉及反应式为: $\text{FeS}_{(s)} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$ 、 $\text{Hg}^{2+} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{HgS}_{(s)} + \text{H}^+$ 、 $\text{FeS}_{(s)} + \text{Hg}^{2+} \leftrightarrow \text{HgS}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}$; 许多去除 Hg(II) 的机制中是将 S 还原为 S^{2-} 更好与 Hg^{2+} 结合, 而对于硫醇(—SH)来说 2 个相邻硫醇的氢可以被 Hg 取代形成 S—Hg—S。携带硫的化合物或者试剂将硫组分引入吸附剂材料中, 或者是与一些材料结合, 例如氧化石墨烯和石墨烯^[79-80]、聚合物^[81]、 Fe_3O_4 ^[82]、有机框架^[83]或其他试剂, 来赋予某些表面官能团并改变比表面积、孔体积、孔径等, 从而形成适合 Hg(II) 吸附的复合吸附剂。这类吸附剂在宽 pH 值范围内(pH 2~12)都可以使用, 并且在多个吸附-解吸循环后仍可以使用, 这就是硫功能化吸附剂去除 Hg(II) 的一般趋势。

3.2 Pb^{2+} 吸附及其机理研究

铅(Pb)是世界上分布最广泛的有毒金属, 主要污染来自采矿、冶炼、燃煤和含铅汽油, 被称作为大阳离子。同时铅是一种具有可回收性和可重复利用金属, 一般饮用水中铅含量的安全界限是 $100 \mu\text{g/L}$, 而最高可接受水平是 $50 \mu\text{g/L}$ ^[84]。

在过往报道研究中, 传统活性炭吸附剂重点是去除有机污染物, 如染料、酚类及挥发性有机化合

物, 而不是去除重金属离子。对重金属离子吸附, 一类铁掺杂改性碳复合材料具有广泛应用。例如: Li 等^[60] 以杨梅核为碳前体合成了铁掺杂有序介孔碳(Fe/BOMC); Xu 等^[85] 通过铁和亚氨基二乙酸改性合成了磁性介孔碳, 对 Pb(II) 的吸附能力分别提高了约 18% 和 21%。在这类复合吸附剂中, Fe 的掺杂保留了很高的微孔体积、中孔体积和高比表面积, 具有丰富的微孔和中孔。与不借助介孔直接从体相扩散到内部相比, 介孔的存在有效缩短了微孔从介孔向碳内部扩散的路径长度, 可以使金属离子容易穿透内部和狭窄的微孔, 从而提高了吸附能力。另一方面 Fe 的引入增加了氧含量和生成了更多的含氧官能团, 在较高的 pH 值含氧基团更多解离, 使吸附剂带负电荷更多, 进一步增强了与阳离子铅的吸附能力。

在另一种有多种离子共存情况中, Barczak 等^[86] 利用 3 种不同 CMK-3 介孔碳(原始、氧化和氨官能化)作为吸附剂从水溶液中去除二价重金属离子 Pb、Cd、Zn、Cu。在低 pH 值条件下, 由于 4 种二价阳离子与 H^+ 之间存在竞争, 并且与带正电的官能团之间存在静电斥力, 导致吸附能力非常弱。随着 pH 值的增加, H^+ 的浓度降低, 金属离子浓度保持不变, H^+ 与金属离子之间对表面官能团的竞争减少, 表面带负电荷的官能团增加(例如—COOH 去质子化), 静电引力增强, 金属离子吸附量增加。但是在同样的官能化和 pH 值条件下, 发现对铅的吸附容量明

显高于其它离子,金属离子与吸附剂上质子化表面之间进行离子交换驱动,Pb(II)通过与氧化官能团的静电相互作用和范德华引力吸附在吸附剂表面。

3.3 Cr(VI)吸附及其机理研究

铬是环境中最普遍的重金属之一,常被视为优先污染物和主要污染物。常以-2~+6价态的形式存在,Cr(VI)在水体系中极易溶,包括氧化态的 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- ,其中Cr(III)和Cr(VI)是自然环境中的稳定形式。

在处理铬的情况中常用吸附剂的作用直接去除溶液中六价铬或者是将溶液中六价铬转化为三价铬然后用吸附剂去除。Abushawish等^[87]和Chen等^[50]分别利用N掺杂活性炭和N、S双原子共掺杂介孔碳片来去除溶液中的六价铬,碳的高比表面积和氮硫掺杂带正电荷官能团的综合作用产生一种能够提供高吸附能力吸附六价铬的吸附剂,这样对六价铬起到直接去除作用。在较低pH值下,六价铬存在形式主要为 HCrO_4^- ,此时掺杂带正电荷的吸附剂和带负电荷的 HCrO_4^- 发生静电吸引。随着pH值增加 HCrO_4^- 转化为 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,此时由于 OH^- 和铬酸盐离子之间的竞争,当后者竞争力占优势时与吸附剂作用,表现为吸附能力降低,因此铬在酸性条件下的吸附效率明显高于碱性条件。在此基础上,就有研究者利用酸化改性合成介孔碳复合材料吸附六价铬。Li等^[88]和Zhou等^[89]分别用硝酸和硫酸改性含铁磁性介孔碳纳米球作为六价铬的分离吸附剂,这种酸化改性含铁磁性复合材料具有吸附和还原双重功能。此时存在3种作用机制,第1种机制酸官能团充当电子供体将Cr(VI)还原为Cr(III),这类吸附剂含有比碱性位点更多的酸官能团。第2种机制中Cr(VI)通过阴离子吸附在碱性位点上,被相邻的电子供体还原为Cr(III),然后Cr(III)通过静电斥力释放到溶液中。第3种机制涉及Cr(III)在酸位点上的吸附(阳离子交换)过程。溶液中Cr(III)的存在状态包括 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 、 CrOH^{2+} 。当pH值达到一定时, Cr^{3+} 转化为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 胶体颗粒,同时Fe被氧化,与 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 胶体颗粒形成 $\text{Fe}-\text{Cr}(\text{OH})_3$ 络合物,这种络合物可以通过磁分离实现除铬。酸官能团在Cr(VI)还原为Cr(III)中起主要作用,而碱性官能团通过静电相互作用增强Cr(VI)物种的吸附^[90]。

4 结语

高比表面积、大孔体积以及较好的水热稳定性和亲有机物等特性,致使介孔碳材料在吸附分离、催

化活性、载体和功能性材料方面具有巨大的应用价值。结合以前的文献研究,本文阐述了介孔碳材料在制备、改性和去除重金属污染方面的应用。

1) 活化法在碳化和活化过程温度难以控制,导致碳损失较高且活化后的材料孔隙结构会受到一定破坏。模板法是目前应用最多、效果最好的介孔碳材料制备方法。溶胶-凝胶法制备方法较温和,在合成优良磁性生物炭吸附剂方面有很好的潜力。

2) 介孔碳改性主要有原子掺杂和表面改性2类方法,非金属原子共掺杂比单原子掺杂具有更大的优势;金属原子掺杂以过渡金属和稀有金属为主,过渡金属掺杂得到的碳材料表现出很好的催化活性和电容性,是作为超级电容器的潜力选择;稀有金属以钼、钕、铈为主的改性材料主要应用于染料废水的吸附。表面功能化主要通过化学试剂催化氧化引入官能团制备介孔碳材料来克服有限吸附能力的内在限制。

3) 介孔活性炭较大比表面积、官能团和增加重金属对孔内空间的可达性,证明了介孔活性炭非常适合作为去除重金属的吸附剂,在去除汞、铅、铬等方面都有广泛的应用前景。

为了让介孔碳材料在去除废水污染物领域保持强大竞争力,优化其性能以及拓展应用范围,有以下几点展望。

1) 利用活性炭改性因碳化条件和执行活化方式(物理或化学)而异,不仅存在废活性炭的处理问题,而且还存在其快速饱和的缺点。这种饱和和碳的再生步骤复杂昂贵,并且会导致吸附剂的损失,对于中小型企业由于成本高而无法采用进行规模化生产。因此找到更为经济的再生工艺或者是有更好的改性方法来解决活性炭所存在的废处理二次污染和回收率问题。

2) 目前对于水中各种重金属的吸附脱除研究主要集中在重金属阳离子上,对其羟基化合物离子或其它络合离子的具体吸附研究较少。需要进一步对羟基化合物离子或其它络合离子的吸附过程和机理探究,在未来,有可能探索和改进吸附材料对多组分混合污染物的高度选择性吸附。

3) 吸附剂的磁化或与膜技术的结合可以确保完全去除吸附剂,利用磁化和膜技术改性结合在重金属离子去除方面或许有更好前景。

参考文献:

[1] 汪振文,王会才,杨继斌,等. 吸附法去除水中重金属复合污染物

- 的研究状况[J]. 稀有金属, 2020, 44(1): 87–99.
- WANG Zhenwen, WANG Huicai, YANG Jibin, et al. Chin J Rare Met, 2020, 44(1): 87–99.
- [2] DUAN C Y, MA T Y, WANG J Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review[J]. J Water Process Eng, 2020, 37: 101339.
- [3] NEOLAKA Y A B, RIWU A A P, AIGBE U O, et al. Potential of activated carbon from various sources as a low-cost adsorbent to remove heavy metals and synthetic dyes[J]. Results Chem, 2023, 5: 100711.
- [4] MOR S, CHHODEN K, NEGI P, et al. Utilization of nano-alumina and activated charcoal for phosphate removal from wastewater[J]. Environ Nanotechnol Monit Manag, 2017, 7: 15–23.
- [5] BESSA R A, FRANÇA A M M, PEREIRA A L S, et al. Hierarchical zeolite based on multiporous zeolite A and bacterial cellulose: An efficient adsorbent of Pb^{2+} [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2021, 312: 110752.
- [6] ABIDI N, ERRAIS E, DUPLAY J, et al. Treatment of dye-containing effluent by natural clay[J]. J Clean Prod, 2015, 86: 432–440.
- [7] CHOI J M, JEONG D, CHO E, et al. Chemically functionalized silica gel with alkynyl terminated monolayers as an efficient new material for removal of mercury ions from water[J]. J Ind Eng Chem, 2016, 35: 376–382.
- [8] MA M J, YING H J, CAO F F, et al. Adsorption of Congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO_2 physical activation[J]. Chin J Chem Eng, 2020, 28(4): 1069–1076.
- [9] DARABI MAHBOUB M J, AHMADPOUR A, RASHIDI H, et al. Investigating parameters on the preparation of mesoporous activated carbons by the combination of chemical and physical activations using the Taguchi method[J]. Adsorption, 2012, 18(3–4): 297–305.
- [10] YAO S H, ZHANG J J, SHEN D K, et al. Removal of Pb(II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 463: 118–127.
- [11] TSAI C Y, LIN P Y, HSIEH S L, et al. Engineered mesoporous biochar derived from rice husk for efficient removal of malachite green from wastewaters[J]. Bioresour Technol, 2022, 347: 126749.
- [12] QU Y N, LIU L, LI L S, et al. Synthesis of nitrogen and phosphorus co-doped carbon with tunable hierarchical porous structure from rice husk for high performance supercapacitors[J]. Int J Electrochem Sci, 2020, 15(3): 2399–2413.
- [13] MARIANA M, H P S A K, MISTAR E M, et al. Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption[J]. J Water Process Eng, 2021, 43: 102221.
- [14] EL-SAYED G O, YEHIA M M, ASAAD A A. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid[J]. Water Resour Ind, 2014, 7–8: 66–75.
- [15] HAGHBIN M R, NIKNAM SHAHRAK M. Process conditions optimization for the fabrication of highly porous activated carbon from date palm bark wastes for removing pollutants from water[J]. Powder Technol, 2021, 377: 890–899.
- [16] MARZBALI M H, ESMAIELI M, ABOLGHASEMI H, et al. Tetracycline adsorption by H_3PO_4 -activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study[J]. Process Saf Environ Prot, 2016, 102: 700–709.
- [17] HUANG Y, LI S X, CHEN J H, et al. Adsorption of Pb(II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using H_3PO_4 activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies[J]. Appl Surf Sci, 2014, 293: 160–168.
- [18] ROSAS J M, RUIZ-ROSAS R, RODRÍGUEZ-MIRASOL J, et al. Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons[J]. Carbon, 2012, 50(4): 1523–1537.
- [19] RAI M K, SHAHI G, MEENA V, et al. Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H_3PO_4 [J]. Resour Effic Technol, 2016, 2: S63–S70.
- [20] HADOUN H, SADAOUI Z, SOUAMI N, et al. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation[J]. Appl Surf Sci, 2013, 280: 1–7.
- [21] 吴明铂, 李玲燕, 刘军, 等. 稻壳基介孔炭的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 新型炭材料, 2015, 30(5): 471–475.
- WU Mingbo, LI Lingyan, LIU Jun, et al. N Carbon Mater, 2015, 30(5): 471–475.
- [22] SUN H, MA M Z, FAN M M, et al. Controllable preparation of biomass derived mesoporous activated carbon supported nano-CaO catalysts for biodiesel production[J]. Energy, 2022, 261: 125369.
- [23] RYOO R, JOO S H, JUN S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(37): 7743–7746.
- [24] 宋怀河, 李丽霞, 陈晓红. 有序介孔炭的模板合成进展[J]. 新型炭材料, 2006, 21(4): 374–383.
- SONG Huaihe, LI Lixia, CHEN Xiaohong. N Carbon Mater, 2006, 21(4): 374–383.
- [25] SHI J S, LI W B, LI D. Synthesis, nickel decoration, and hydrogen adsorption of silica-templated mesoporous carbon material with high surface area[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(41): 23430–23435.
- [26] LU H L, DAI W J, ZHENG M B, et al. Electrochemical capacitive behaviors of ordered mesoporous carbons with controllable pore sizes[J]. J Power Sources, 2012, 209: 243–250.
- [27] ZHAO H M, DI C M, WANG L, et al. Synthesis of mesoporous graphitic C_3N_4 using cross-linked bimodal mesoporous SBA-15 as a hard template[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2015, 208: 98–104.
- [28] LI H C, SAKAMOTO Y, LI Y S, et al. Synthesis of carbon replicas of SBA-1 and SBA-7 mesoporous silicas[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2006, 95(1–3): 193–199.
- [29] LIANG Y R, LIU H, LI Z H, et al. *In situ* polydopamine coating-directed synthesis of nitrogen-doped ordered nanoporous carbons with superior performance in supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(48): 15207–15211.
- [30] RAMESH A, MANIGANDAN R, ALI B M, et al. Selective oxidation of benzyl alcohol over sulphated zirconia incorporated ordered mesoporous carbon by a hard template method[J]. J Alloys Compd, 2022, 918: 165729.
- [31] 王媛媛, 陈爱兵, 张向京, 等. 软模板法合成介孔碳材料的研究与展望[J]. 化工新型材料, 2013, 41(6): 15–17.
- WANG Yuanyuan, CHEN Aibing, ZHANG Xiangjing, et al. N Chem Mater, 2013, 41(6): 15–17.
- [32] 张宁, 李育珍, 夏云生, 等. 介孔碳材料的制备、功能化与应用研究进展[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(7): 1048–1056.
- ZHANG Ning, LI Yuzhen, XIA Yunsheng, et al. Chem Res Appl, 2018, 30(7): 1048–1056.
- [33] MA T Y, LIU L, YUAN Z Y. Direct synthesis of ordered mesoporous carbons[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(9): 3977–4003.
- [34] 卢山, 巩冠群, 张英杰, 等. 介孔碳材料的制备研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(11): 3304–3309.
- LU Shan, GONG Guanqun, ZHANG Yingjie, et al. Appl Chem Ind, 2022, 51(11): 3304–3309.
- [35] IBRAHIM I, ALI I O, SALAMA T M, et al. Synthesis of magnetically

- recyclable spinel ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Zn, Co, Mn}$) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2016, 181: 389–402.
- [36] ZHANG B, MEI M, LI K W, et al. One-pot synthesis of MnFe_2O_4 functionalized magnetic biochar by the sol-gel pyrolysis method for diclofenac sodium removal[J]. *J Clean Prod*, 2022, 381: 135210.
- [37] WANG H, SHAO Y, MEI S L, et al. Polymer-derived heteroatom-doped porous carbon materials[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(17): 9363–9419.
- [38] TIAN S C, WU J, ZHANG X H, et al. Capacitive deionization with nitrogen-doped highly ordered mesoporous carbon electrodes[J]. *Chem Eng J*, 2020, 380: 122514.
- [39] LI Y, ZHU S M, LIU Q L, et al. N-doped porous carbon with magnetic particles formed *in situ* for enhanced Cr(VI) removal[J]. *Water Res*, 2013, 47(12): 4188–4197.
- [40] NAUSHAD M, AHAMAD T, AL-MASWARI B M, et al. Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium[J]. *Chem Eng J*, 2017, 330: 1351–1360.
- [41] DU P C, LIU L H, DONG Y W, et al. Synthesis of hierarchically porous boron-doped carbon material with enhanced surface hydrophobicity and porosity for improved supercapacitor performance[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 370: 137801.
- [42] GAO J, WANG X Y, ZHANG Y W, et al. Boron-doped ordered mesoporous carbons for the application of supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 207: 266–274.
- [43] ZHU Y P, LIU Y L, LIU Y P, et al. Direct synthesis of phosphorus-doped mesoporous carbon materials for efficient electrocatalytic oxygen reduction[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(18): 2903–2909.
- [44] 周丹, 刘博, 陈思远, 等. 磷掺杂碳材料的制备、表征及应用进展[J]. *工业催化*, 2020, 28(6): 7–17.
ZHOU Dan, LIU Bo, CHEN Siyuan, et al. *Ind Catal*, 2020, 28(6): 7–17.
- [45] XIE Y L, SHAO S P, GUO Q N. Synthesis and properties of P-doped mesoporous carbon[J]. *J Appl Electrochem*, 2022, 52(8): 1197–1205.
- [46] ZHAO H, HU Z P, ZHU Y P, et al. P-doped mesoporous carbons for high-efficiency electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Chin J Catal*, 2019, 40(9): 1366–1374.
- [47] DENG W F, ZHANG Y J, YANG L, et al. Sulfur-doped porous carbon nanosheets as an advanced electrode material for supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(17): 13046–13051.
- [48] ZHANG B W, PETCHER S, GAO H, et al. Magnetic sulfur-doped carbons for mercury adsorption[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 603: 728–737.
- [49] SAKA C, TEĞİN İ, KAHVECIOĞLU K. Sulphur-doped carbon particles from almond shells as cheap adsorbent for efficient Cd(II) adsorption[J]. *Diam Relat Mater*, 2023, 131: 109542.
- [50] CHEN F, ZHANG M, MA L L, et al. Nitrogen and sulfur codoped micro-mesoporous carbon sheets derived from natural biomass for synergistic removal of chromium(VI): Adsorption behavior and computing mechanism[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 730: 138930.
- [51] XIAO W, JIANG X P, LIU X, et al. Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials[J]. *J Clean Prod*, 2021, 284: 124773.
- [52] BHATNAGAR A, HOGLAND W, MARQUES M, et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications[J]. *Chem Eng J*, 2013, 219: 499–511.
- [53] GOSCIANSKA J, MARCINIAK M, PIETRZAK R. Ordered mesoporous carbons modified with cerium as effective adsorbents for azo dyes removal[J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 154: 236–245.
- [54] ZHANG C, LI Y Y, LI Y J, et al. Synthesis and Zn(II) modification of hierarchical porous carbon materials from petroleum pitch for effective adsorption of organic dyes[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 379–386.
- [55] WU R P, YE Q, WU K, et al. Potassium-modified ordered mesoporous carbon materials (K-CMK-3): Highly efficient adsorbents for NO adsorption at low temperatures[J]. *J Solid State Chem*, 2021, 294: 121844.
- [56] GIASAFAKI D, CHARALAMBOPOULOU G, BOURLINOS A, et al. A hydrogen sorption study on a Pd-doped CMK-3 type ordered mesoporous carbon[J]. *Adsorption*, 2013, 19(2–4): 803–811.
- [57] WAHAB M A, AZAD HOSSAIN S M, MASUD M K, et al. Nanoarchitected superparamagnetic iron oxide-doped mesoporous carbon nanozymes for glucose sensing[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2022, 366: 131980.
- [58] LIU X N, FU J Y, TANG Y W, et al. Mg-coordinated self-assembly of MgO-doped ordered mesoporous carbons for selective recovery of phosphorus from aqueous solutions[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126748.
- [59] WANG Z Y, HU W M, KANG Z H, et al. Arsenate adsorption on iron-impregnated ordered mesoporous carbon: Fast kinetics and mass transfer evaluation[J]. *Chem Eng J*, 2019, 357: 463–472.
- [60] LI K Q, ZHOU Y, LI J, et al. Soft-templating synthesis of partially graphitic Fe-embedded ordered mesoporous carbon with rich micropores from bayberry kernel and its adsorption for Pb(II) and Cr(III) [J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2018, 82: 312–321.
- [61] RAMADASS K, LAKHI K S, SATHISH C, et al. Copper nanoparticles decorated N-doped mesoporous carbon with bimodal pores for selective gas separation and energy storage applications[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134056.
- [62] GU Z M, DENG B L, YANG J. Synthesis and evaluation of iron-containing ordered mesoporous carbon (FeOMC) for arsenic adsorption[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, 102(1–3): 265–273.
- [63] GOSCIANSKA J, MARCINIAK M, PIETRZAK R. Mesoporous carbons modified with lanthanum(III) chloride for methyl orange adsorption[J]. *Chem Eng J*, 2014, 247: 258–264.
- [64] HU X, JIA L J, CHENG J, et al. Magnetic ordered mesoporous carbon materials for adsorption of minocycline from aqueous solution: preparation, characterization and adsorption mechanism[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 362: 1–8.
- [65] ZHANG Q Y, LI B, MA Z, et al. One-step nanocasting synthesis of mesostructured magnetic $\text{Fe}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{graphitic carbon}$ composites[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 617: 713–715.
- [66] ZHU D C, SHAO J G, LI Z Q, et al. Nano nickel embedded in N-doped CNTs-supported porous biochar for adsorption-reduction of hexavalent chromium[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 416: 125693.
- [67] GOSCIANSKA J, CIESIELCZYK F. Lanthanum enriched aminosilane-grafted mesoporous carbon material for efficient adsorption of tartrazine azo dye[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 280: 7–19.
- [68] WANG Y Q, ZHANG Z B, LIU Y H, et al. Adsorption of U(VI) from aqueous solution by the carboxyl-mesoporous carbon[J]. *Chem Eng J*,

- 2012, 198–199: 246–253.
- [69] SÁNCHEZ-SÁNCHEZ A, SUÁREZ-GARCÍA F, MARTÍNEZ-ALONSO A, et al. Surface modification of nanocast ordered mesoporous carbons through a wet oxidation method[J]. *Carbon*, 2013, 62: 193–203.
- [70] GANG D, UDDIN AHMAD Z, LIAN Q Y, et al. A review of adsorptive remediation of environmental pollutants from aqueous phase by ordered mesoporous carbon[J]. *Chem Eng J*, 2021, 403: 126286.
- [71] YANG X D, WAN Y S, ZHENG Y L, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review[J]. *Chem Eng J*, 2019, 366: 608–621.
- [72] REN M Y, DING S M, FU Z, et al. Seasonal antimony pollution caused by high mobility of antimony in sediments: *In situ* evidence and mechanical interpretation[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 367: 427–436.
- [73] TANG Q, COLLINS A L, WEN A B, et al. Particle size differentiation explains flow regulation controls on sediment sorting in the water-level fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 633: 1114–1125.
- [74] ANBIA M, AMIRMAHMOODI S. Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants[J]. *Arab J Chem*, 2016, 9: S319–S325.
- [75] GHASEMI S S, HADAVIFAR M, MALEKI B, et al. Adsorption of mercury ions from synthetic aqueous solution using polydopamine decorated SWCNTs[J]. *J Water Process Eng*, 2019, 32: 100965.
- [76] 程壮, 孙好芬, 唐沂珍, 等. 含汞废水处理技术研究进展[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(4): 301–307.
CHENG Zhuang, SUN Haofen, TANG Yizhen, et al. *Hydrometall China*, 2022, 41(4): 301–307.
- [77] ZHOU Q, DI G C, SONG T, et al. Template synthesis of sulfur-doped mesoporous carbon for efficiently removing gas-phase elemental mercury from flue gas[J]. *Fuel*, 2022, 321: 124112.
- [78] LIU Y, WANG J X, WANG T, et al. Removing mercury from flue gas by sulfur-doped zeolite-templated carbon: Synthesize and adsorption mechanism[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 294: 121228.
- [79] KAZEMI A, BAHRAMIFAR N, HEYDARI A, et al. Synthesis and sustainable assessment of thiol-functionalization of magnetic graphene oxide and superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ for Hg(II) removal from aqueous solution and petrochemical wastewater[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2019, 95: 78–93.
- [80] HUANG Y, GONG Y Y, TANG J C, et al. Effective removal of inorganic mercury and methylmercury from aqueous solution using novel thiol-functionalized graphene oxide/Fe-Mn composite[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 366: 130–139.
- [81] WANG Y F, QU R J, PAN F W, et al. Preparation and characterization of thiol- and amino-functionalized polysilsesquioxane coated poly(p-phenyleneterephthal amide) fibers and their adsorption properties towards Hg(II)[J]. *Chem Eng J*, 2017, 317: 187–203.
- [82] WANG Z X, XU J, HU Y J, et al. Functional nanomaterials: study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic Fe₃O₄@SiO₂-SH nanoparticles[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, 60: 394–402.
- [83] SONG Y H, LU M C, HUANG B, et al. Decoration of defective MoS₂ nanosheets with Fe₃O₄ nanoparticles as superior magnetic adsorbent for highly selective and efficient mercury ions (Hg²⁺) removal[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 737: 113–121.
- [84] KUMAR V, DWIVEDI S K, OH S. A critical review on lead removal from industrial wastewater: Recent advances and future outlook[J]. *J Water Process Eng*, 2022, 45: 102518.
- [85] XU N H, LI M, TIAN K X, et al. Efficient removal of Pb(II) by iminodiacetic acid modified magnetic mesoporous carbon[J]. *Mater Chem Phys*, 2023, 301: 127662.
- [86] BARCZAK M, MICHALAK-ZWIERZ K, GDULA K, et al. Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2015, 211: 162–173.
- [87] ABUSHAWISH A, ALMANASSRA I W, BACKER S N, et al. High-efficiency removal of hexavalent chromium from contaminated water using nitrogen-doped activated carbon: Kinetics and isotherm study[J]. *Mater Chem Phys*, 2022, 291: 126758.
- [88] LI S H, LIU L, YU Y F, et al. Fe₃O₄ modified mesoporous carbon nanospheres: Magnetically separable adsorbent for hexavalent chromium[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 698: 20–26.
- [89] ZHOU J G, WANG Y F, WANG J T, et al. Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 462: 200–207.
- [90] VALENTÍN-REYES J, GARCÍA-REYES R B, GARCÍA-GONZÁLEZ A, et al. Adsorption mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solutions on modified activated carbons[J]. *J Environ Manage*, 2019, 236: 815–822.

Adsorption of Heavy Metal Ions in Wastewater by Mesoporous Activated Carbon

FENG Bo^{1,2,3}, WEN Yang^{1,2}, LIU Li^{1,2}, Jefferson MABOUNDA^{1,2}

(1. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Mining Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3. Collaborative Innovation Center for Development and Utilization of Rare Metal Resources Co-Sponsored by Ministry of Education and Jiangxi Province, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Extended Abstract

Mesoporous activated carbon as a kind of non-silica-based mesoporous functional material is widely used in many fields such as catalysis, electrochemistry, supercapacitors, biomedicine, and adsorption due to its small pore size (*i.e.*, 2–50 nm), high specific surface area, large pore size and volume of porosity, easy to modify the surface, and good hydrothermal stability. The development of mesoporous materials benefits from the rapid application of mesoporous activated carbon as an adsorbent in the field of adsorption. However, mesoporous carbon is not as widely utilized as mesoporous silica, and mesoporous carbon materials become

popular just in recent years.

This review represented recent development on the synthesis and preparation of mesoporous activated carbon materials by physical activation method, chemical activation method, hard template method, soft template method and sol–gel method. The common types of templating agents in the preparation of hard template method and soft template method were enumerated. Silica is widely used as a template, and a class of low-cost, easy-to-remove and environmentally friendly templating agents were derived. The application of excellent magnetic biochar in sol–gel method was analyzed. The physical properties of carbon materials synthesized from different carbon precursors under the condition of H_3PO_4 as an activator were summarized. The control of pore size structure and morphology during the preparation of mesoporous carbon materials obtained by different methods were discussed. The current status of various methods in the preparation of mesoporous activated carbon materials was introduced. The advantages and disadvantages of the various methods in the synthesis of mesoporous activated carbon materials were analyzed. The four types of methods for structural modification and functionalization of mesoporous activated carbon materials by elemental doping of nitrogen, boron, phosphorus and sulfur in non-metals, transition metal doping led by iron, lanthanum, neodymium and cerium-dominated rare metal doping and oxidative modification of surface functionalization were described. The physical properties of carbon materials synthesized from some of the metal doped carbon precursor templates were discussed. The key role of introduction in mesoporous activated carbon materials undergoing structural modification was indicated *via* the introduction of functional groups through catalytic oxidation by chemical reagents to overcome the intrinsic limitation of limited adsorption capacity. Also, recent development on the adsorption of heavy metal ions was mentioned. In addition to some common metal elements, some niche metals (*i.e.*, cobalt) were utilized in doping. In the adsorption of heavy metal ions by mesoporous carbon materials, the sources of heavy metals in water body were introduced, and the application of mesoporous activated carbon materials before and after modification for the removal of heavy metal ions (*i.e.*, mercury, lead, and chromium) in wastewater was briefly described. Compared to the conventional activated carbon adsorbents on the removal of organic pollutants (*i.e.*, dyes, phenols and volatile organic compounds), the mesoporous carbon materials have advantages in the removal of mercury by mercury-sulphur binding, and heavy metals (*i.e.*, lead and hexavalent chromium, *etc.*). The mechanisms (*i.e.*, electrostatic interaction, ion exchange and surface complexation) in the adsorption process of mercury, lead, and chromium ions were summarized.

Summary and prospects This review represented recent development on the mesoporous carbon materials for the adsorption of heavy metal ions in wastewater. Mesoporous activated carbon with larger specific surface area, functional groups and increased accessibility was suitable as an adsorbent for the removal of heavy metal ions. The existing work on the adsorption and removal research mainly focused on the removal of heavy metal cations in wastewater. There were some problems like elemental doping monoculture, rapid saturation of activated carbon, waste treatment of secondary pollution and low recovery rate. Therefore, future work could involve the development of more elemental co-doping, the use of magnetic adsorbent or the combination of membrane technology for the specific adsorption of hydroxyl compounds ions or other complex ions in order to achieve a great adsorption selectivity for multi-component mixed pollutants.

Keywords mesoporous activated carbon; activation; doping; composites; heavy metal