

氧化石墨烯在环境污染物吸附与降解中机制研究进展

何媛¹ 李晓凡¹ 黄德毅²

1. 山东省济南生态环境监测中心; 2. 山东省环科院环境检测有限公司

摘要: 含有染料、重金属和有机化合物等污染物的废水因其化学性质稳定, 很难被生物分解, 因而对环境严重, 为人类健康和生态系统带来很大危害。氧化石墨烯因具有较大的表面积和较多含氧官能团, 逐渐变成一种有效去除污染物的材料。氧化石墨烯吸附污染物主要依靠材料表面的 $\pi-\pi$ 作用、静电吸附、官能团结合和疏水作用, 分解污染物则需要利用其光催化活性和参与 Fenton 反应的能力。研究发现, 氧化石墨烯和其复合材料在处理废水, 特别是去除重金属时效果良好, 吸附量和去除率都高于常规材料。目前研究重点集中在将氧化石墨烯和其他材料复合, 增强其吸附和分解能力。研发出特定吸附特定污染物的氧化石墨烯材料, 有望拓展其在实际废水处理中的应用, 使之成为更高效的污染治理工具。

关键词: 氧化石墨烯; 复合效应; 吸附能力; 降解效率

1 引言

现代社会的工业化、城市化和农业的快速发展, 显著提高了人们的生活水平。然而, 这一进程产生的大量污染物未能得到有效处理, 使得环境问题日益严峻。由于缺少环境监测机制, 这些污染物大量排入水体, 严重破坏了生态平衡。环境污染治理已成为关乎全球生态安全的重大课题: 联合国环境规划最新数据显示, 工业活动每年向水体排放超过 300 万 t 合成染料、450 万 t 重金属及大量难降解有机污染物, 这些化学物质通过食物链富集作用致使超过 2 亿人的健康受到威胁。氧化石墨烯 (GO) 的层状结构和大量活性基团让它成为环境修复材料研究的热点。这种材料有很多优点: 表面积大、导热好、透光性强、导电性能优异。它的表面积能达到 $2\,630\text{ m}^2/\text{g}$, 表面带有大量酸性基团, 通过静电吸引、分子间作用力和氢键等方式能有效捕捉污染物。

GO 的大表面积和导电性让它成为

纳米零价铁 (nZVI) 的好帮手, 既能分散铁颗粒防止结块, 又能提高电子传递效率。试验证明, GO 与 nZVI 结合使用时, 分解染料 (特别是亚甲基蓝) 的效果更好, 能产生更多活性氧, 加快污染物分解。GO 吸附亚甲基蓝的能力最高达到 467 mg/g , 去除铅离子的效率可达 98.7%, 远超普通活性炭。但仅用 GO 吸附污染物存在两个问题: 第一, 污染物仅被吸附, 没有彻底分解, 可能再次释放。第二, GO 薄片易粘连, 降低有效吸附面积。目前, 将 GO 和其他材料结合的产品效果最佳。比如用硫掺杂的氧化石墨烯复合材料 (SMO-rGO), 经过多次使用仍然保持稳定, 适合实际环境修复。把还原氧化石墨烯 (rGO) 和尖晶石型氧化物复合, 能形成纳米级的混合结构, 这种材料导电子能力更强, 催化效果更好。测试发现, 用蒽和茈改性的 rGO 材料 (rGOQDT) 吸附多环芳烃的效率比普通 GO 高 40 倍, 分解污染物的速度也更快。通过在 GO 表面

添加氨基、磺酸基等基团, 可以控制材料表面的电性, 使其对特定污染物的吸附能力提高 40% ~ 60%。比如 GO 与四氧化三铁复合后, 吸附六价铬的能力是纯 GO 的 2.3 倍; GO 与二氧化钛复合后, 在普通光照下分解苯酚的效率能达到 91.4%。

虽然 GO 本身性能单一, 但目前已经有大量研究证明, 单独使用 GO 很难彻底处理多种污染物。本文将重点研究如何将 GO 与其他材料组合使用, 通过复合提升吸附和分解污染物的能力。

2 石墨烯基材料的特性

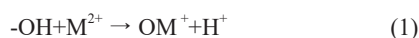
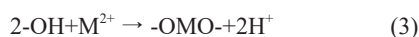
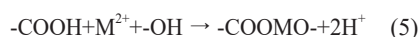
氧化石墨烯 (GO) 表面和边缘带有大量含氧官能团。这些官能团之间存在静电排斥, 所以 GO 在水里能均匀分散。同时, 这些含氧基团通过静电吸引、氢键和结合作用, 与染料、重金属和有机污染物结合, 帮助吸附污染物。氢键、 $\pi-\pi$ 堆积和静电作用让 GO 和污染物结合更牢固^[1-3]。比如亚甲基蓝

(MB) 染料在 GO 表面吸附效果很好, 主要因为官能团帮助染料分子粘在 GO 表面^[4,5]。污染物在 GO 表面的吸附过程符合准二级动力学, 这说明吸附速度和 GO 表面的活性位点数量有关^[6], 具体过程如图 1 所示。同时, 热力学研究显示: 吸附过程会自然发生并吸热, 所以提高温度可能增强吸附能力。GO 吸附污染物主要靠几个因素: 官能团的作用、大表面积、静电吸引、 $\pi-\pi$ 作用和疏水效应。这些因素同时作用, 使得 GO 能有效吸附重金属、染料和药物等污染物。

3 GO 研究现状

3.1 吸附机制

石墨烯基材料对金属离子的吸附现象主要是由于其表面官能团与金属离子之间存在的静电吸引、络合以及离子交换作用, 具体来说, 金属阳离子与吸附剂表面的负电荷以及 $C\pi$ 电子之间会发生静电相互作用^[7,8]。此外, 形成电子供体-受体复合物的机制是由于吸附剂中未共享的电子对与缺乏电子的金属离子原子之间建立了配位键。用于络合和离子交换的石墨烯基材料的表面官能团种类繁多, 包括羟基、羧基、内酯基、酚基、亚胺、胺以及磺化基团^[9-13]。当将改性纳米零价铁 (nZVI) 应用于石墨烯, 以处理二价金属或去除石墨烯基材料中的铬 (VI) 时, 金属离子的还原反应同样对吸附过程产生了积极影响。值得注意的是, 在碱性条件下进行吸附^[14]。研究时, 沉淀现象亦需纳入考量。具体而言, 二价金属离子 (M^{2+}) 可以与氧含量丰富的氧化石墨烯 (GO) 表面官能团发生结合, 而其络合反应^[15]可用特定的方程进行描述:



在 GO 的基平面上存在羟基和环氧基团, 同时可能还包括位于其边缘的羰基和羧基。从图 2 可以推测, M^{2+} 的吸附位点位于 GO 的表面上, 其中羟基和羧基主要参与了 M 的键合过程。

3.2 降解机制

石墨烯基纳米材料作为光催化剂, 其比表面积较大, 吸附性能更加优越, 并且在可见光催化活性方面表现出色。这些特性使得石墨烯基光催化剂在抑制光激发电子-空穴对复合方面具有较好的能力, 从而被广泛认可为高效且环保的污染物降解材料。研究显示还原氧化石墨烯与二氧化钛的纳米复合材料能够有效增强光催化降解性能, 成功去除包括尼古丁、苯酚和三氯生在内的多种有机化合物。此外, 添加了铁催化剂的石墨烯基纳米材料, 如 $Fe_3O_4-Mn_3O_4/rGO$ 和 $CeO/FeO-rGO$ ^[17-20], 已被应用于芬顿工艺去除抗生素, 具体降解效果可参考图 3 所示。就降解效率而言, 氧化石墨烯基材料在降解酚和双酚 A 时, 分别

达到了 88.7% 和 75.7% 的降解率, 而双金属 $CeO-FeO-rGO$ 非均相芬顿催化剂在磺胺二甲嘧啶的降解试验中显示出了高达 78% 的降解率。值得注意的是, $rGOs/Fe_2O_3/PPy$ 三元水凝胶在 120 min 内完全降解了 80 mg/L 的美蓝, 显示出显著优于纯 Fe_2O_3 的降解效率。此外, GO/Mn_3O_4 复合材料通过 $Mn-O-H$ 键的引入显著提高了催化剂的稳定性和耐久性, 而通过 γ 射线照射制备的氢化石墨烯的催化效率也优于使用 $NaHSO_3$ 还原的氧化石墨烯。

氧化石墨烯及其复合材料在污水处理方面性能优异, 特别是在去除重金属方面优势显著。比如, $GO-ZrP$ 材料吸附镉离子的量达到 232.3 mg/g。NiO-GO 材料吸附铅离子的量为 198.0 mg/g。其中 Fe_3O_4-GO 吸附镉的量最高, 达到 435.85 mg/g。SiO₂NH₂-GO 材料处理染料效果亦较佳: 吸附亚甲基蓝 (MB) 的量为 300.0 mg/g, 罗丹明 B (RhB) 358.0 mg/g, 甲基橙 (MV) 178.0 mg/g。

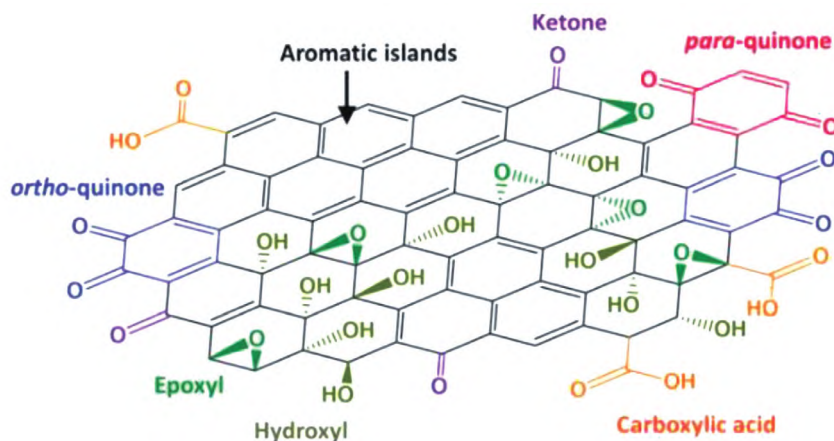


图 1 氧化石墨烯的模型及表面含氧官能团

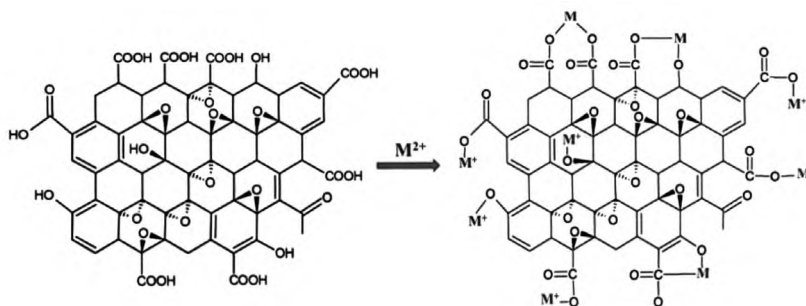


图 2 GO 对重金属污染物吸附机理^[16]

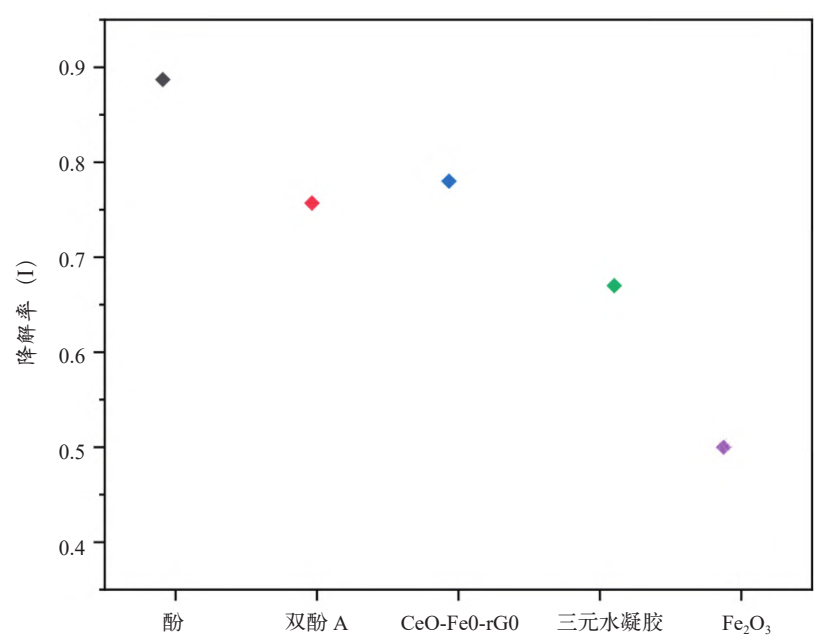


图 3 氧化石墨烯基材料在不同污水中的降解率

此外，多壁碳纳米管（MWCNTs）去除锌离子的效率达到 80%。经过改性后，这种材料吸附铜、锌、铁、铅的能力分别达到 333.3 mg/g、500.0 mg/g、333.3 mg/g 和 500.0 mg/g^[21]。

3.3 环境应用前景

氧化石墨烯表面积大，表面带有大量含氧基团，容易吸水分散，吸附能力强。它的片状结构和大表面积非常适合处理污染物。试验证明，氧化石墨烯处理重金属和染料废水的效果优于传统材料。氧化石墨烯在水里会变化分解，这些变化直接影响环境安全。环境科学现在主要研究水的酸碱度、光照和微生物对它的影响。

氧化石墨烯吸附污染物有三大优势：第一，表面积大能抓住更多污染物；第二，材料容易吸水方便使用；第三，吸附后可清洗重复利用。特别是经过改性的氧化石墨烯复合材料，吸附重金属能力更强。最新技术发展和市场调查显示，这种材料在污水处理方面前景较好。随着研究深入和技术改进，氧化石墨烯在污染治理中的作用将日益重要。

4 总结

本文总结氧化石墨烯在吸附和分解污染物方面的研究进展，说明其材料特性和工作原理。比如氧化石墨烯结构特殊，表面有很多活性基团，能通过静

电吸引、氢键等方式抓住污染物。关于未来发展及污染物的处理重点关注以下三个方向。

在氧化石墨烯未来的发展中，几个关键的创新方向将受到关注：1) 研究水质条件（酸碱度、温度等）和光照、微生物如何影响氧化石墨烯的效果。2) 改进材料制备方法，虽然以不同方法产出的氧化石墨烯基团种类整体相似，但数量分布存在差别，需要开发更高效、便宜、耐用的新型材料。3) 加强材料复合技术，目前主要通过将氧化石墨烯和其他材料混合使用来增强吸附能力，比如添加磁性颗粒方便回收，或者结合催化剂提高分解效率。

参考文献：

[1] 周庆芳. 氧化石墨烯纳米羧剂的制备及其羧制性能的研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.

[2] ONGAYO G, MAGALLANES A P. Efficient Removal of Aqueous Copper (II) Ions Using EDTA-Modified Graphene Oxide: An Adsorption Study [J]. Engineering Chemistry, 2024, 8:841-855.

[3] SEFATI B, MASROURNIA M, BEHESHTI R H, et al. Simultaneous and rapid determination of three organophosphorus pesticides from vegetable and cereal samples with a magnetic dispersive solid-phase microextraction method by gas chromatography-mass spectrometry [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2024, 104(19):7457-7473.

[4] JAKUB E, PETRA E, ŠRÁMOVÁ M S, et al. A Study of Methylene Blue Dye Interaction and Adsorption by Monolayer Graphene

表 1 GO 及衍生物对污染物的降解率

氧化石墨烯类型	污染物名称	吸附量 / (mg/g)	pH 值	温度 /℃	降解率
GO-Zr-P	Cd(II)	232.3	4	40	60% ~ 90%
NiO-GO	Cr(VI)	198.0	5.5	35	80% ~ 98%
Fe ₃ O ₄ -GO	Cr(VI)	435.85	7.2	30	80% ~ 95%
SiO ₂ NH ₂ -GO	MB	300.0	6	29.85 ~ 49.85	70% ~ 95%
	RhB	358.0	2.6	36.85 ~ 56.85	
	MV	178.0	6.5	46.85 ~ 46.85	
MWCNTs	Zn(II)	500.0	7	750	60% ~ 95%
	Cu(II)	333.3	7	750	
	Fe(II)	333.3	4	750	
	Pb(II)	500.0	4	750	

- Oxide [J]. Adsorption Science & Technology, 2022, 2022:1-16.
- [5] MAHICH S, SAINI K Y, DEVRA V, et al. Metal-free adsorption and photodegradation methods for methylene blue dye removal using different reduction grades of graphene oxide [J]. Heliyon, 2024, 10(11):e31702.
- [6] SHAVIZ S, SAHUKARU A, MARUPUDI V S, et al. Adsorption of methylene blue dye on nano graphene oxide-thermodynamics and kinetic studies [J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 59(P1):667-672.
- [7] HAO L, SONG H, ZHANG L, et al. SiO₂/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2012, 369(1):381-387.
- [8] JABEEN H, KEMP K, AND CHANDRA V. Synthesis of nano zerovalent iron nanoparticles-Graphene composite for the treatment of lead contaminated water [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 130:429-435.
- [9] DONG S, DOU X, MOHAN D, et al. Synthesis of graphene oxide/schwertmannite nanocomposites and their application in Sb(V) adsorption from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270:205-214.
- [10] FANG F, KONG L, HUANG J, et al. Removal of cobalt ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 27:1-10.
- [11] MACHIDA M, MOCHIMARU T, TATSUMOTO H. Lead(II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution [J]. Carbon, 2006, 44(13):2681-2688.
- [12] SUN Y, SHAO D, CHEN C, et al. Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide-supported polyaniline [J]. Environmental science & technology, 2013, 47(17):9904-9910.
- [13] YAO T, XIAO Y, WU X, et al. RETRACTED: Adsorption of Eu(III) on sulfonated graphene oxide: Combined macroscopic and modeling techniques [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 215:443-448.
- [14] DINDA D, GUPTA A, SAHA K S. Removal of toxic Cr(VI) by UV-active functionalized graphene oxide for water purification [J]. Journal of Materials Chemistry, A. Materials for energy and sustainability, 2013, 1(37):11221-11228.
- [15] GU D, FEIN B J. Adsorption of metals onto graphene oxide: Surface complexation modeling and linear free energy relationships [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 481:319-327.
- [16] GU D, FEIN B J. Adsorption of metals onto graphene oxide: Surface complexation modeling and linear free energy relationships [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 481:319-327.
- [17] LI G, DU R, CAO Z, et al. Research Progress in Graphene-Based Adsorbents for Wastewater Treatment: Preparation, Adsorption Properties and Mechanisms for Inorganic and Organic Pollutants [J]. Journal of Carbon Research, 2024, 10(3):78.
- [18] ANEGBE B, IFIJEN H I, MALIKI M, et al. Graphene oxide synthesis and applications in emerging contaminant removal: a comprehensive review [J]. Environmental Sciences Europe, 2024, 36(1):15.
- [19] NISAR A, MAHAMUDUL M R H, MUHAMMAD B, et al. Adsorptive remediation of environmental pollutants using magnetic hybrid materials as platform adsorbents [J]. Chemosphere, 2021, 284:131279.
- [20] ZHIQIANG N, LILI L, LI Z, et al. Porous graphene materials for water remediation [J]. Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2014, 10(17):34-41.
- [21] 贺畅涵, 王娟, 曲丽君, 等. 纳米吸附材料去除水体中重金属和染料的研究进展 [J]. 分析化学, 2023, 51(11):1724-1734.