

http://pmse.scu.edu.cn

聚乙烯亚胺功能化氧化石墨烯吸附日落黄染料的性能与机制

李楣¹, 熊艳舒¹, 王佳欣², 韦艳红², 陆海勤¹, 李文²

(1. 广西大学 轻工与食品工程学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西民族大学化学化工学院, 林产化学与工程国家民委重点实验室, 广西林产化学与工程重点实验室, 广西林产化学与工程协同创新中心, 广西 南宁 530008)

摘要: 通过简易化学交联制备聚乙烯亚胺功能化氧化石墨烯 (PGO), 多重表征手段考察 PGO 理化特性, 表明 PGO 具有稳定多孔网络结构, 富含氨基靶向官能团, 可高效吸附阴离子染料。选择日落黄染料进行静态吸附实验, PGO 对日落黄染料平衡吸附量高达 791.38 mg/g, 对应去除率为 99%。经 5 次吸附-解吸循环后去除率仍保持 99%, 表明 PGO 具备优异可再生性。通过量子化学理论计算定量分析分子表面静电势结合前沿分子轨道、独立梯度模型可视化吸附相互作用机制, 表明 PGO 与日落黄染料分子间静电相互作用、氢键和范德华力是高效吸附作用力。

关键词: 聚乙烯亚胺; 氧化石墨烯; 日落黄染料; 吸附; 量子化学理论计算

中图分类号: TQ424; X703 文献标志码: A 文章编号

随着全球印染工业的快速发展, 染料废水处理成为亟待解决的环境问题之一。我国染料产量可达 1.5 亿吨/年, 一半以上为偶氮染料。染料废水污染物浓度高、成分复杂、微生物降解难, 对环境破坏严重。日落黄 (Sunset yellow, SY) 是一种典型水溶性偶氮色素, 是印染、食品、药品和化妆品中广泛使用的着色剂。尽管日落黄在食品安全范围内被允许用作食品添加剂, 但有研究表明该染料可能与过敏、注意力缺陷、多动症等几种不良症状有关^[1]。目前, 光催化法、混凝法、化学氧化法、膜分离技术、离子交换等物理、化学和生物处理技术已被应用于废水中染料清除。但这些方法大多不能同时满足低成本、高效和可持续战略要求。吸附法因其成本低、设计简单且易于操作而适用于去除废水中染料。吸附剂是吸附法的关键所在, 因此研制各种廉价、吸收性能好、强度大的吸附剂并应用于吸附染料有着重大价值。

氧化石墨烯 (GO) 因其极高的比表面积、活性化学性质和出色力学性能备受瞩目^[2]错误!未找到引用源。。GO 表面富含含氧官能团, 使其对重金属离子、阳离子染料等污染物具有优异吸附性能, 在废水处理领域中广泛使用。然而, GO 本身对带电负性 SY 亲和力相对较弱, 吸附容量有限。聚乙烯亚胺 (PEI) 是一种超支化有机聚合物, 其主链和侧链均携带丰富活性氨基官能团, 可

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0020

收稿日期: 2024-09-19

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (32160569); 广西创新驱动发展专项资金项目 (桂科 AA22117014-4)

通讯联系人: 李文, 主要从事分离过程强化理论与技术研究, E-mail: liwen@gxmzu.edu.cn

产生充足质子化氨基，具备显著去除负电荷污染物潜力。但 PEI 具有强亲水性，直接作为吸附剂存在回收困难和流失严重等问题。基于 GO 及 PEI 改性的吸附剂具有吸附量高、再生性能好、稳定性强等优点受到广泛研究。冯宗财等^[3]合成 PEI-GCS 微球去除甲基橙染料；梁永贤等^[4]使用 GO-NH₂/PEI 对甲基橙和刚果红染料进行吸附；刘士清等^[5]构筑石墨烯季铵基水凝胶成功吸附甲基橙染料。

目前鲜少有关于 PEI 接枝 GO 用于 SY 染料特异性吸附研究报道。因此，研究提出一种简易化学交联法制备具有突出吸附性能、选择性阴离子捕获的 PGO 吸附剂。PGO 制备及作用机制如图 1(a) 所示。通过将具有阴离子交换能力及表面带正电荷的 PEI 接枝到比表面积大、易修饰 GO 材料上，PEI 的引入使 GO 具有丰富吸附位点。探讨 PGO 结构与形貌及化学特性，以阴离子 SY 染料为模型污染物，综合研究 PGO 吸附性能。此外，基于密度泛函理论应用量子化学理论计算方法，优化出 PGO 吸附 SY 几何构型，静电势 (Electrostatic potential, ESP)、前沿分子轨道 (Frontier molecular orbitals, FMOs) 与独立梯度模型 (Independent gradient model, IGM) 进一步探究 PGO 与 SY 染料吸附相互作用机制，为印染工业染料废水处理提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

石墨粉与日落黄染料、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES)、戊二醛 (GA, 质量分数 50%)、聚乙烯胺 (PEI, 相对分子质量 70×10^3): 上海麦克林生化科技公司; NaNO₃, H₂SO₄, KMnO₄, HCl 和 NaOH: 分析纯, 广东光华科技公司; H₂O₂: 质量分数 30%, 广东光华科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 GO 制备: 研究采用改进 Hummers 法制备 GO^[6]。首先, 向 NaNO₃ (2 g) 与 H₂SO₄ (100 mL) 混合物缓慢加入石墨粉 (2 g), 在冰水浴中搅拌。向 10 °C 以下悬浮液中缓慢加入 KMnO₄ (12 g) 后搅拌 1.5 h。随后, 将混合物加热至 40 °C 并保持 2 h, 再加入超纯水 (80 mL) 和 H₂O₂ (质量分数 30%, 10 mL), 搅拌 10 min。反应混合物用超纯水洗涤, 洗去未被氧化的石墨粉和降低悬浮液酸性。然后透析所得悬浮液, 进一步纯化 GO。最后经真空冷冻干燥, 得到纯 GO 粉末。

1.2.2 PGO 制备: PGO 合成路径如图 2(a) 所示。将上述制备所得 GO (0.2 g) 与超纯水 (100 mL) 超声 90 min 以形成均匀悬浮液。将悬浮液置于 50 °C 水浴中持续搅拌 1 h 后, 再于 1 h 内滴加 APTES (2 mL)。随后将 PEI (2.8 g) 和 GA (2.8 mL) 分别加入上述溶液, 混合均匀, 在相同条件下反应 2 h。经超纯水反复洗涤和 36 h 冻干后获得 PGO。为探索 GO 与 PEI 的最适掺比, 按上述步骤合成不同 GO 与 PEI 质量比 ($m(\text{GO}):m(\text{PEI})=1:3, 1:5, 1:7, 1:9$) 的 PGO 样品用于吸附 SY 染料, 详细结果与讨论见 2.4 节。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征和表面元素含量分析: 使用扫描电镜 (SEM, Zeiss Sigma 300, 德国) 观察样品形态: 取适量样品粘于导电胶上 (加速电压为 3 kV), N₂ 吹扫后在样品表面镀金以增强其导电性, 同时联用

能量色散 X 射线光电子能谱仪 (EDS, SMART, 美国) 对样品表面扫描, 测定样品各元素含量; 利用原子力显微镜 (AFM, Bruker Dimension Edge, 德国) 对样品表面进行三维形态分析; 利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 分析样品表面组成和化学价态。

1.3.2 化学结构分析: 采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR, IRTracer-100, 日本) 进行扫描, 分析其官能团组成。

1.3.3 Zeta 电位测定: 使用 Zeta 电位分析仪 (Nano-ZS90X, 美国) 测定样品 Zeta 电位。

1.3.4 PGO 吸附 SY 染料试验: 通过静态吸附实验测试 PGO 吸附 SY 性能。准确称取定量 PGO 粉末, 投加至装有 20 mL SY 溶液锥形瓶中。将锥形瓶置于恒温振荡培养箱中振荡 (150 r/min), 于 333 K 温度下进行吸附实验至设定时间。过滤后采用紫外分光光度计 (UV752, 上海佑科) 于 482 nm 波长下测定溶液吸光度, 根据标准曲线, 见 Fig.3(a), PGO 平衡和 t 时刻下对 SY 染料吸附量及 SY 染料去除率计算如式(1)~(3)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡和 t 时刻下 PGO 对 SY 吸附量, mg/g; C_0 , C_e 及 C_t 分别表示 SY 在初始、平衡和 t 时刻浓度, mg/L; V 表示 SY 溶液体积, L; m (g) 为吸附剂用量; R (%) 为 PGO 对 SY 去除率。

1.3.5 统计性分析: 以上实验均重复 3 次, 结果以“平均值±标准差”表示。数据采用单因素方差法 (ANOVA) 进行分析, 置信区间为 95% ($P < 0.05$), * 代表各组间数据差异显著, NS 代表各组间数据无显著差异。

1.3.6 量子化学理论计算分析: 研究拟利用量子化学理论计算方法进一步揭示 PGO 与 SY 间相互作用深层次机制。采用 Gaussian 软件于 B3LYP/6-31G* 基组水平上, 对 PGO 和 SY 染料进行几何优化; ESP, FMO 及 IGM 使用 Multiwfn 和 Visual Molecular Dynamics 软件^[7]进行可视化。拟优化出 2 种 PGO 吸附 SY 相互作用构型, 用于对比分析。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

利用 SEM 结合 EDS, 并使用 AFM 探索制备产物形态和成分, 结果如 Fig.1(b~d)所示。Fig.1(b)中, GO 表面呈现独特弯曲片层状结构。而 PGO 呈花瓣状聚集体, 大量片段被随机插入并与主平面相连接。这是由于引入 PEI 后, GO 片层间自发堆积和卷曲, PGO 形成独特多孔结构, 可提供充足

吸附位点。当 PGO 吸附 SY 染料 (PGO/SY) 后, 整体结构保持不变, 证明 PGO 结构稳定。除整体结构外, 吸附剂表面粗糙度对其吸附能力也很重要^[8]。利用 AFM 对样品表面进行三维形态分析, 结果见 Fig.1(c)。PGO 与 PGO/SY 表面粗糙度 (R_a) 分别为 108 nm 及 116 nm, 而 GO 仅为 52.3 nm, 证明 PGO 成功制备。而 PGO/SY 表面粗糙度较 PGO 有所增强, 是由于 SY 染料被无序吸附至 PGO 表面。此外, 各物质 EDS 元素映射图如 Fig.1(d)所示, GO 主要由 C 和 O 元素组成, 其 N, Si 及 S 元素含量皆接近于 0, 可忽略不计。PGO 中除 C, O 元素外存在一定量 N 与 Si 元素, 证明已通过硅烷偶联剂 APTES 成功引入目标基团 (氨基) 到 PGO 上^[9]。此外, PGO/SY 中 N 元素含量较 PGO 略有上升, 归因于 SY 染料存在偶氮键 ($-N=N-$), 出现特征 S 元素也证明 PGO 有效吸附 SY 染料。

2.2 XPS 分析

利用 XPS 技术研究各样品化学价态和元素组成, 结果如 Fig.2(b)及 Fig.2(c)所示。在 PGO 的 N1s 谱中, 峰值位于 398.78 eV, 400.38 eV 及 401.27 eV 处分别归因于伯胺 ($-RNH_2$)、仲胺 ($-R_2NH$)与亚胺 ($-C=N-$) 或叔胺 ($-R_3N$), 证明 APTES 和 PEI 通过席夫碱反应产生 $-C=N-$ 官能团, 通过化学交联成功合成 PGO。在 PGO/SY 的 N1s 光谱中, 分解出 3 个拟合峰 ($-C=N-/R_3N$, $-RNH_2$ 及 $-R_2NH$) 较 PGO 中对应峰位置有一定程度偏移, 特别是 $-RNH_2$ 峰强度明显降低, 这揭示 PGO 吸附 SY 染料主要由 $-RNH_2$ 介导。另一方面, GO 的 O1s 谱可分为 C-O-C 和 O-H 拟合峰, 结合能分别为 532.58 eV 和 531.98 eV。观察 PGO 的 O1s 谱图, 可知 C-O-C 和 O-H 峰位置 (533.18 eV 和 531.78 eV) 发生轻微偏移, 同时出现新特征峰 Si-O-Si (530.28 eV), 再次验证 PGO 成功被制备。此外, PGO/SY 的 O1s 谱图中除 PGO 特征峰外, 还出现 1 个新特征峰 (531.08 eV), 对应为磺酸基 ($-SO_3H$), 表明 SY 染料分子已被成功吸附。

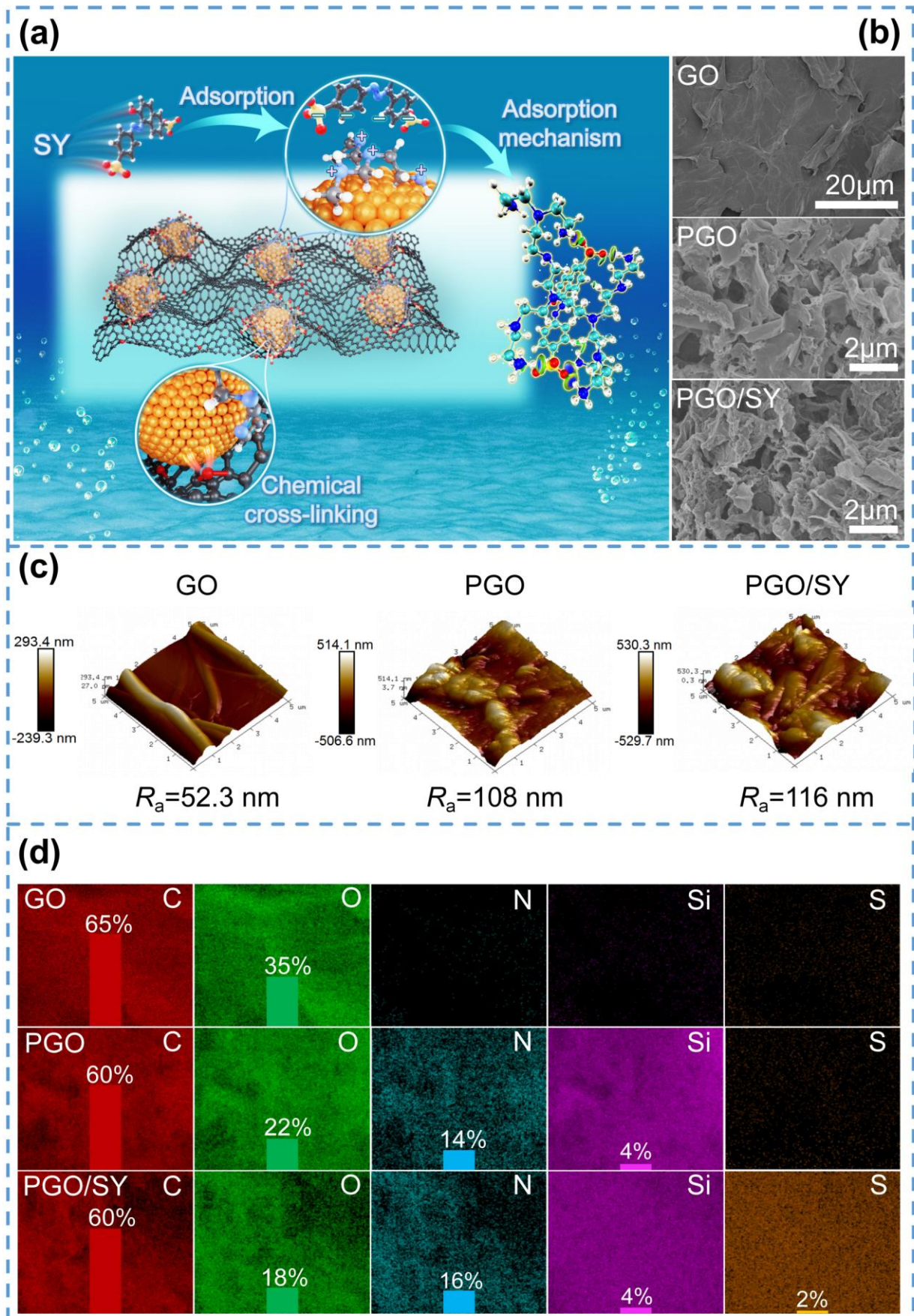


Fig. 1 (a) Schematic illustration for the synthesis and absorption mechanism of PGO; (b) SEM micrographs of each sample; (c) AFM micrographs of each sample; (d) EDS element mapping micrographs of each sample

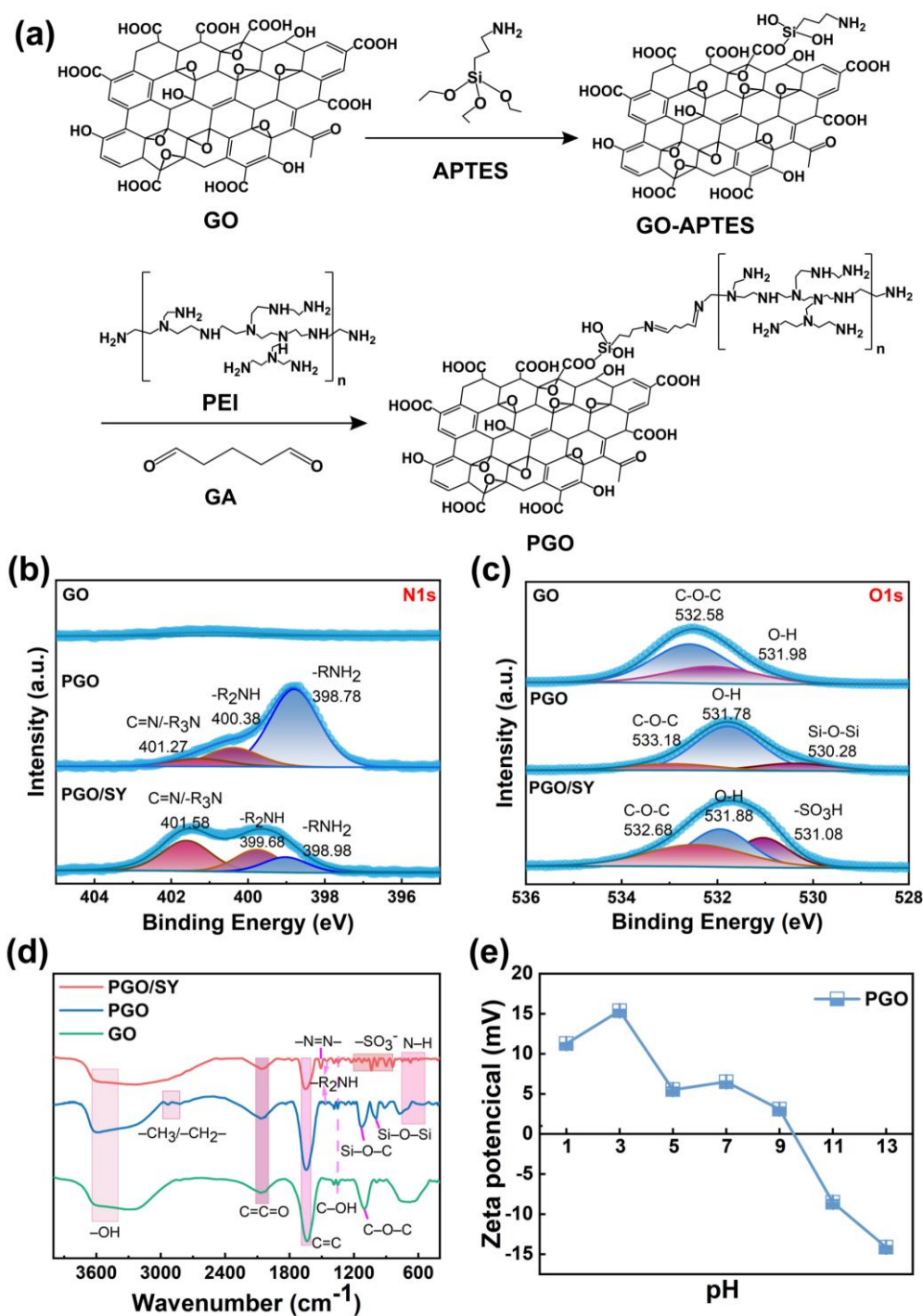


Fig. 2 (a) Synthesis route diagram of PGO; (b), (c) N1s and O1s spectra of each sample; (d) infrared spectra of each sample; (e) zeta potential of PGO in different pH conditions

2.3 FT-IR 分析

各样品的 FT-IR 谱图如 Fig.2(d)所示。在 GO 的 FT-IR 谱图中, 3622 cm⁻¹ 对应 -OH 伸缩振动峰,

2069 cm^{-1} 是 C=C=O 伸缩振动峰; 1639 cm^{-1} 为 C=C 弯曲振动峰; 1051 cm^{-1} 是 C-O-C 伸缩振动峰。GO 与 APTES 偶联后再与 PEI 结合, PGO 的 FT-IR 谱图中出现新吸收峰, 其中 2897~2980 cm^{-1} 范围内为 -CH₃/-CH₂- 伸缩振动峰, 1134 cm^{-1} 和 1002 cm^{-1} 分别是 Si-O-C 和 Si-O-Si 伸缩振动峰, 表明 GO 与 APTES 已成功偶联。此外, 1450 cm^{-1} 处 -R₂NH 拉伸振动红外峰有所增强, 表明接枝 PEI 后引入大量氨基, 证实 PEI 已成功接入 GO 表面。观察 PGO/SY 的谱图, 可知 1508 cm^{-1} 对应 SY 染料中 -N=N- 伸缩振动峰, 842~1172 cm^{-1} 范围内是 -SO₃H 中 S=O 和 S-O 伸缩振动峰, 表明 SY 染料分子已成功被吸附^[1]。在 543~754 cm^{-1} 范围内对应 N-H 弯曲振动, 相较于 PGO, PGO/SY 中 N-H 峰位置有明显偏移, 说明 SY 染料分子的捕获主要由 PGO 上氨基非共价相互作用介导。

2.4 吸附剂对比

为明确 PEI 改性 GO 必要性, 对比研究 GO 及 PGO (以不同 GO 与 PEI 质量比制备的样品) 对 SY 染料的吸附性能, 结果见 Fig.3(b)与 Fig.3(c)。由 Fig.3(b)可知, GO 与 PEI 质量比为 1:7 与 1:9 时吸附效果最优, 且此时 PGO 吸附性能无显著差异, 综合考虑制备成本选定 GO 与 PEI 质量比为 1:7 制备的样品进行后续实验。Fig.3(c)中 GO 吸附效率近乎为 0, 可认为 GO 对 SY 染料几乎没有吸附能力。而经 PGO 吸附后的 SY 溶液由深红色变至无色, 见 Fig.3(g)及 Fig.3(h), 主要归因于引入 PEI 使 PGO 具有丰富吸附位点, 通过静电作用提高对染料分子亲和力。

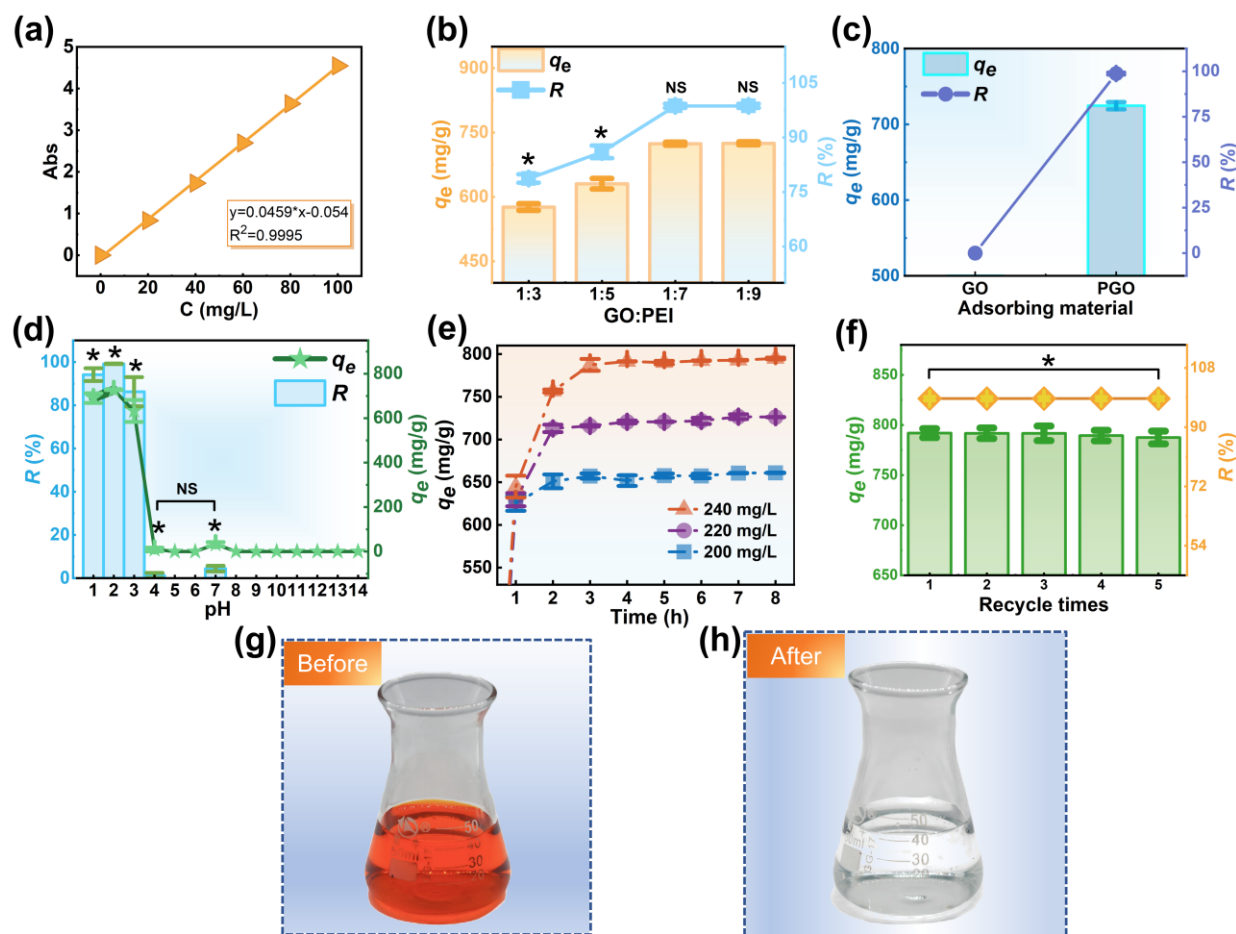


Fig. 3 (a) Standard curves of SY solution; (b) comparison of the adsorption capacity of SY dyes by PGO with different mass ratios of GO and PEI; (c) effect of different adsorption materials on the adsorption properties to SY

dyes; (d) adsorption capacity and removal rate of PGO at different solution pH values; (e) effect of different initial concentrations and contact time on the adsorption properties of PGO; (f) regenerative performance of PGO; digital photographs of the before (g) and after (h) adsorption of SY dyes. * represents significant differences in data between groups, while NS represents no significant differences between groups

2.5 溶液 pH 值影响

溶液 pH 值可影响染料电离程度、吸附剂分子结构和表面电荷, 从而影响吸附剂吸附性能^[10]。因此, 以 SY 溶液初始浓度为 220 mg/L, PGO 投加量为 6 mg, 温度为 333 K 进行实验来探讨溶液 pH 值与吸附性能关系。PGO 的 Zeta 电位结果如 Fig.2(e)所示 (浓度为 0.3 mg/mL)。从 Fig.3(d)中可以发现, 随着溶液 pH 值上升, PGO 对 SY 染料吸附性能呈先上升后下降趋势, 在溶液 pH 值为 2 时, 吸附性能最佳。由 Fig.2(e)可知, 当 pH 值为 1~9 时, PGO 的 Zeta 电位均 >0, PGO 表面带正电, 而 pH 值 >9 后, Zeta 电位降低至 0 以下, 说明 PGO 转带负电。溶液 pH 值越低, PGO 结构上 -NH 质子化程度越高, 材料表面携带正电荷越多。当 pH 值 <3 时, SY 染料分子中的 2 个 -SO₃H 去质子化带负电荷, 可与电正性 PGO 形成强静电相互作用, 从而实现 SY 高效吸附。溶液 pH 值越高, PGO 表面正电荷越少, 过量 OH⁻ 占据的吸附位点越多, PGO 与 SY 染料间斥力越强, 吸附性能越差。甚至当溶液 pH 值 >8 时, PGO 对 SY 染料去除率接近于 0。因此, 当溶液 pH 值为 2 时, PGO 带正电而 SY 带负电, PGO 与 SY 分子间存在强静电吸引, 使 PGO 实现对 SY 的高效吸附。

2.6 染料溶液初始浓度和接触时间影响

在 PGO 投加量为 6 mg、温度为 333 K 及溶液 pH 值为 2 条件下, 探究 SY 染料初始浓度 (200~240 mg/L) 对 PGO 达到吸附平衡所需接触时间。如 Fig.3(e)所示, PGO 对 SY 吸附量与接触时间呈正相关。SY 染料去除率在与 PGO 接触 1 h 内出现急剧上升趋势, 后续略有减缓。同时, SY 染料初始浓度为 200 mg/L 及 220 mg/L 时, PGO 在 2 h 内快速达到吸附平衡, 而在较高浓度 (240 mg/L) 时, PGO 吸附 SY 需 3 h 才达到吸附平衡。当 SY 溶液浓度从 200 mg/L 增加到 240 mg/L 时, PGO 平衡吸附能力从 650 mg/g 增加至 790 mg/g。染料初始浓度较低时, 吸附剂具有充盈吸附位点, 吸附速率更快, 平衡时间更短。而在染料较高浓度时, 可用吸附位点比例相对于染料分子数减少, 吸附位点更容易被高浓度染料分子抢占而饱和程度更高, 吸附量更大。

2.7 PGO 再生性能及吸附剂吸附性能对比

可再生性是检验一个吸附剂是否具有应用前景的重要因素之一, 采用吸附-脱附实验探究 PGO 再生性能, 实验条件: $m=6$ mg, $T=333$ K, $C_0=240$ mg/L, $t=12$ h。PGO/SY 使用 NaOH 溶液 (0.1 mol/L) 在 333 K 下洗脱 1 h, 随后用超纯水洗涤 PGO/SY, 直至洗脱液 pH 值约为中性。将再生后的 PGO 于 193 K 下冷冻干燥 36 h, 即可再次用于吸附 SY 染料。如 Fig.3(f)所示, PGO 在 5 次吸附-解吸循环后对 SY 捕获能力未发生显著改变。单因素方差分析 (组间数据无显著差异) 结合 SEM 结果表明 PGO 具有优异可再生性和稳定性。

Tab. 1 Comparison of the adsorption capacity of PGO with other adsorbents for SY dyes

Adsorbent	C_0 (mg/L)	Dosage (g/L)	q_e (mg/g)	R (%)	Performance	References
PGO	240	0.30	791	99	regenerated five, SY removal efficiency 99%	this work
OS- Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @NH ₂ @P EI	30	0.50	50	98	regenerated five, SY removal efficiency 50%	[11]
CMAC	50	0.10	222	99	regenerated four, SY removal efficiency 60%	[12]
CTS-Gx PAMAM	200	0.30	343	84	regenerated five, SY removal efficiency 75%	错误:未找到引用源。
QCSA	240	0.40	579	99	regenerated five, SY removal efficiency 91%	[1]
PEI@AC-Fe ₃ O ₄ - CS/PVA	300	1.00	167	89	regenerated five, SY removal efficiency 50%	[14]

为综合评估 PGO 吸附性能，从 SY 溶液初始浓度、吸附剂投加量、平衡吸附量与去除率和再生性能多方位对比研究 PGO 与不同文献生物吸附剂对 SY 染料吸附性能^[1,11-14]。由 Tab.1 可知，QCSA^[1]使用 SY 染料初始浓度 (240 mg/L) 与本研究相同，但本研究在吸附剂投加量较少情况下，平衡吸附量 (791 mg/g) 仍高出其 (579 mg/g) 约 1.37 倍。再对比各吸附剂再生性能，经多次吸附-解吸循环再生实验，除本研究吸附剂对 SY 染料去除效率未发生明显变化 ($R=99\%$)，其他吸附剂去除率皆呈下降趋势。由此可见，PGO 对 SY 染料吸附性能优于不同已见报道吸附剂，作为去除 SY 染料吸附剂具有良好前景。

2.8 静电势分析

利用量子化学理论计算从微观角度更深入揭示可能的吸附机制，明晰吸附剂与吸附质间相互作用。本研究计算 GO 和 PGO 吸附剂分子与 SY 染料吸附质表面静电势 (ESP)。

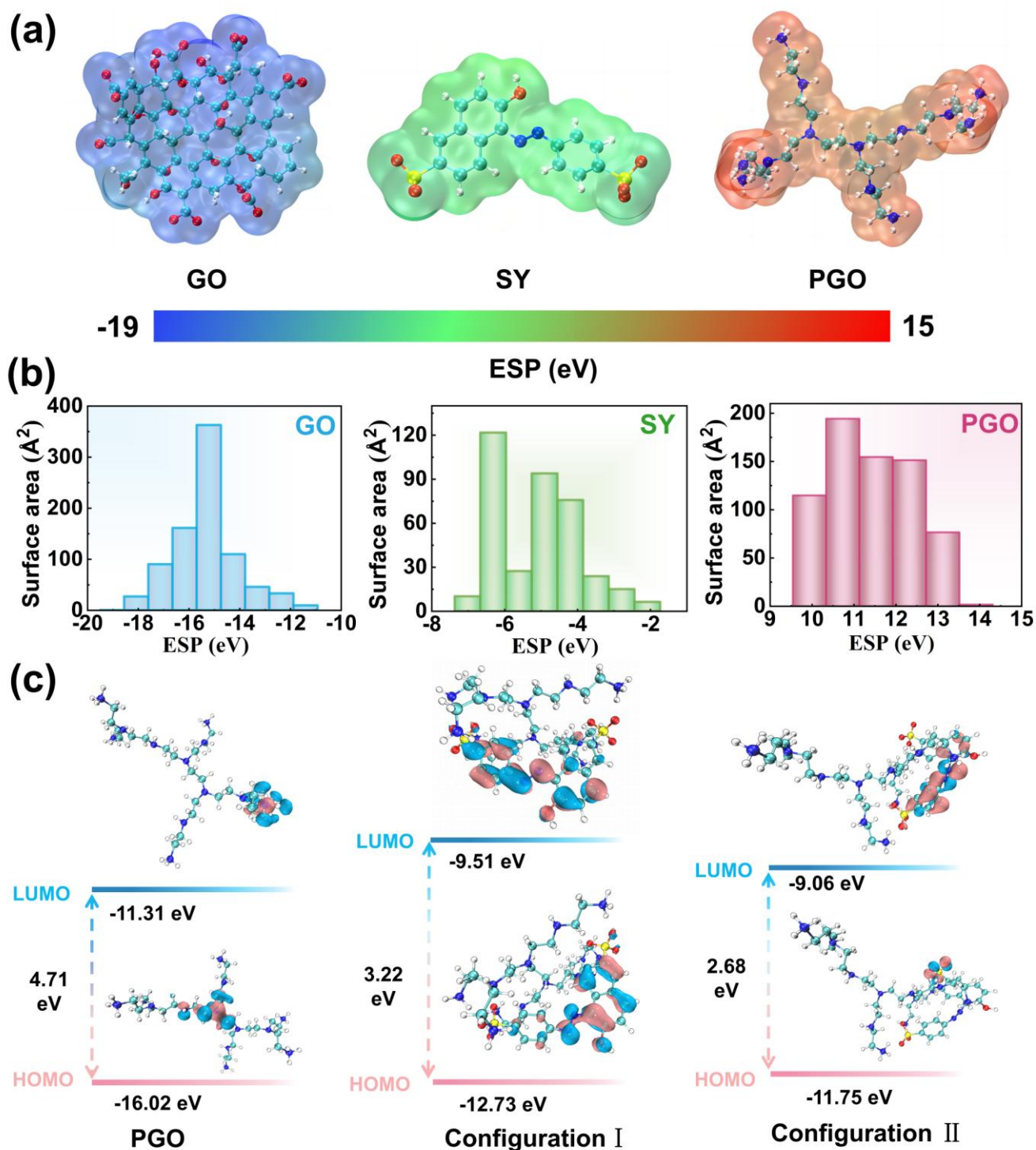


Fig. 4 (a) ESP coloring of the molecular surface cloud maps; (b) statistical distribution of ESP on the molecular surface; (c) HOMO and LUMO with energy gaps of PGO and PGO/SY (in two optimized configurations)

PGO 捕获 SY 染料的主要功能材料为 PEI, 故选择 PEI 为代表性片段求解 PGO 静电势, 结果如图 4(a~b)所示。蓝色、绿色及红色区域代表 ESP 在 $-19 \sim 15$ eV 间电势变化。红色表面为正电位/缺电子区域, 蓝色表面则对应负电位, 易发生亲电攻击^[15]。根据 SY 染料分子的 ESP 统计分布 ($-6.8 \sim -1.1$ eV), SY 染料分子表面的绿色区域静电势始终为负, 可能是 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的 O 上提供孤对电子, 有利

于亲电攻击。而 GO 表面 ESP 值范围从-18.7~-11 eV,是由于 GO 中-RCOOH 可解离形成-RCOO⁻,使 GO 带负电,因此 GO 与 SY 染料电荷互斥,与溶液 pH 值影响实验结果(见 2.5 节)一致。而经 PEI 修饰后,PGO 表面 ESP 值范围为 8.5~13.6 eV,吸附剂表面由蓝色(GO)变为红色(PGO),表明引入 PEI(氨基)对吸附具有积极贡献,与 FT-IR 和 XPS 分析结果一致。吸附剂表面-NH 质子化可以增加表面正电荷,增强静电吸引力。材料分子表面 ESP 正值越高,越利于捕获带负电物质,质子化 PGO 富集正电荷,在强静电吸引作用下易捕获携带负电荷 SY 染料。由表面静电势分析可知,两者间电荷相互作用主要发生在质子化-NH 与-SO₃H 之间。

2.9 前沿分子轨道分析

由上述分析结果可知 PGO 捕获 SY 染料由 PGO 质子化-NH 和 SY 染料中-SO₃H 间强静电吸引主导。为进一步探究吸附机制,明确 PGO 吸附 SY 染料最佳构型,通过软件优化出 2 种吸附构型并计算其相应吸附能 (E_{ads} , 单位 eV)。计算公式如式(4)

$$E_{ads} = E_{com} - (E_{pgo} + E_{sy}) \quad (4)$$

式中: E_{com} 是 PGO 吸附 SY 后的复合物能量,eV; E_{pgo} 和 E_{sy} 分别是 PGO 和 SY 染料分子各自能量,eV。吸附能绝对值越高,说明吸附体系越稳定。通过计算得出构型 I 吸附能绝对值(32 eV)高于构型 II 吸附能绝对值(27 eV),说明该吸附体系在构型 I 中更稳定。

采用 FMOs 分析进一步研究 PGO 对 SY 染料捕获的结合构型,并反映其结合稳定性和反应性,所得结果如 Fig.4(c)所示。贡献电子的能力越强,对应越高的 HOMO(最高占据分子轨道)能量绝对值;相反,接受电子的能力越强,LUMO(最低未占据分子轨道)能量绝对值就越高。在捕获 SY 染料后,与 PGO 相比,构型 I 及构型 II 的 HOMO 和 LUMO 能量值与轨道分布均发生变化,这表明 PGO 对 SY 染料捕获过程中存在化学反应。LUMO 和 HOMO 间能量差的绝对值定义为能隙(Energy gap, ENG)。构型 I 及构型 II 中 PGO 吸附 SY 染料能隙分别为 3.22 eV 及 2.68 eV。能隙值越大,表明电子需要越多能量离域,因此吸附体系越稳定。综上所述,吸附构型 I 在 PGO 吸附过程中比吸附构型 II 具有更高的体系稳定性,这与吸附能计算结果相一致。

2.10 独立梯度模型分析

基于优化的 2 种吸附构型,采用独立梯度模型(IGM)可视化定量分析 PGO 与 SY 染料间弱相互作用类型,模拟 PGO 与 SY 染料分子对接,计算出 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 函数(反应相互作用强度函数 $\rho(r)$ 及反应相互作用类型函数 $\text{sign}(\lambda_2)$ 的乘积结果),并将 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 函数映射到具有色彩刻度的 δ_g^{inter} 函数等值面上,最终将结果可视化。使用 Multiwfn 软件对分子进行分析,将计算结果导入 VMD 软件,通过软件绘制出分子 IGM 等值面和散点图,结果如 Fig.5 所示。图中描述 2 种吸附构型中存在的弱相互作用计算结果,从上至下依次是 IGM 着色散点图、IGM 等值面映射图、原子 δ_g 指数映射图及键径和临界点示意图。此外, Fig.5 中蓝-绿-红色标尺分别对应于吸引相互作用(氢键)、范德华力及排斥相互作用。构型 I 散点图中,一个较大的尖峰(蓝色)位于 $\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0.05$ a.u.且在 $\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0.01$ a.u.处存在一个相对较小的峰(绿色),表明 SY 吸附过程中存在氢键和范德华力相互作用。相较

于构型 I，构型 II 在 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 为 -0.04 a.u. 附近出现 1 个 δ_g 高度为 0.07 a.u. 的红色尖峰，说明构型 II 空间位阻更大，不利于 PGO 捕获 SY 染料。

IGM 等值面映射图直观描述 PGO 与 SY 间弱相互作用。构型 I 和 II 的等值面图中，PGO 质子化-NH 的 H 与 SY 染料-SO₃H 的 O 间存在明显的蓝色椭圆板，为物质间存在氢键吸引力提供佐证。通过将原子 δ_g 指数映射到分子表面，可直观呈现片段间相互作用相对重要的原子^[16]。原子越红，代表原子 δ_g 指数越高，对 SY 染料捕获的贡献越大。蓝色原子对碎片间相互作用贡献最低，可忽略不计。吸附构型 I 与 II 的原子 δ_g 指数映射图中，最红的原子是 SY 中-SO₃H 的 O，可能是由于 O 上的孤对电子可为氢键结合提供反应位点。结合吸附构型中标记的键径和临界点拓扑结构，展示 PGO 与 SY 间的弱相互作用。作为更稳定构型，构型 I 表现出更多氢键路径和更宽氢键和范德华力等值面。与静电引力相比，氢键和范德华力是相对较弱的相互作用，表明 PGO 对 SY 染料的吸附捕获是强-弱相互作用力互相协同的结果。

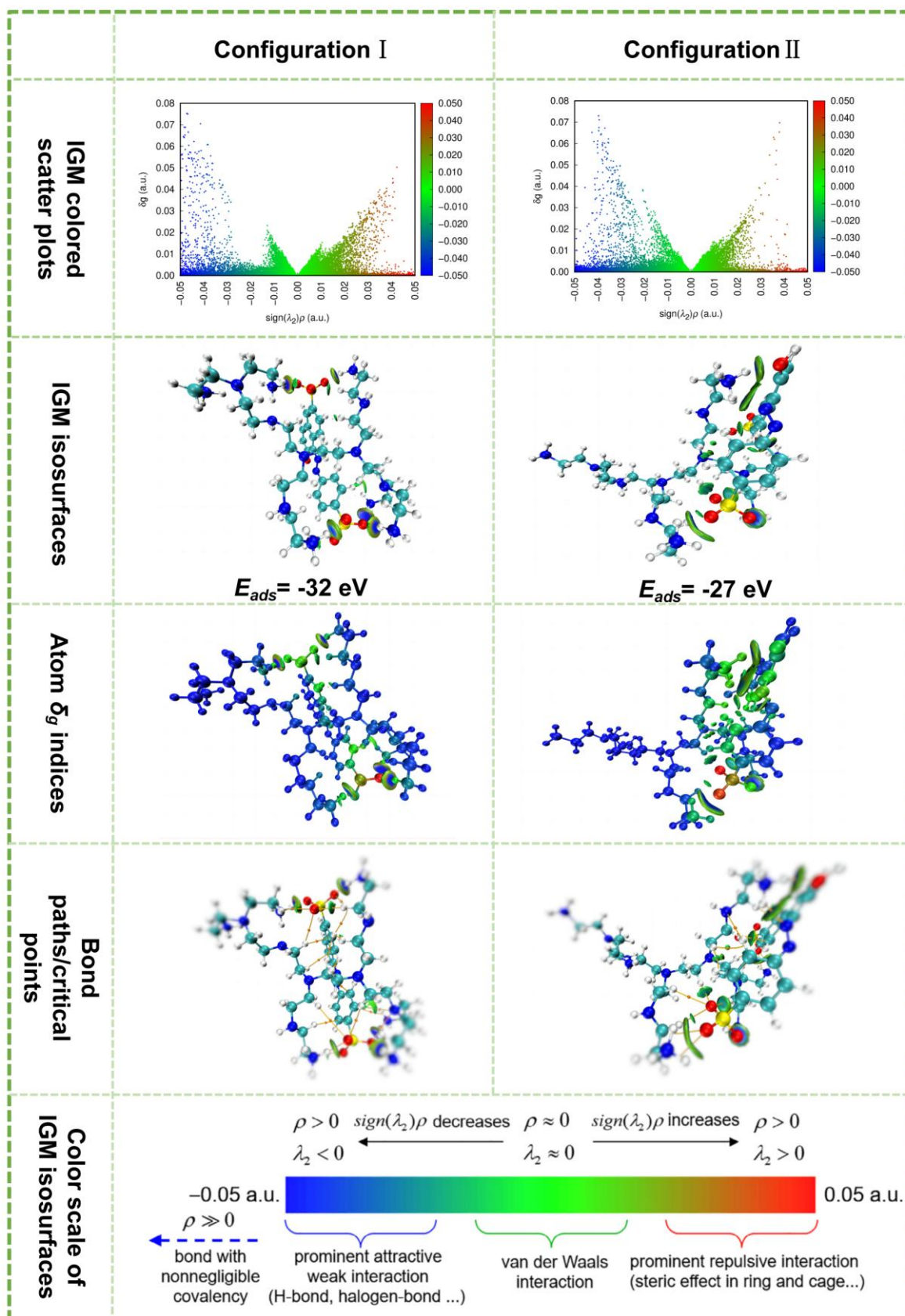


Fig. 5 IGM fitting results of two optimized adsorption configurations

(1) 本研究通过化学交联法将 PEI 接枝到 GO 表面顺利合成 PGO 吸附剂。利用 XPS, FT-IR, EDS 和 AFM 等手段确认 PEI 的成功接枝, SEM-EDS 结果表明 PGO 具有多孔结构且富含氨基靶向官能团, 可高效吸附日落黄染料。

(2) PGO 在 pH 值为 2 时对日落黄 (SY) 具有最佳吸附性能, 吸附量高达 791.38 mg/g, 去除率 99%。与 GO 相比, PGO 的吸附性能显著提升。经 5 次循环使用后, 吸附效率仍保持在 99%, 显示出优异吸附能力和可重复使用性。

(3) 通过量子化学理论计算分析 PGO 与 SY 染料分子间的强-弱相互作用, 结合吸附实验 (溶液 pH 值对 PGO 吸附效果影响) 结果分析表明静电相互作用、氢键和范德华力是 SY 染料分子被 PGO 高效吸附的主要作用力。本研究可为聚乙烯亚胺功能化以及日落黄染料吸附材料的结构设计和开发提供实验和理论计算参考, 同时也为探索更深层次的吸附宏/微观机制奠定基础。

参考文献:

- [1] Du N, Huang L Y, Xiong Y S, et al. Micro-mechanism insights into the adsorption of anionic dyes using quaternary ammonium-functionalised chitosan aerogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 313: 120855.
- [2] 丁红梅, 彭旭, 余喜讯. 壳聚糖接枝的还原氧化石墨烯在聚磷酸钙多孔支架上的构建[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8):129-138.
Ding H M, Peng X, Yu X X, et al. Construction of chitosan-grafted reduced graphene oxide on calcium polyphosphate porous scaffold[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8):129-138.
- [3] 冯宗财, 赵世鹏, 袁爽, 等. 聚乙烯亚胺改性交联壳聚糖微球对甲基橙的吸附性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(9): 83-88.
Feng Z C, Zhao S P, Yuan S, et al. Adsorption performance of crosslinked chitosan microspheres modified with poly(ethylenimine) to methyl orange[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(9): 83-88.
- [4] 梁永贤, 姚庆达, 许春树, 等. 氨基化石墨烯/聚乙烯亚胺复合材料对甲基橙和刚果红的吸附性能研究[J]. 皮革与化工, 2023, 40(3):9-18.
Liang Y X, Yao Q D, Xu C S, et al. Study on adsorption performance of aminated graphene/polyethyleneimine composites for methyl orange and Congo red[J]. Leather and Chemicals, 2023, 40(3):9-18.
- [5] 刘士清, 王志刚, 邱军科, 等. 石墨烯季铵基水凝胶对阴离子染料的高效吸附机理研究[J]. 环境污染与防治, 2023, 45(8): 1080-1085.
Liu S Q, Wang Z G, Qiu J K, et al. Study on mechanism of high-efficient adsorption of anionic dye by graphene-quaternary ammonium hydrogel[J]. Environmental Pollution & Control, 2023, 45(8): 1080-1085.
- [6] Xiao Y, Lu H Q, Shi C R, et al. High-performance quaternary ammonium-functionalized chitosan/graphene oxide composite aerogel for remelt syrup decolorization in sugar refining[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 132575.
- [7] Jia R, Nong X M, Lu H Q, et al. Multidimensional decipherment of interactions in invert sugar–amino acid co-degradation colorants (IACDCs) capture by polyamine co-modified shaddock peel cellulose/graphene oxide aerogel[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 337: 126299.

- [8] Xiong Y S, Li W, Lu H Q, et al. Polydopamine-modified ceramic membrane for filtering brown sugar redissolved syrup: characterisation, experiments, and advanced modelling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 657: 120607.
- [9] Li X Y, Chen P, Sun X L, et al. Electrophoretically deposited “rigid-flexible” hybrid graphene oxide-polyethyleneimine on carbon fibers for synergistically reinforced epoxy nanocomposites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6: 152.
- [10] Xiong Y S, Li M X, Jia R, et al. Polyethyleneimine/polydopamine-functionalized self-floating microspheres for caramel adsorption: Interactions and phenomenological mass transfer kinetics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 313: 123315.
- [11] Zhang Y W, Li A W, Tian T, et al. Preparation of amino functionalized magnetic oyster shell powder adsorbent for selective removal of anionic dyes and Pb (II) from wastewater[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 260: 129414.
- [12] Xue H J, Gao X, Seliem M K, et al. Efficient adsorption of anionic azo dyes on porous heterostructured MXene/biomass activated carbon composites: experiments, characterization, and theoretical analysis via advanced statistical physics models[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138735.
- [13] Zhan J, Sun H Y, Chen L, et al. Flexible fabrication chitosan-polyamidoamine aerogels by one-step method for efficient adsorption and separation of anionic dyes[J]. *Environmental Research*, 2023, 234: 116583.
- [14] Singh S, Arputharaj E, Dahms H U, et al. Chitosan-based nanocomposites for removal of Cr (VI) and synthetic food colorants from wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 351: 127018.
- [15] Jiao L, Wei W, Liao C Y, et al. Quaternary ammonium-functionalized rosin-derived resin for the high-performance capture of caramels: Experiments and quantum chemical theory simulations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 461: 132633.
- [16] Tang J Y, Xiong Y S, Li M X, et al. Hyperbranched polyethyleneimine-functionalised chitosan aerogel for highly efficient removal of melanoidins from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 447: 130731.

Performance and Mechanisms of Sunset Yellow Dye Adsorption by Polyethylenimine-Functionalized Graphene Oxide

Mei Li¹, Yanshu Xiong¹, Jiaxin Wang², Yanhong Wei², Haiqin Lu¹, Wen Li²

(1. *College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China*; 2. *Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products (State Ethnic Affairs Commission), School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning 530008, China*)

ABSTRACT: Polyethylenimine-functionalized graphene oxide (PGO) was prepared via facile chemical cross-linking, and the physicochemical properties of PGO were investigated by multiple characterizations. PGO has a stable porous network structure, rich in amino-targeted functional groups, and can effortlessly adsorb anionic dyes. The sunset yellow dye was selected for batch adsorption experiment. The equilibrium adsorption amount of PGO for sunset yellow is as high as 791.38 mg/g, with the corresponding removal rate of 99%. After 5 adsorption-desorption cycles, the sunset yellow removal rate still maintains at 99%, indicating the excellent renewability of PGO. Adsorption interaction mechanism was visualized by quantitative analysis of the electrostatic potential on the surface, the molecule combined with frontier molecular orbitals, and the independent gradient model through quantum chemical theory calculation. It is shown that the intermolecular electrostatic interactions, hydrogen bonding and the van der Waals force of PGO and sunset yellow dye are efficient adsorption forces.

Keywords: polyethylenimine; graphene oxide; sunset yellow dye; adsorption; quantum chemical theory calculation