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了聚乙烯亚胺功能化氧化石墨烯(PGO)，多重表征手段考察了PGO理化特性，结果表明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的静电相互作用、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： **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-000

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)是一种典型的水溶性偶氮色素，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的清除，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染料吸附有着重大价值。

氧化石墨烯(GO)因其极高的比表面积、活性化学性质和出色的力学性能备受瞩目[2]。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的吸附性能，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的活性氨基官能团，可产生充足的质子化氨基，具备显著去除负电荷污染物的潜力。但PEI具有强亲水性，直接作为吸附剂使用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、稳定性好等优点受到广泛研究。冯宗财等[3]合成了PEI-GCS微球去除甲基橙染料；梁永贤等[4]使用GO-NH_2/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染料特异性吸附的研究报道。因此，本文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Fig.1(a)所示。通过将具有阴离子交换能力及表面带正电荷的

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

PEI接枝到比表面积大、易修饰的GO材料上，PEI的引入使GO具有丰富的吸附位点。探讨了PGO的结构与形貌及化学特性，以阴离子SY染料为模型污染物，综合研究了PGO的吸附性能。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的几何构型，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)进一步探究了PGO与SY染料吸附的相互作用机制，为印染工业染料废水处理提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

石墨粉、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%)、聚乙烯亚胺(PEI，相对分子质量70×10^3)：上海麦克林生化科技公司；$NaNO_3$，H_2SO_4，$KMnO_4$，HCl和NaOH：分析纯，广东光华科技公司；H_2O_2：质量分数30%，广东光华科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 GO的制备：采用改进Hummers法制备GO[6]。首先，向$NaNO_3$(2 g)与H_2SO_4(100 mL)混合物中缓慢加入石墨粉(2 g)，在冰水浴中搅拌。在10 ℃以下悬浮液中缓慢加入$KMnO_4$(12 g)搅拌1.5 h。随后，将混合物加热至40 ℃并保持2 h，再加入超纯水(80 mL)和H_2O_2(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并降低悬浮液酸性。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的制备：PGO合成路径如Fig.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 ℃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(GO):m(PEI)=1:3，1:5，1:7，1:9)的PGO样品用于吸附SY染料。

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)，N_2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溶液的锥形瓶中。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时刻对SY染料的吸附量及SY染料去除率计算公式如式(1~3)所示

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

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

$$R=\frac{C_0-C_e}{C_0} \tag{3}$$

式中：q_e和q_t——分别为平衡和t时刻PGO对SY的吸附量，mg/g；C_0，C_e及C_t——分别表示SY在初始、平衡和t时刻的浓度，mg/L；V——SY溶液的体积，L；m——吸附剂用量，g；R——PGO对SY的去除率，%。

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：利用量子化学理论计算方法进一步揭示PGO与SY间的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探索产物的形态和成分，结果如Fig.1(b~d)所示。Fig.1(b)中，GO表面呈现独特的弯曲片层状结构，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染料存在的偶氮键(—N=N—)，出现特征S元素也证明PGO有效吸附了SY染料。

2.2 XPS分析

利用XPS技术研究了各样品的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，398.78 eV，400.38 eV及401.27 eV处分别归属于伯胺(—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了—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，这揭示了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染料分子被成功吸附。

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—CH_3/—CH_2—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成功偶联。此外，1450 cm^{-1}处—R_2NH伸缩振动红外峰有所增强，表明接枝PEI后引入大量氨基，证实PEI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—SO_3H中S=O和S—O伸缩振动峰，表明SY染料分子成功被吸附[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，对比研究了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具有丰富的吸附位

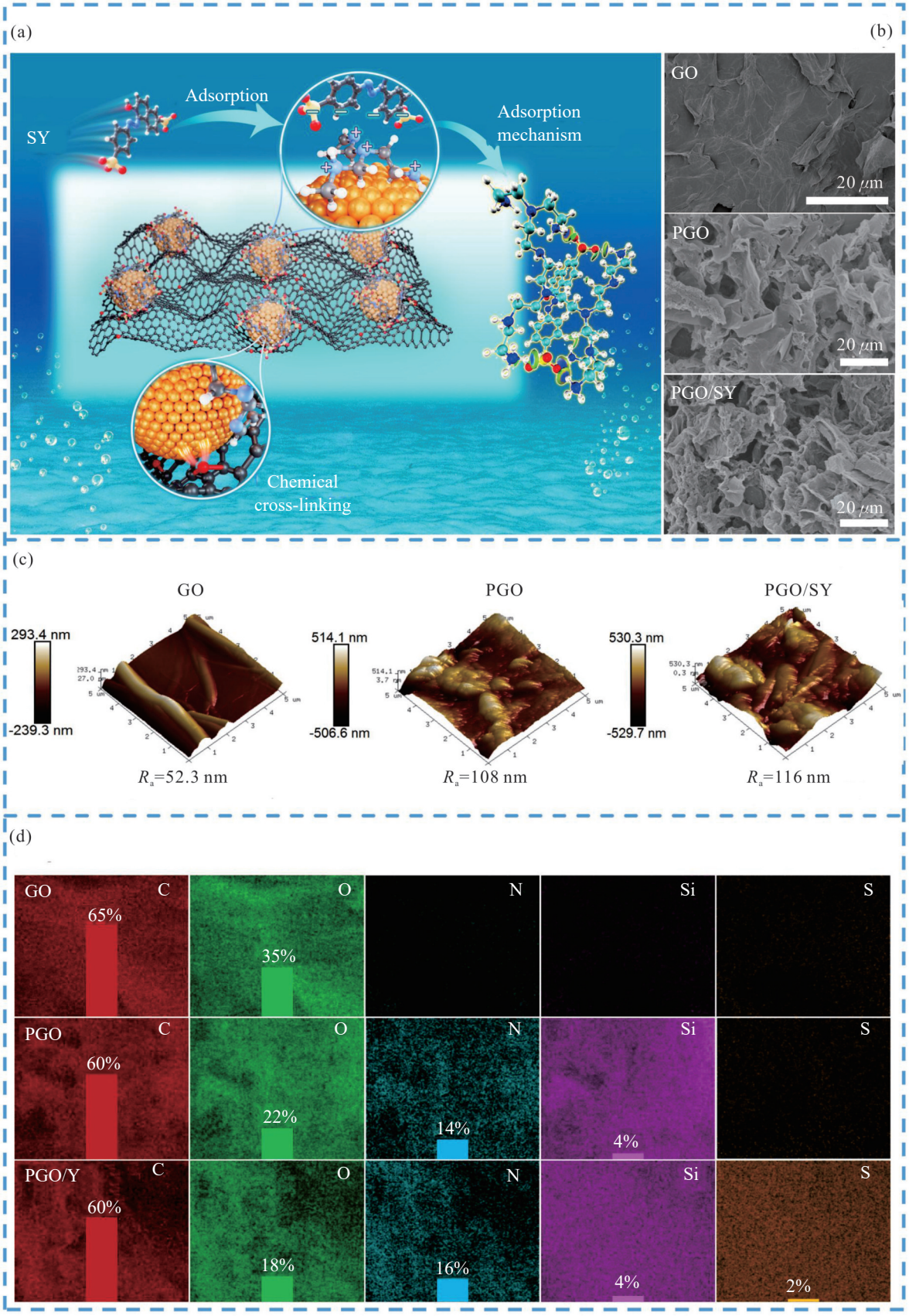


Fig. 1 (a) Schematic illustration for the synthesis and absorption mechanism of PGO; (b) SEM micrographs of each sample; (c) AFM micrographs of each sample; (d) EDS element mapping micrographs of each sample

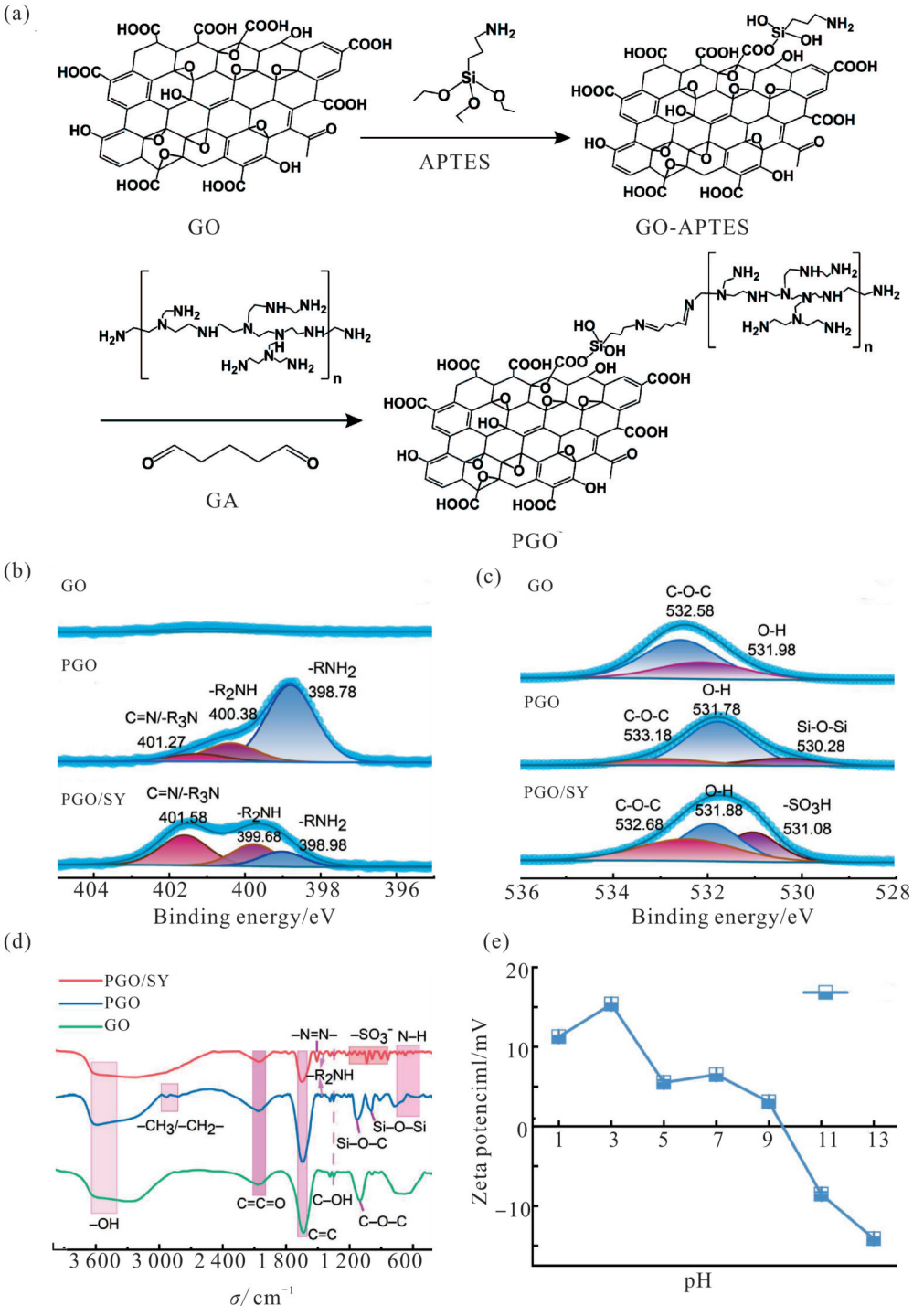


Fig. 2 (a) Synthesis route diagram of PGO; (b), (c) N1s and O1s spectra of each sample; (d) infrared spectra of each sample; (e) zeta potential of PGO in different pH conditions

点，通过静电作用提高了对染料分子的亲和力。

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，从而影响吸附剂的吸附性能[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值与吸附性能的关系。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染料的吸附性能呈先上升后下降的趋势，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

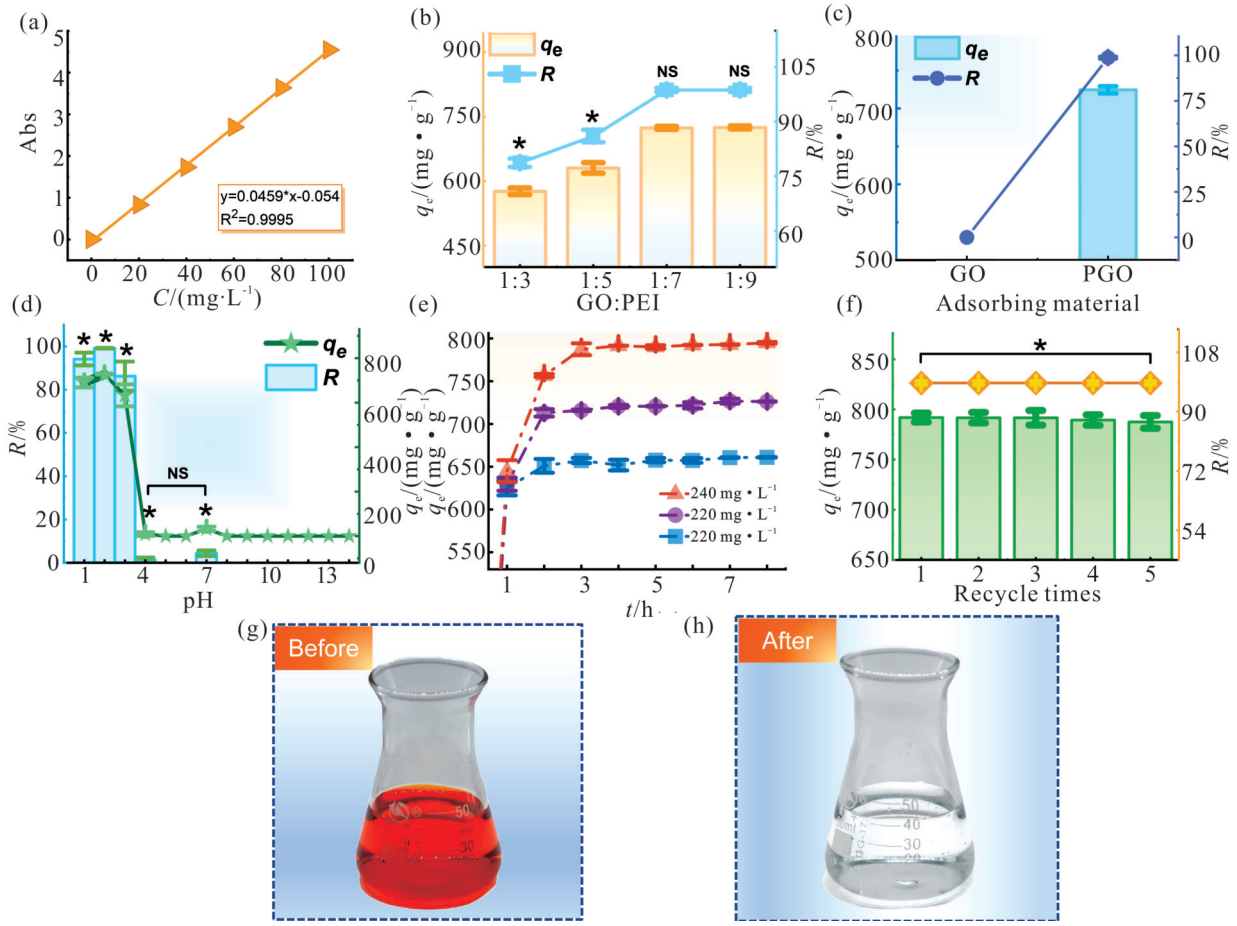


Fig. 3 **(a) Standard curves of SY solution; (b) comparison of the adsorption capacity of SY dyes by PGO with different mass ratios of GO and PEI; (c) effect of different adsorption materials on the adsorption properties to SY dyes; (d) adsorption capacity and removal rate of PGO at different solution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

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

Adsorbent	C_0/(mg·L^{-1})	Dosage /(g·L^{-1})	q_e/(mg·g^{-1})	R/%	Performance	References
PGO	240	0.30	791	99	regenerated five, SY removal efficiency 99%	this work
OS-Fe_3O_4@SiO_2@NH_2@PEI	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%	[13]
QCSA	240	0.40	579	99	regenerated five, SY removal efficiency 91%	[1]
PEI@AC-Fe_3O_4-CS/PVA	300	1.00	167	89	regenerated five, SY removal efficiency 50%	[14]

位降低至0以下，说明PGO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—SO_3H去质子化带负电荷，可与电正性PGO形成强静电相互作用，从而实现对SY的高效吸附。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 染料溶液初始浓度对接触时间的影响

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的影响。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，吸附剂具有充足的吸附位点，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的再生性能，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的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具有优异的可再生性和稳定性。

为综合评估PGO的吸附性能，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了PGO与不同文献生物吸附剂对SY染料的吸附性能[1,11~14]。由Tab.1可知，QCSA[1]使用SY染料初始浓度(240 mg/L)与本文相同，但本文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，除本文吸附剂对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染料吸附性能优于已报道的吸附剂，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。本文计算了GO和PGO吸附剂分子与SY染料吸附质的表面静电势(ESP)。

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Fig.4(a~b)所示。蓝色、绿色及红色区域代表ESP在－19～15 eV间的电势变化。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～－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—SO_3H的O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，在强静电吸引作用力下易捕获携带负电荷的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—SO_3H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—SO_3H间强静电吸

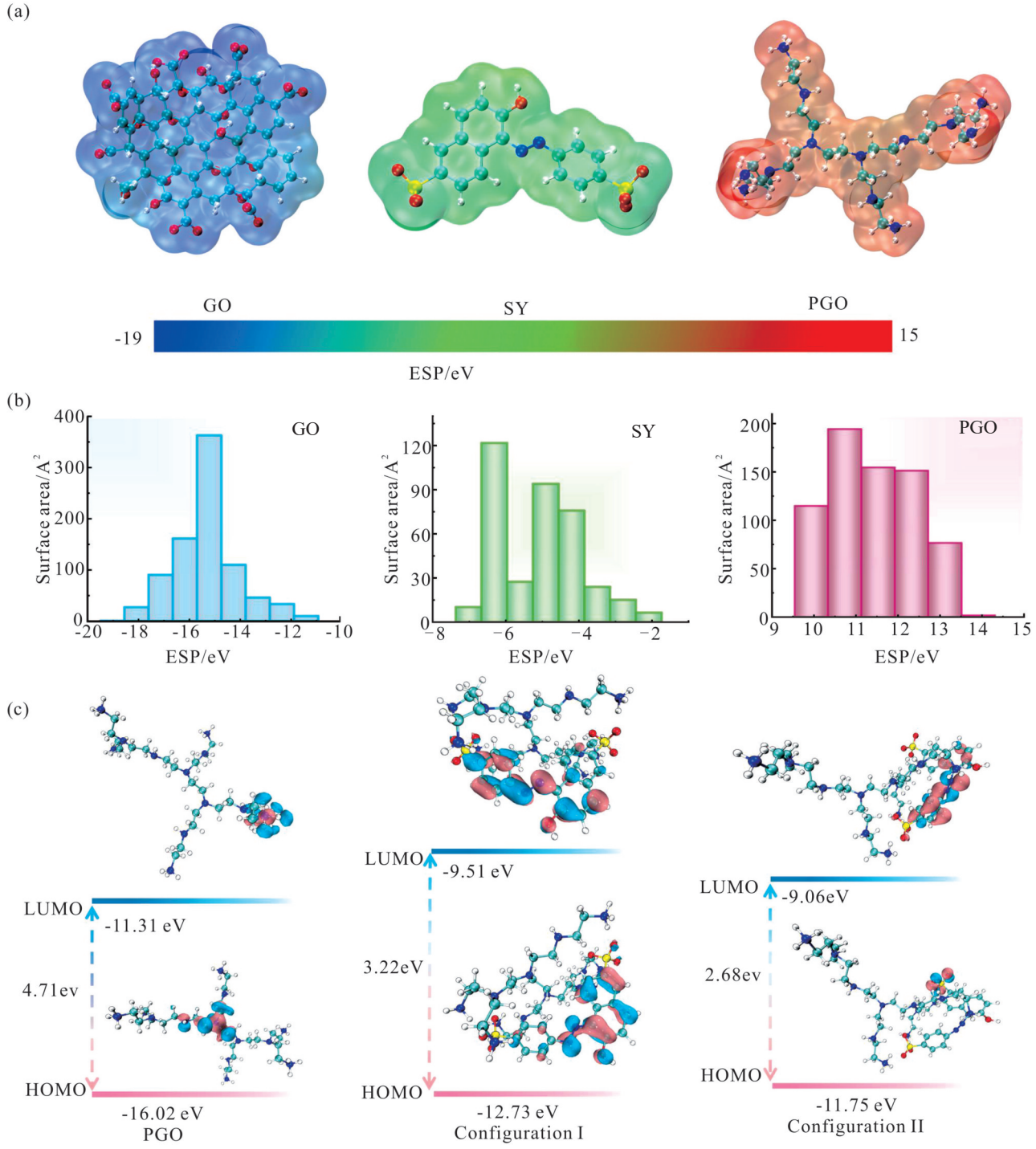


Fig. 4 (a) ESP coloring of the molecular surface cloud maps; (b) statistical distribution of ESP on the molecular surface; (c) HOMO and LUMO with energy gaps of PGO and PGO/SY (in two optimized configurations)

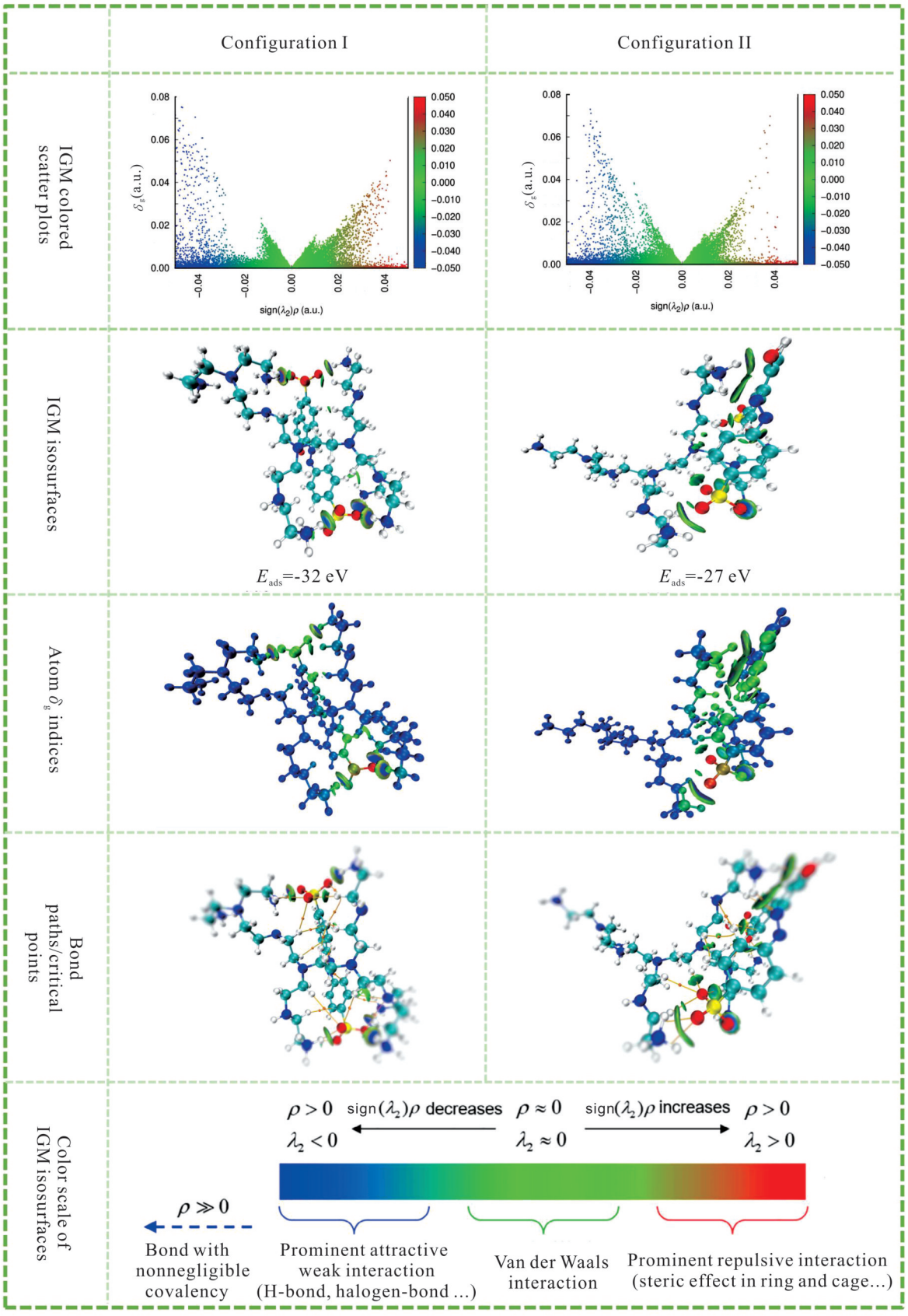


Fig. 5 IGM fitting results of two optimized adsorption configurations

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)。计算公式见式(4)

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

式中：E_{com}——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，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sign(λ_2)ρ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sign(λ_2)的乘积结果)，并将sign(λ_2)ρ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sign(λ_2)ρ = -0.05 a.u.且在sign(λ_2)ρ= -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sign(λ_2)ρ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—SO_3H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—SO_3H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。

3 结论

(1)本文通过化学交联法将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%，显示出优异的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。本文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 Li[1], Yan shu Xiong[1], Jiaxin Wang[2], Yanhong Wei[2], Haiqin Lu[1], Wen Li[2]

(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