

氧化石墨烯基吸附材料去除水体中 Pb(II): 制备、性能及机理

范雨竹¹, 王媛¹, 王林燕¹, 向美玲¹, 鄢雨婷¹, 黎本慧¹, 李敏¹,
文志东^{2,3}, 王海超^{2,4}, 陈永福⁵, 邱会东¹, 赵波⁶, 周成裕¹

(1. 重庆科技大学 化学化工学院, 重庆 401331; 2. 山东(烟台)中日产业技术研究院, 烟台 264006; 3. 哈尔滨工程大学烟台研究院, 烟台 264000; 4. 鲁东大学 资源与环境工程学院, 烟台 264025; 5. 中国兵器装备集团西南技术工程研究所, 重庆 400039; 6. 中华人民共和国上海海关, 上海 200002)

摘要: 水体 Pb(II)污染严重危害生态环境与人类健康, 而吸附法可以简单、环保地处理 Pb(II)。氧化石墨烯(GO)是一种潜在的理想吸附材料, 但其表面官能团种类有限、吸附选择性差、吸附后难分离等缺点制约了其实际应用。发展各种改性策略提高 GO 吸附性能, 已成为目前研究热点。本文针对如何提高 GO 对水中 Pb(II)的吸附效率, 重点总结了 N/S 官能团改性、形貌改性、磁化改性三类改性策略; 综述了 GO 基吸附剂的吸附性能, 涵盖吸附容量、吸附选择性、再生性以及其他性能; 详细讨论了 Pb(II)吸附的四种机理, 包括物理吸附、静电吸引、离子交换和表面络合; 最后对 GO 基吸附剂去除 Pb(II)进行了展望, 以期 GO 改性材料在 Pb(II)处理方面的研究和应用提供参考依据。

关键词: 氧化石墨烯; 改性; 吸附; 铅离子; 机理; 综述

中图分类号: TB383 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0012-15

Graphene Oxide-based Adsorbents for Pb(II) Removing in Water: Progresses on Synthesis, Performance and Mechanism

FAN Yuzhu¹, WANG Yuan¹, WANG Linyan¹, XIANG Meiling¹, YAN Yuting¹, LI Benhui¹, LI Min¹,
WEN Zhidong^{2,3}, WANG Haichao^{2,4}, CHEN Yongfu⁵, QIU Huidong¹, ZHAO Bo⁶, ZHOU Chengyu¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China; 2. Shandong (Yantai) Sino-Japan Industrial Technology Research Institute, Yantai 264006, China; 3. Yantai Research Institute of Harbin Engineering University, Yantai 264000, China; 4. School of Resources and Environmental Engineering,

收稿日期: 2025-01-14; 收到修改稿日期: 2025-04-14; 网络出版日期: 2025-05-09

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN202301545); 重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2024NSCQ-MSX0796); 重庆市教委科学技术研究重点项目(KJZD-K202201504); 重庆科技大学大学生科技创新训练计划项目(S2024115001015, 202411551009); 重庆科技大学研究生创新计划项目(YKJCX2420501); 烟台市科技创新发展计划(2023JCYJ081); 烟台市精细化工废水处理与资源化重点实验室开放课题(JXHGSYS-2023-01); 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)(2023CXGC010903)
Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJQN202301545); General Program of Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2024NSCQ-MSX0796); Scientific and Technological Key Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJZD-K202201504); College Students' Science and Technology Innovation Training Program of Chongqing University of Science and Technology (S2024115001015, 202411551009); Postgraduate Innovation Program of Chongqing University of Science and Technology (YKJCX2420501); Yantai Science and Technology Innovation Development Plan (2023JCYJ081); Open Topic of Yantai Key Laboratory of Fine Chemical Wastewater Treatment and Resource Utilization (JXHGSYS-2023-01); Shandong Provincial Key Research and Development Program (Major Scientific and Technological Innovation Project) (2023CXGC010903)

作者简介: 范雨竹(1990-), 女, 副教授. E-mail: fanyuzhu1010@foxmail.com

FAN Yuzhu (1990-), female, associate professor. E-mail: fanyuzhu1010@foxmail.com

通信作者: 范雨竹, 副教授. E-mail: fanyuzhu1010@foxmail.com; 周成裕, 教授. E-mail: zhouchy0130@cqust.edu.cn

FAN Yuzhu, associate professor. E-mail: fanyuzhu1010@foxmail.com;

ZHOU Chengyu, professor. E-mail: zhouchy0130@cqust.edu.cn

Ludong University, Yantai 264025, China; 5. Southwest Technology and Engineering Research Institute of China Ordnance Equipment Group Corporation, Chongqing 400039, China; 6. Shanghai Customs District P.R.China, Shanghai 200002, China)

Abstract: Pb(II) pollution in water constitutes a serious form of heavy metal pollution that endangers both ecological environment and human health. As an effective sewage treatment technology, adsorption has been considered an economic and common method because of its low cost, environmental friendliness and easy operation. Graphene oxide (GO), an innovative material with superior properties, has garnered extensive research as an ideal adsorbent. Nonetheless, GO still faces many challenges in practical applications due to its limited surface functional groups, suboptimal adsorption selectivity and poor regenerative properties. Current main research focuses on developing various modification strategies to enhance the adsorption performance of GO. In this paper, modification methods of GO and their adsorption mechanisms are reviewed. Firstly, three strategies for improving Pb(II) adsorption properties of GO-based materials are introduced, including N/S functionalization, morphological alteration and magnetization. Their adsorption properties covering adsorption capacity, adsorption selectivity, regeneration, and other performance metrics of GO-based adsorbents are evaluated. Subsequently, the adsorption mechanisms of Pb(II) by GO-based adsorbents such as physical adsorption, electrostatic attraction, ion exchange, and surface complexation are summarized to develop highly efficient GO-modified materials. Finally, the future development of GO-based materials for Pb(II) adsorption is prospected. This review provides novel insights for rational design of emerging GO-based adsorbents and serves as a reference foundation for research and application of GO-modified materials in Pb(II) treatment.

Key words: graphene oxide; modification; adsorption; Pb(II); mechanism; review

重金属水污染是一个被长期重视的环保问题。铅作为毒性最大的重金属之一,是城市和工业废水中常见的重金属污染物,广泛来源于铅蓄电池、水管、弹药、化妆品和油漆等领域^[1-2]。Pb(II)是水体中铅的主要存在形式,Pb(II)的高毒性、高迁移性和易累积性不仅给水生生物带来巨大危害,而且通过食物链转移威胁供水安全,危及食品安全和人类健康^[3-5]。因此,去除污水中 Pb(II),减少铅在水环境中的含量十分重要。

目前去除铅的常规方法有化学沉淀法、光催化法、离子交换法、膜过滤法、吸附法、化学氧化还原法、电渗析法等^[6-11]。其中,吸附法是利用吸附剂的多孔结构、高比表面积、特殊官能团等吸附水体中重金属离子以达到净化废水的目的,其操作简单且具有良好的环保性,被认为是一种很有前景的污水处理技术^[12-13]。然而,由于传统吸附剂(如活性炭^[14-15]、沸石^[16-17]等)受比表面积、表面电结构和空间效应的限制,通常很难获得理想的吸附选择性和吸附容量。因此,如何开发新型吸附剂,实现选择性和高效 Pb(II)去除是现代化学与材料工程面临的重大挑战。

GO 作为一种新型网状二维片层碳基纳米材料,具有超大的比表面积和稳定的化学特性,且 GO 薄片边缘有羟基、羧基、环氧基等含氧官能团,对金属离子具有较高的吸附作用,因此被研究者们认为是理想的吸附材料^[7]。但单一 GO 存在表面官能团

种类有限,对目标污染物不具备选择性吸附,吸附后难分离且再生性较差等不足^[18-19]。因此,为实现铅的高效选择性吸附,对 GO 进行改性是很有必要的。目前已有一些关于 GO 基吸附剂吸附去除重金属离子或有机污染物的研究报道,但针对 GO 基吸附剂的改性和吸附机理研究仍缺乏系统性总结。此外,聚焦于 Pb(II)吸附处理的综述研究也非常有限。

本文针对如何提高 GO 对水中 Pb(II)的吸附效率,总结了 N/S 官能团改性、形貌改性、磁化改性三类提高吸附效率的改性策略,综述了 GO 基吸附剂的吸附性能,讨论了物理吸附、静电吸引、离子交换、表面络合四种 Pb(II)的吸附机理(图 1),简要总结了 GO 基材料吸附 Pb(II)研究目前面临的挑战,并对其前景进行了展望。

1 GO 的改性策略

1.1 官能团改性

对 GO 表面官能团进行功能修饰可提供丰富的活性位点,这有利于提高 GO 对水体中目标物的去除性能。目前,常用的官能团改性方法有共价键修饰和非共价键修饰两大类^[20]。GO 的共价键修饰主要是利用 GO 表面的含氧基团与有机小分子、高分子等形成共价键,实现 GO 的表面态改性,以提高其对重金属的吸附能力。非共价键改性主要是利用

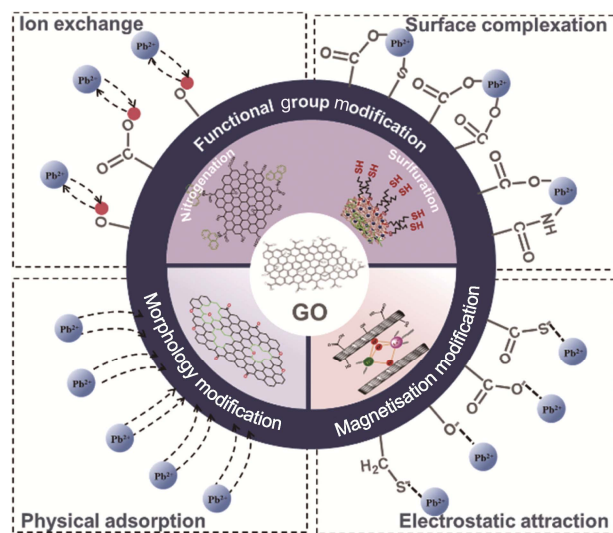


图 1 GO 改性策略及 Pb(II) 在 GO 基吸附剂上的吸附机理
Fig. 1 Modification strategies of GO and adsorption mechanisms of Pb(II) on GO-based adsorbents

氢键、离子键、 π - π 相互作用、范德瓦尔斯力等非共价键或者弱相互作用, 使 GO 表面功能化, 以提高其对 Pb(II) 的吸附能力^[20-21]。含 N、S 基团对 Pb(II) 具有很强的亲和力, 能有效提高 GO 对 Pb(II) 的吸附效果。因此, 研究者们将含 N、S 的活性官能团引入 GO 分子结构中, 对 GO 表面官能团进行改性, 增加活性官能团的种类和数量, 进而提高吸附容量和选择性。本章节针对水中 Pb(II), 总结了基于 GO 的含 N、S 基团的改性方法及吸附效果。

1.1.1 氮化改性

常见的含氮官能团有氨基、酰胺基、腈基、脲基等。由于这些官能团中氮原子带有孤对电子, 并且其配位数和配位几何形状等与 Pb(II) 匹配而表现出特异性配位能力。近期许多研究报道了各种含氮分子通过不同方式与 GO 结合, 实现了 GO 的氮化改性^[22-27], 提高了 Pb(II) 吸附去除性能, 这揭示了氮化改性 GO 基吸附剂具有去除水体中 Pb(II) 的潜力。

酰胺化反应是合成氮化改性 GO 的可行途径。例如, 在二氯亚砷(SOCl_2)和吡啶的作用下, 利用 5-氨基-1,10-菲罗啉(phen)与 GO 的羧基发生酰胺化反应成功合成了 phen-GO 复合材料(图 2(a))。该复合材料能够吸附去除 Pb(II), 即使在多种高倍数共存离子存在时, Pb(II) 回收率仍超过 90%^[22]。此外, 对苯二胺(PPD)的氨基也能够与 GO 表面的羧基发生反应, 复合后的 PPDG 表面存在 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}-$ 和 $-\text{OH}$ 等丰富的官能团, 其主要通过表面络合与 Pb(II) 形成较强的相互作用(图 2(b)), 对 Pb(II) 吸附容量为 800 mg/g^[23]。

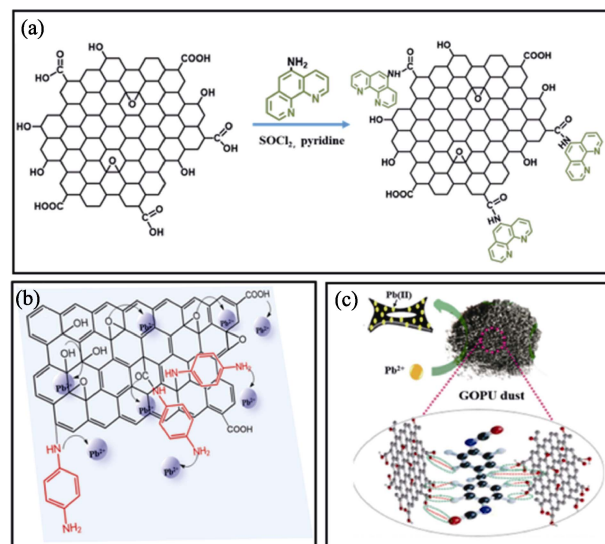


图 2 氮化改性策略^[22-23, 26]

Fig. 2 N modification strategies^[22-23, 26]

(a) Schematic diagram of synthesis of phen-GO^[22]; (b, c) Adsorption processes of Pb(II) on (b) PPDG^[23] and (c) GOPU^[26]

脱水缩合是合成氮化改性 GO 的另一种有效途径。氨基酸通过脱水缩合与 GO 表面的羧基结合, 当 pH 低于或高于氨基酸等电点时, 羧基分别以中性 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COO}^-$ 形式存在。在带负电荷的氨基酸作用下, 层状 GO 膜对 Pb(II) 的保留率显著提高, 且随着氨基酸中羧基电离速率的增加, Pb(II) 的保留率从 30% 提高到 80%, 提高了 2.67 倍^[24]。

此外, 分子印迹技术通过定制与目标离子特性高度匹配的模板, 诱导聚合物在其周围形成特定排列的结构和官能团。在这个过程中, 利用分子印迹技术包裹 Pb(II), 然后洗去被包裹的 Pb(II) 形成空腔, 合成类似于三明治结构的聚合物。由于聚合物中空腔和配体排列与 Pb(II) 的电荷、配位数、配位几何形状和尺寸相匹配, 所以其对 Pb(II) 表现出良好的特异性吸附效果^[25]。

除上述方法外, 一些其他氨基修饰的 GO 也可被用来去除 Pb(II), 如聚氨酯(PU)修饰的 GO 纳米复合材料(GOPU)。Pb(II) 与 GOPU 中的含氮官能团存在较强的亲和力, 能够有效吸附 Pb(II), 吸附容量为 842 mg/g(图 2(c))^[26]。为了便于从水中迅速分离氨基修饰的 GO, 还可制备一些氨基修饰的磁性氧化石墨烯(MGO)。如用乙二胺、三聚氰胺和单乙醇胺等不同配体对 MGO 进行功能化后, 其对水溶液中的 Pb(II) 也有良好的去除效果, 吸附效率分别为 98%、96.34% 和 97.65%^[27]。

与单一 GO 相比, 氮化改性的 GO 通过调控官能团种类和表面活性中心, 在吸附选择性、吸附容量、可重复利用性和分离性能方面均得到提高, 为

进一步探索用于废水处理的新型吸附剂提供了新的机会。

1.1.2 硫化改性

硫化改性是克服 GO 结构限制的一种方法。由于硫原子含有孤对电子, 重金属阳离子能够提供空轨道, 所以二者可以相互作用, 而含硫官能团正是通过路易斯(Lewis)酸碱相互作用与 Pb(II)形成很强的亲和力。研究人员通过引入含硫官能团合成了多种改性 GO, 如二硫化碳(CS_2)、硫化钠(Na_2S)和多硫醇等, 显著增强了 Pb(II)的吸附能力^[28-30]。

由于 Lewis 酸碱相互作用, 硫功能化的 GO 对各种重金属离子具有强的亲和力。阳离子(Pb(II)、Cd(II)、Ni(II)和 Zn(II))与吸附剂上的含硫基团(磺酰基、磺酸盐)之间的静电吸引和氢键可以为吸附重金属离子提供驱动力。研究表明, 硫功能化的 GO 因其表面紧密固定的含硫基团而具有较高的金属负载能力^[28]。在 GO 上修饰 CS_2 不仅可以提供大量含硫基团, 使其与 Pb(II)形成配合物(GOCS), 还可以增加 GO 表面褶皱, 从而使 GOCS 去除 Pb(II)的能力得到有效提高。吸附等温线表明, GOCS 的最大吸附容量为 383.4 mg/g, 与 GO 的最大吸附容量相比增加了 31%^[29]。

通过光催化作用将多硫醇分子(季戊四醇四聚巯基丙酸)上的含硫基团接枝到石墨烯生物海绵中, 从而高效去除水中重金属 Pb(II)和 Cd(II)。其主要机制是静电吸引与离子交换, 通过共价键与 Pb(II)和 Cd(II)形成金属配合物(图 3(a))^[30]。SH-石墨烯生物海绵的硫醇和含氧官能团去质子化导致吸附剂表面产生高负电荷, 从而与带正电荷的 Pb(II)和 Cd(II)产生强烈的吸引力, Pb(II)和 Cd(II)的去除效率分别大于 90%和 85%。此外, 该吸附材料在连续 5 次再生循环后仍保持高去除效率(>90%), 显示出良好的可回收性和明显的经济效益^[30]。

金属硫化物掺杂也是增强 GO 吸附能力的可行方法。将硫化镧(La_2S_3)纳米颗粒掺入 MGO 表面, 制备得到 MGO@LaS 吸附剂, 带负电的硫化物纳米颗粒可通过静电相互作用与 Pb(II)形成络合物(图 3(b)), 同时带负电的硫离子(S^{2-})增加了吸附剂与 Pb(II)的亲和力。此外, 磁性纳米颗粒有助于吸附剂从水介质中分离。实验发现在 pH 5 时, Pb(II)的去除率可达到 95%以上^[31]。

用氨基和巯基对 GO 进行单/双功能化, 以获得氨基氧化石墨烯(GONH_2)、巯基氧化石墨烯(GOSH)和氨基/巯基氧化石墨烯(GOSN)。吸附机理涉及 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 和 $-\text{COO}^-$ 基团与 Pb(II)之间的静电相互作用。在 pH 3 时, 高浓度的质子与 Pb(II)竞争吸附

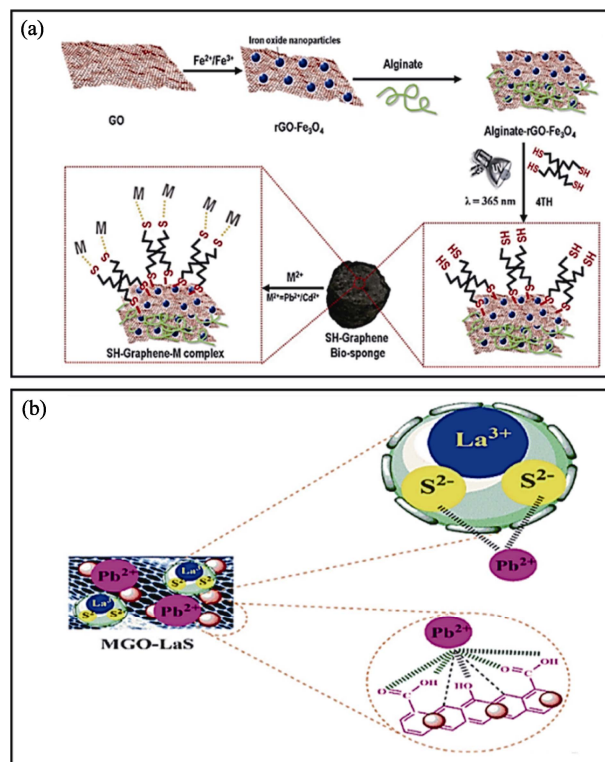


图 3 硫化改性策略^[30-31]

Fig. 3 S modification strategies^[30-31]

(a, b) Adsorption processes of Pb(II) on (a) SH-graphene bio-sponges^[30] and (b) MGO@LaS nanocomposites^[31]

位点, 同时功能基团(如羟基、碳酸盐和胺基)质子化, 导致吸附位点不带电, 静电吸引力减弱, Pb(II)吸附容量降低。相反, 随着 pH 的逐渐增加(pH 3~6), 质子的数量减少和对吸附位点的竞争相应减弱, 从而增强了静电吸引力和 Pb(II)吸附效率, Pb(II)去除率可达 90%以上^[32]。

如表 1 所示, 经 N/S 官能团改性的 GO 基吸附材料对 Pb(II)展现出优良的吸附特性^[22-23, 25, 28-31, 33-40]。综合已有研究结果发现, GO 作为一种有前途的吸附剂, 在吸附领域应用广泛。进一步引入 N/S 官能团对 GO 进行改性后, 其吸附性能在一定程度上得到优化。在特定的实验条件下, 大多数 N/S 改性 GO 基吸附剂对 Pb(II)具有较高的吸附容量和去除效果, 其吸附行为与 Langmuir 或 Freundlich 等温线模型高度拟合。这充分证明了 N/S 官能团改性后的 GO 基吸附剂在去除 Pb(II)方面的应用潜力与价值。

1.2 形貌改性

在提升 GO 吸附性能的众多方法中, 表面多孔化能够有效提高 GO 的比表面积, 增加活性位点数量, 进而显著改善其吸附性能。目前多孔氧化石墨烯(PGO)制备方法有水热法、模板法、氧化刻蚀法、高能电子辐照法等^[41-44]。

表 1 N/S 官能团改性 GO 基吸附剂对 Pb(II) 的吸附特性^[22-23, 25, 28-31, 33-40]Table 1 Adsorption characteristics of N/S functional group-modified GO-based adsorbents for Pb(II)^[22-23, 25, 28-31, 33-40]

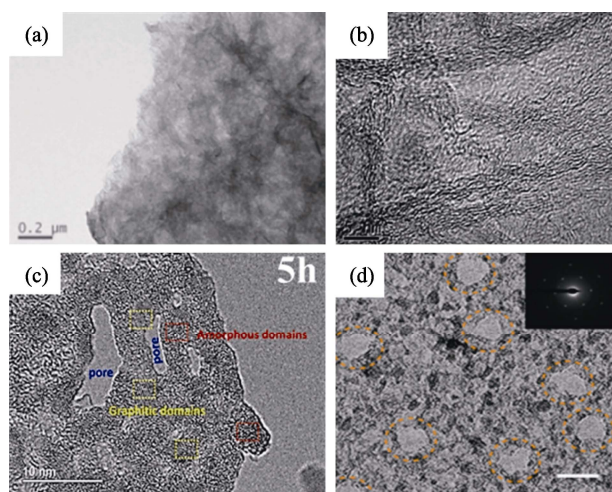
Type	Adsorbent	Adsorption condition		Adsorption capacity/ (mg·g ⁻¹)	Removal efficiency/ %	Removal efficiency after desorption (desorption agent, cycle number)	Adsorption mechanism	Isotherm/ kinetic model
		pH, time/min	Dosage/ (g·L ⁻¹)					
N	GO-NH ₂ ^[33]	4-6, 10	1	71.89	—	—	SC, EA, IE	L/PSO
	IAT-GO ^[34]	5, 30	1	124	92.3	>97% (0.4 mol/L HNO ₃ , 5)	SC	L/PSO
	IOGO ^[35]	5, 360	0.4	798.87	87	— (10% HCl, 5)	SC	L/PSO
	GOCAS ^[36]	5.2, 45	0.5	138.7	93	>50% (HCl, 4)	—	F/PSO
	MGO-EDTA ^[37]	6.8, 120	0.5	211.3	82.83	—	SC	F/PSO
	phen-GO ^[22]	6.0, 30	1	548	95	—	SC	L/PSO
	PPDG ^[23]	4-6, 40	0.35	800	—	30% (0.5 mol/L NaOH, 3)	SC	L/PSO
	GO-IIP ^[25]	6.5, 30	0.5	40.02	—	— (2 mol/L HCl, 5)	SC	L/PSO
S	GO/ZnO/CS ^[38]	5, 120	0.5	110.88	92.4	—	—	—/PSO
	GO-SO ₃ R ^[28]	6.5, 190	—	285	—	—	EA, HB	R/PSO
	GOCS ^[29]	5.5, 30	3	383.4	—	74.26% (0.1 mol/L HNO ₃ , 5)	EA, SC	L/PSO
	SH-graphene bio-sponge ^[30]	5.3, 300	1	101.01	90	>90% (0.1 mol/L HCl, 5)	EA, SC	L/PSO
	MGO@LaS ^[31]	5, 40	0.5	123.46	95	—	EA, SC	L/PSO
	Fe ₃ S ₄ /rGO ^[39]	6, —	2	285.71	29.59	76.88% (0.03 mol/L HNO ₃ , 5)	SC	L/PSO
	PVA/GO-SH ^[40]	6, 60	1	218.62	94.7	>75% (0.2 mol/L HCl, 5)	SC	L/PSO

EA: electrostatic attraction; SC: surface complexation; IE: ion exchange; HB: hydrogen bond; L: Langmuir; F: Freundlich; R: Redlich-Peterson; PSO: pseudo-second-order; EDTA: ethylene diamine tetraacetic acid

(1)水热法。水热法可制备高质量的 PGO, 并且可以在一定程度上控制 PGO 的孔径和密度。该方法操作简单且绿色环保, 可用于大规模生产。Teng 等^[41]通过简便的水热法成功制备了一种孔径约为 6.05 nm 的新型多孔 3D 氧化石墨烯-淀粉(GO-SS)复合材料, 其具有致密的 3D 孔结构, 表面高度弯曲或起皱(图 4(a))。该材料对水体中的 Pb(II)表现出高达 108.68 mg/g 的吸附容量, 这主要得益于其独特的多孔结构带来的大比表面积和丰富的活性位点。

(2)模板法。模板法可以利用廉价的模板制备具有特定结构的材料。比如, Li 等^[42]利用氯化钠(NaCl)模板, 由 GO 制备了具有氧掺杂和多孔结构的三维石墨烯(3D-GN)。该材料含有大量的介孔和大孔以及少量的微孔, 其高倍透射电镜(HRTEM)照片显示介孔孔径为 10~30 nm(图 4(b)), 这种结构为特定物质的吸附和传输提供了良好的通道。加入 NaCl 可以有效抑制 GO 纳米片的范德瓦尔斯力诱导聚集(不可逆堆积), 并产生分级多孔结构^[45]。

(3)氧化刻蚀法。该方法通过使用氧化剂来刻蚀材料, 从而形成多孔结构, 常用 H₂O₂ 制备 PGO。例如, Wu 等^[46]控制 GO/NH₄OH/H₂O₂ 体积比为 20:1:1, 在 GO 表面上形成纳米级孔洞(图 4(c)), 制备得到具有良好亲水性的 PGO。通过调整刻蚀时间, 可控制 PGO 纳米片的孔径和密度。该方法在温和的刻蚀条件下产生孔洞, 使 PGO 纳米片保持了良好的亲水性。对 H₂O₂ 与 GO 混合溶液进行高温(90~95 °C)水浴加热也可制得 PGO, 通过改变 GO 与 H₂O₂ 的反应时间来调节孔径和密度。随着刻蚀时间的延长, GO 膜的孔径或孔密度逐渐增大, 这有效提高了吸附效果和吸附容量^[47]。采用 H₂O₂ 打孔的方法还可在 GO 纳米片上创建高密度平面内纳米孔。Li 等^[48]将冷冻干燥的 30 mg GO 粉末分散到 90 mL 30%(质量分数)H₂O₂ 溶液中, 超声处理后将上述溶液水浴加热至 70 °C 并回流 10 h。反应结束后, 将混合物透析 3 d,

图 4 不同方法制备的 PGO 的 TEM 照片^[41-42, 44, 46]Fig. 4 TEM images of PGO obtained by different preparation methods^[41-42, 44, 46]

(a) Hydrothermal method^[41]; (b) Template method^[42]; (c) Oxidation etching method^[46]; (d) High-energy electron irradiation method^[44]

获得了稳定的 PGO 溶液。制备的 PGO 平均孔径为 3.14 nm, 纳米孔密度为 $2.89 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 。这些面内纳米孔提供了更多的输水通道, 缩短了平均输水距离, 从而大大提高了透水性, 其透水性是 GO 的 26 倍。PGO 的高透水性使得水能够更快速地通过材料, 促进金属离子与吸附位点的接触, 加速吸附过程。

(4)高能电子辐照法。利用 710 MeV(百万电子伏特)Bi 离子照射 GO 可制备纳米孔和超长垂直纳米通道。3~4 层 GO 薄膜形成的纳米孔尺寸呈正态分布, 平均孔径为 5.95 nm, 标准差为 0.7 nm, 表层 GO 形成的圆孔没有中间层结构中形成的圆孔完美(图 4(d))^[44]。单层 GO 形成的孔隙略大, 平均孔径约 7.5 nm, 但尺寸不均匀(标准差为 1.35 nm)。由于孔的形成是一个自刻蚀辅助过程, 每次离子撞击都会产生一个清晰可见的斑点, 尺寸为 7~10 nm, 这代表具有空位和可扩展的结构缺陷, 其容易受到化学修饰, 从而可以在温和条件下对孔隙进行选择性的刻蚀, 故随着 C 原子的气化, 它不需要任何化学或后辐射处理。

除了利用上述方法制备 PGO, 还有其他方法也可制备优良的 PGO。例如, 研究者们受珊瑚在海洋中高效捕食微小浮游生物启发, 首创了一种基于原始多孔材料骨架的原位构建“纳米触手”的简单方法, 实现了低成本、高效去除水溶液中的 Pb(II)。一方面, “纳米触手”涉及大量的微孔和介孔, 有利于增大比表面积; 另一方面, 通过“纳米触手”的材料选择和结构设计, 可以引入更多的特异性官能团(-SH、-NH₂、-COOH 等), 增加螯合位点。Cheng 等^[49]将 3-氨基丙基、三甲氧基硅烷(APS)原位生长在壳聚糖/氧化石墨烯复合凝胶(CGG)多孔框架的内壁上, 获得“纳米触手”复合材料 NT-CGG。由于“纳米触手”具有较大的比表面积和密集的氨基, 因此可以有效地“抓取”Pb(II), Pb(II)吸附容量达到 470 mg/g, 去除效率≥99.9998%。

水热法、模板法、氧化刻蚀法、高能电子辐照

法合成的 PGO 各有优缺点。水热法难以精确控制产物结构, 但操作相对简单且绿色环保, 可制备高质量 PGO。相较于水热法, 模板法则可以精确控制产物结构, 但模板去除复杂且流程繁琐。氧化刻蚀法一般可采用传统的 H₂O₂, 操作简单且成本较低, 能通过调控时间从而调节 PGO 的孔径和密度, 但是难以保证其均匀性。相较于上述三种方法, 高能电子辐照法设备昂贵、操作复杂, 目前研究较少。

综上所述, 采用不同方法制备的 PGO 不仅保留了 GO 的优良性质, 而且相比惰性的 GO 表面, 引入的介孔可以有效增加氧化程度和活性位点数量, 有利于提高吸附效率。同时, PGO 还具有水溶性良好、结构可控性强、生物相容性良好、光电性能出色等优点, 引起了众多研究者的兴趣, 被应用于多个领域。目前已有一些关于 PGO 对 Pb(II)的吸附研究(表 2)^[49-53], 但应用 PGO 吸附 Pb(II)的研究仍然较少。

1.3 磁化改性

MGO 是磁性纳米材料和 GO 的复合物。用磁性纳米材料修饰 GO, 不仅使改性 GO 具有较强的超顺磁性便于吸附后的快速分离, 还增强了 GO 的吸附能力。目前已有一些关于 MGO 材料对 Pb(II)的吸附去除研究(表 3)^[54-61]。已报道的 MGO 的制备方法有化学共沉淀法^[62]、水热法^[63]、溶剂热法、溶胶-凝胶法、原位化学法等^[64]。共沉淀法是制备 MGO 的一种常用方法, 通常在 GO 溶液中加入一定比例的 Fe(III)和 Fe(II), 在惰性气体存在下 GO 表面的羧基和阳离子发生相互作用, 从而制备得到 MGO^[64]。Li 等^[65]通过简便的一步化学共沉淀法合成了具有良好磁化率和亲水性的磁性 Fe₃O₄/GO/ZIF-67 复合材料, 该材料具有消除有机污染物的优异吸附能力。

超顺磁性氧化铁纳米粒子(SPION)修饰还原氧化石墨烯(RGO)是一种新型复合纳米材料, 然而在 RGO 上快速简单地合成非团聚的单分散 SPION 具有一定的挑战性。为了解决这个问题, Bertran 等^[66]

表 2 形貌改性 GO 基吸附剂对 Pb(II)的吸附特性^[49-53]
Table 2 Adsorption characteristics of morphology-modified GO-based adsorbents for Pb(II)^[49-53]

Adsorbent	Adsorption condition		Adsorption capacity/ (mg·g ⁻¹)	Removal efficiency/%	Removal efficiency after desorption (desorption agent, cycle number)	Adsorption mechanism	Isotherm/kinetic model
	pH, time/min	Dosage/ (g·L ⁻¹)					
GO-Si ^[52]	—	1	347.2	—	—	EA	L/PSO
GOCB ^[50]	5, 120	2	—	—	48% (0.1 mol/L Na ₂ EDTA, 3) >93% (0.1 mol/L HCl, 3)	PA	-/PFO
PGOC ^[53]	—	—	99	—	81% (-, 5)	SC	—
NT-CGG ^[49]	6, <30	0.1	470	99.9998	88% (0.05 mol/L EDTA, 5)	SC	L/PSO
BC/GO ^[51]	5, 90	0.4	224.5	—	—	SC, EA	F/PSO

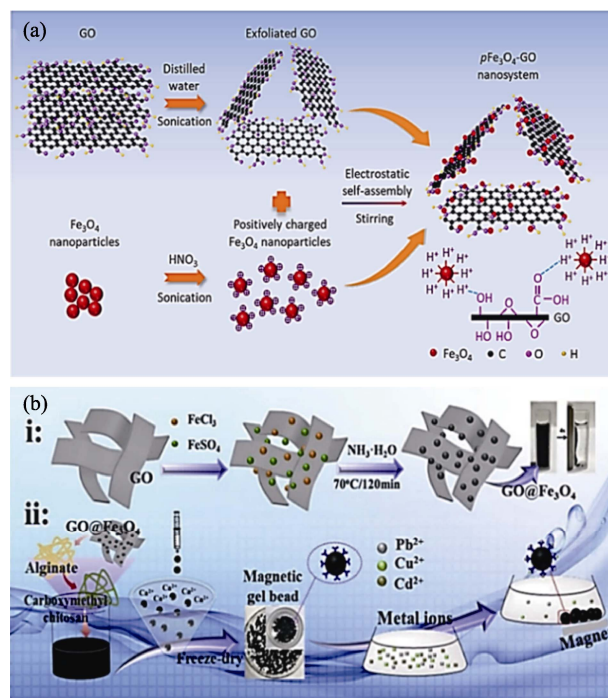
PA: physical adsorption; PFO: pseudo-first-order

表 3 磁化改性 GO 基吸附剂对 Pb(II) 的吸附特性^[54-61]Table 3 Adsorption characteristics of magnetization-modified GO-based adsorbents for Pb(II)^[54-61]

Adsorbent	Adsorption condition		Adsorption capacity/ (mg·g ⁻¹)	Removal efficiency/ %	Removal efficiency after desorption (desorption agent, cycle number)	Adsorption mechanism	Isotherm /kinetic model
	pH, time/min	Dosage/ (g·L ⁻¹)					
MZIF-8/GO ^[56]	4-6, 10	0.4	625	99	—	—	L/PSO
PPy-FG ^[57]	5, 180	0.4	93.2	85.7	85.7% (0.2 mol/L HNO ₃ , 5)	—	L/PSO
Fe ₃ O ₄ @C-GO-MOF ^[58]	6, 60	1	344.83	87	>85% (5% (in volume) HNO ₃ , 5)	SC	L/PSO
MnFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ @GO ^[59]	6.5, 30	0.5	42.48	99.8	— (0.3 mol/L HCl, 5)	SC	L/PSO
MCGO ^[54]	8, 44	0.5	372.24	93.06	68.9% (—, 5)	EA	L/PSO
MgFe ₂ O ₄ -NGO ^[60]	7, 120	1	930	99.7	83.6% (0.1 mol/L HCl, 6)	SC, EA, PA	L/PSO
SMGI ^[55]	7, 60	0.4	1666.66	—	75% (0.05 mol/L HCl, 5)	EA	L/F/PSO
NH ₂ /β-CD/NH ₂ /β-CD MGO ^[61]	6.5, 75	—	296.16	—	— (0.1 mol/L HCl, 5)	SC	F/PSO

提出了一种在 RGO 上微波辅助合成稳定 SPION 的新方法, 即通过微波辅助热分解油酸铁(III)络合物, 在 RGO 上原位合成油酸包覆的 SPION。由于在微波辐射过程中通过空间稳定剂对 SPION 和 RGO 的表面化学性质进行了改性, 这种新的合成方法使 RGO-SPION 复合材料具有良好的分散颗粒和窄的尺寸分布, 解决了先前报道的微波辅助法导致的颗粒尺寸难以控制和团聚较差的问题。

Yang 等^[67]将 Fe₃O₄ 浸入硝酸中吸附氢离子并赋予其正电荷, GO 纳米片因其表面羧酸和酚羟基在水溶液中电离而带负电荷。带正电荷的 Fe₃O₄(pFe₃O₄) 在带负电荷的 GO 纳米片上进行静电自组装, 构建了一种新型的共分散 pFe₃O₄-GO 纳米体系(图 5(a))。在该纳米体系中, pFe₃O₄ 纳米颗粒和 GO 纳米片相互支撑, 有效缓解了 GO 纳米片之间的 π - π 堆积和 pFe₃O₄ 纳米颗粒之间的磁引力, 从而促进了它们各自的分散。de Andrade 等^[68]以硫酸铁为前驱体, 通过改进的溶胶-凝胶法合成了具有不同性质的纳米颗粒, 再采用简单快速的超声处理, 制备了新型磁性吸附剂 GO- α - γ -Fe₂O₃-Sh。GO 片作为 α - γ -Fe₂O₃ 纳米颗粒的载体, 防止了纳米颗粒的无序团聚, 这有利于其在 GO 片上的良好沉积。以羧甲基壳聚糖(CMC)、海藻酸钠(SA)和 GO@Fe₃O₄ 为原料制备而成的磁性复合凝胶珠(CMC/SA/GO@Fe₃O₄)可用于吸附废水中的 Cu(II)、Cd(II)和 Pb(II)(图 5(b))^[69]。该复合吸附剂可以很容易地从废水中分离出来, 并且由于加入 GO@Fe₃O₄ 而表现出更高的稳定性。吸附实验表明, 磁性复合凝胶珠对 Cu(II)、Cd(II)和 Pb(II)的吸附遵循拟二阶模型和 Langmuir 等温线模型, 说明该过程属于化学吸附, 即主要通过羧基、羟基和含氮基团与金属离子之间的螯合作用进行吸附。Cu(II)、Cd(II)和 Pb(II)的最大吸附容量分别达到 55.96、86.28 和 189.04 mg/g。此外, 经 5 次循环后, 磁性复合凝胶珠仍然具有 90% 的去除率^[69]。

图 5 不同 MGO 纳米复合材料的合成路线示意图^[67, 69]Fig. 5 Schematic diagrams of synthesis routes of different MGO nanocomposites^[67, 69]

(a) pFe₃O₄-GO^[67]; (b) CMC/SA/GO@Fe₃O₄ (including its adsorption process for Pb(II))^[69]

综上, MGO 集磁性纳米材料与 GO 优良性能于一体, 不仅具有消除多种污染物的优异吸附能力, 还具有良好的分散性、窄的尺寸分布以及优异的磁化率和亲水性。

2 GO 基吸附剂的吸附性能

2.1 吸附容量

GO 因其独特的表面特征、出色的化学稳定性、丰富的表面官能团和较大的比表面积, 在重金属去

除方面表现出潜力。Azam 等^[70]利用废干电池的石墨电极制备 GO, 其对 Pb(II) 的最大吸附容量为 55.8 mg/g。这一结果表明 GO 作为一种吸附剂在金属离子吸附领域具有潜在应用价值, 但单一 GO 材料的吸附容量仍有提升空间。因此, 研究者们通过对 GO 进行改性(包括官能团、形貌以及磁化等), 显著优化了 GO 的吸附容量。引入官能团增加了更多的活性位点, 从而显著提升了吸附容量。Lian 等^[29]合成的 GOCS 在 pH 5.5、30 min 内对 Pb(II) 的吸附容量为 383.4 mg/g(图 6(a))。通过对 GO 进行穿孔处理可以有效增加氧化程度和活性位点数量, 从而提升 Pb(II) 的吸附容量。Wang 等^[71]利用 3D 打印技术, 成功构建了一种具有分层多孔结构的三维海藻酸钙/氧化石墨烯(3D CA/GO)吸附剂, 在 pH 3 条件下 Pb(II) 的最大吸附容量为 490.2 mg/g, 吸附效率达到 99.8% (图 6(b))。此外, 磁化改性独特优势在于能利用外加磁场实现快速分离与回收, 在实际应用中可提高整体处理效率。Guo 等^[54]通过共沉淀法制备了一种基于磁性壳聚糖-氧化石墨烯(MCGO)的高效吸附剂。实验结果表明, 该材料在 44 min 内对 Pb(II) 的吸附率为 93.06%, 吸附容量为 372.24 mg/g (图 6(c))。GO 作为一种新型吸附剂, 通过功能化设计和结构优化, 其吸附容量得到了显著提升。通过对比文献[68, 71-82]中报道的各类吸附剂对 Pb(II) 的最大吸附容量(表 4), 发现 GO 基吸附剂对 Pb(II) 的吸附容量显著高于许多其他吸附剂。例如, 类二氨基氧化石墨烯(GOLA)^[72]、3D CA/GO^[71]和哌嗪改性磁性氧化石墨烯(Pip@MGO)^[73]对 Pb(II) 的吸附容量分别为 505.8、490.2 和 558.2 mg/g, 远高于天然沸石(14 mg/g)^[74]、陶粒(46.7 mg/g)^[75]、Cu-Mg 二元体(57.7 mg/g)^[76]、活性炭(130.89 mg/g)^[77]、离子交换树脂(173.6 mg/g)^[78]等。GO 基吸附剂是去除水中 Pb(II) 的有效吸附剂, 其用量与其他吸附剂相当甚至更少, 同时能在更短的时间内实现高效吸附。

2.2 吸附选择性

吸附选择性是吸附剂性能的核心指标之一, 竞争吸附则是吸附选择性的外在动态体现。在大多数情况下, 实际废水中会有多种金属离子共存。这些离子会与目标金属离子竞争吸附剂表面的有限吸附位点, 显著影响吸附剂对目标金属离子的吸附性能。深入分析竞争吸附行为有助于进一步理解复杂条件下的吸附机理。Liu 等^[83]将 GO 粉末与丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)交联, 聚合生成的 GO 水凝胶 GO/P(AA-co-AM)可用于吸附水中的 Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)、Cd(II)。研究发现, 在四种金属离子共存时,

GO/P(AA-co-AM)对各离子的吸附容量比单一离子存在时明显下降, 其中, Pb(II)的吸附容量在竞争条件下下降最为显著(约 50%)(图 6(d)), 这是由于吸附剂的总吸附位点是有限的, 离子之间对吸附位点的竞争会导致吸附容量降低。Yap 等^[30]研究发现, SH-石墨烯生物海绵对超纯水中的 Cu(II)、Cd(II)、Pb(II)和 Co(II)等金属离子具有良好的去除选择性, 除 Co(II)外, 其余离子去除效率超过 90%(图 6(e))。其中, Pb(II)的选择性最佳。尽管 Pb(II)与水中共存的重金属离子存在强烈竞争, 但 Pb(II)去除效率仍达到 98.8%。此外, 除了金属离子之间的竞争, 溶液中的 H^+ 也会竞争吸附位点, 从而影响吸附性能。一些研究表明^[55, 84-85], 在低 pH 条件下, 吸附剂表面官能团, 如 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 等容易质子化, 导致 H^+ 与 Pb(II)竞争吸附位点, 从而降低 Pb(II)的吸附效率。此时, Pb(II)主要以自由离子形式(如 Pb^{2+} 和 $PbOH^+$)存在。随着 pH 的升高, 溶液中 H^+ 浓度降低, 其与 Pb(II)之间的竞争减弱, 吸附剂对 Pb(II)的吸附容量增加。然而, 当 pH 大于 7 时, Pb(II)会水解生成 $Pb(OH)_2$ 沉淀, 导致其在溶液中的浓度降低, 从而减少吸附容量。

进一步比较了 GO 基吸附剂与传统吸附剂对 Pb(II)的吸附性能, 结果如表 4 所示。GO 基吸附剂能在多种共存金属离子溶液中选择性吸附 Pb(II)。相比之下, 传统吸附剂^[74, 76, 79-80, 86]在多种金属离子共存条件下对 Pb(II)的吸附较为有限。GO 基吸附剂的优点在于其多孔结构、丰富的含氧官能团以及存在的含 N、S 官能团等。Pb(II)可以为氮、硫和氧原子中的孤对电子提供空轨道, 从而与这些官能团产生较强的络合作用^[30], 因此引入含 N、S 官能团能显著增强 GO 基吸附剂对 Pb(II)的亲合力, 从而增加选择性。此外, 形貌改性作为一种常见的 GO 改性策略, 其主要是改变 GO 的物理结构, 没有针对性地引入对 Pb(II)具有强选择性结合能力的官能团或特殊化学位点, 所以其在提高选择性方面作用有限。多数情况下, MGO 并非 GO 与磁性材料的单纯复合, 而是与其他功能化合物协同作用, 因而在提高吸附效率的同时, 还能在一定程度上提高选择性。三种方法各有特点, 在实际应用过程中深入探究其协同作用, 能够有效提升 Pb(II)选择性。

2.3 再生性

为确保吸附剂在实际应用中切实可行, 高效吸附、易解吸和良好再生能力是其不可或缺的关键特性。理想的吸附剂不仅应具备高吸附容量, 还应具有优异的脱附性能, 从而显著降低成本^[18]。许多研

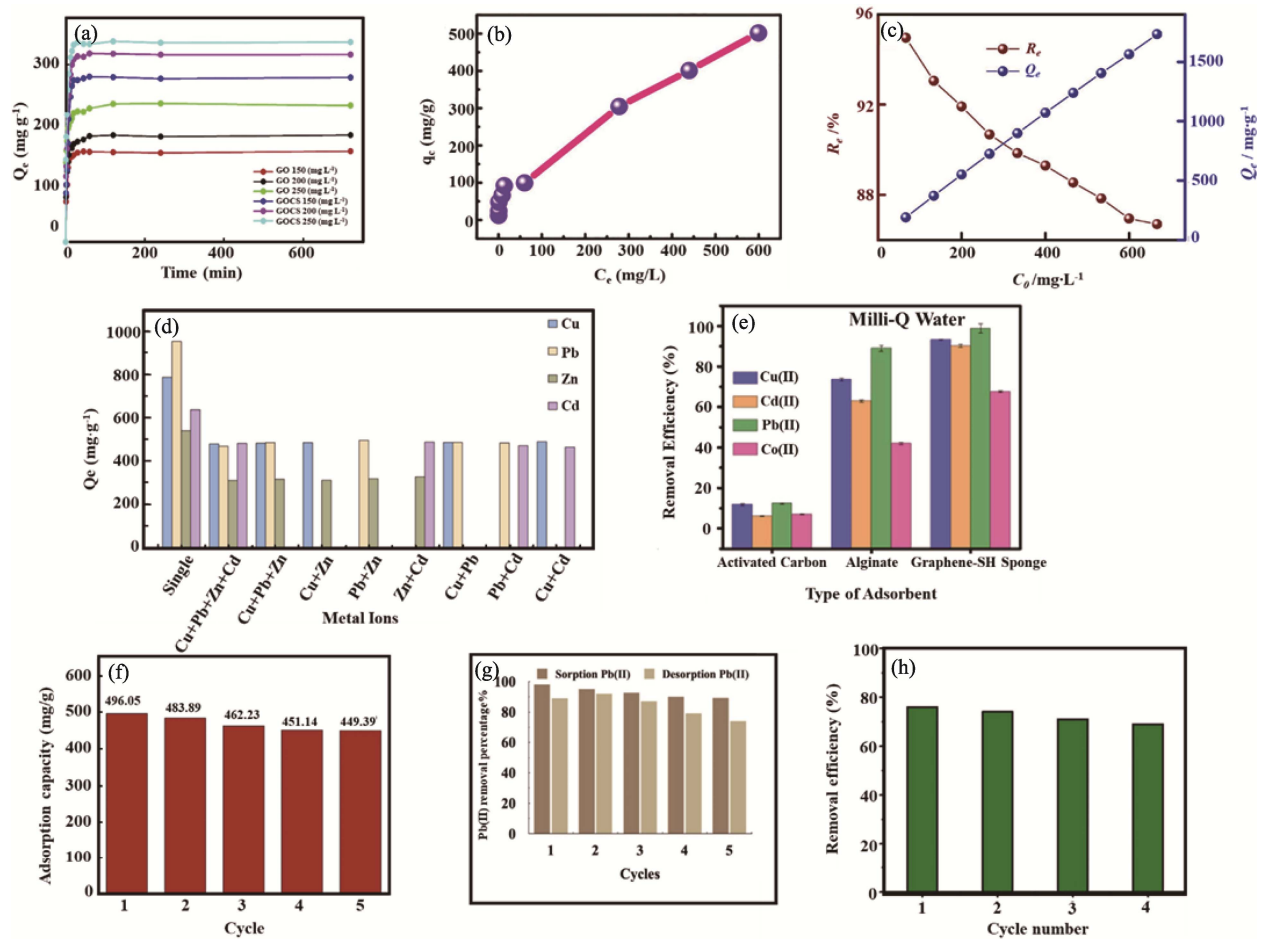


图 6 不同 GO 基吸附剂的吸附性能^[29-30, 54, 71-72, 83-84, 87]

Fig. 6 Adsorption performance of different GO-based adsorbents^[29-30, 54, 71-72, 83-84, 87]

(a) Effects of contact time and initial concentration on lead adsorption by GO and GOCs^[29]; (b) Effect of Pb(II) initial concentration on adsorption capacity of 3D CA/GO for Pb(II)^[71]; (c) Effect of Pb(II) initial concentration on adsorption efficiency of MCGO for Pb(II)^[54]; (d) Competitive adsorption of Cu(II), Pb(II), Zn(II), and Cd(II) ions on GO/P(AA-co-AM)^[83]; (e) Selectivity of multiple metal ions for SH-graphene bio-sponge in comparison with activated carbon and alginate sponge^[30]; (f-h) Recyclability of (f) GOLA^[72], (g) GO-MBT^[87] and (h) GFC nanosorbent^[84] for Pb(II) removal

表 4 GO 基吸附剂与其他吸附剂对 Pb(II)去除性能的比较^[68, 71-82]

Table 4 Comparison on Pb(II) removal performance of GO-based and other adsorbents^[68, 71-82]

Adsorbent	Adsorption condition		Adsorption capacity/ (mg·g ⁻¹)	Removal efficiency /%	Removal efficiency after desorption (desorption agent, cycle number)	Adsorption mechanism	Isotherm/ kinetic model
	pH, time/min	Dosage/ (g·L ⁻¹)					
OSH ^[79]	8, 70	12	6.1	—	87% (0.1 mol/L HCl, 3)	EA	F/PSO
Zeolite ^[74]	6, 24 h	1	14	—	—	PA	L/PSO
Calcined MCM-41 ^[80]	5, 120	4	18.8	—	—	PA	F/PSO
Cu _{0.5} Mg _{0.5} Fe ₂ O ₄ ^[76]	7, 180	2	57.7	97	~90% (2 mol/L NaOH, 5)	—	L/PSO
AC/MIL-101(Al) ^[81]	6, 90	0.6	241	—	92.6% (HCl, 4)	EA, SC, IE	L/PSO
Ceramsite ^[75]	6, 750	12	46.7	—	>80% (0.03 mol/L HCl/NaOH, 5)	IE, EA	L/PSO
AC from peanut shells ^[77]	4.5, 50	2	130.89	95	66% (NaCl, 4)	EA, IE, PA	L/PSO
FmB ^[68]	6.5, 180	1	73.68	95	>41.2% (0.1 mol/L HCl, —)	EA, IE	L/PSO
PAANa ^[78]	—, 170	10	173.6	—	—	IE	F/L/PSO
GOLA ^[72]	5, 20	0.12	505.8	—	90.6% (HNO ₃ , —)	SC	L/PSO
3D CA/GO ^[71]	3, 240	0.4	490.2	99.8	91.6% (1 mol/L HCl, 8)	EA, SC, IE	F/PSO
Pip@MGO ^[73]	6, 27.5	0.7	558.2	—	>90% (1 mol/L HNO ₃ , 4)	SC, IE	—
FeGO-TiLa ^[82]	6, 120	2	109.89	93	71% (0.1 mol/L HCl, 10)	EA	L/PSO

究结果表明,通过酸性溶液(如稀 HNO_3 、 HCl)、碱性溶液(如 NaOH)以及螯合剂(乙二胺四乙酸(EDTA))处理,可以有效再生吸附 Pb(II)的 GO 基吸附剂。例如, Zhang 等^[72]采用稀 HNO_3 对 GOLA 进行解吸,经过 5 次吸附-解吸循环后, Pb(II)去除效率仍高达 90% 以上(图 6(f)),证明了 GOLA 去除 Pb(II)的可重复使用性和化学稳定性。Bhardwaj 等^[87]对用于 Pb(II)吸附的巯基官能化 GO-MBT 吸附剂进行了可回收性研究。使用 0.25 mol/L NaOH 溶液,经过 5 次吸附-解吸循环后,该吸附剂对 Pb(II)的去除效率从 98.2% 降至 89.2%(图 6(g))。Vo 等^[84]选择 0.05 mol/L Na_2EDTA 溶液作为解吸剂,经过 4 次连续的吸附-解吸循环后, GO/ Fe_3O_4 /CS(GFC)对 Pb(II)的去除效率降低约 12%(图 6(h))。这些研究表明 GO 基吸附剂随着循环次数的增加,吸附容量会有所下降。这可能是在多次循环过程中,吸附剂孔结构损坏或堵塞以及金属离子不完全解吸导致活性位点损失^[88]。尽管如此,与已报道的其他 Pb(II)吸附剂的再生性相比较(表 4),GO 基吸附剂在实现高吸附容量的同时仍具有良好的再生性能,在实际应用中具有更高的经济效益。此外,加入磁性组分使得 GO 基吸附剂能够在外部磁场作用下快速从溶液中分离出来,简化了吸附剂的回收过程,避免了传统吸附材料难以分离而导致的二次污染问题。

2.4 其他性能

在废水处理过程中,吸附剂的成本和去除效率是决定其大规模工业应用的关键因素,低生产成本和高去除效率的吸附剂是优先选择。研究表明,GO 基吸附剂能够用于去除实际水样(包括河水、海水和石化废水)中的 Pb(II)^[73]。目前,GO 的合成方法已经较为成熟,但对其进行官能团、形貌和磁化改性较为复杂。尽管改性后的 GO 能够选择性吸附 Pb(II)并且具有较高的吸附容量,但是相较于由农业废弃稻壳制备的生物质吸附剂^[79]、天然沸石^[74]、陶粒^[75]和由花生壳制备的活性炭^[77]等传统吸附剂,其价格更昂贵。GO 基吸附剂高昂的生产成本和苛刻的反应条件限制了其在工业上的大规模生产和广泛应用^[89]。此外,与一次性吸附剂相比,具有高吸附能力和长吸附寿命的吸附剂在经济性方面更具优势^[90]。因此,提高 GO 基吸附剂的可再生性和吸附能力是减少资源浪费和降低成本的有效途径。最后,通过技术创新和工艺优化,有望开发出更经济、高效的生产方法,从而推动 GO 基吸附剂在工业废水处理中的广泛应用。

3 吸附机理

由于吸附剂表面常常存在朝向内部的吸引力,这使得其可以吸引并保留流体中的分子(吸附质)。上述过程常常发生在两相之间,例如液-液、气-液或固-液。当吸附质通过范德瓦尔斯力等较弱的分子间作用力被吸附到吸附剂表面时,该过程为物理吸附^[91]。当吸附质通过化学键与吸附剂连接时,该过程为化学吸附。物理吸附仅仅是一种物理作用,没有电子转移,没有化学键的生成与破坏,也没有原子重排等。而化学吸附相当于吸附剂表面分子与吸附质分子发生了化学反应。另外,物理吸附是由分子间存在的范德瓦尔斯力而产生的,因此可以是单层吸附也可以是多层吸附,而化学吸附是由化学键引起的,只能是单层吸附。GO 对金属离子的吸附机理主要包括物理吸附、静电吸引、离子交换和表面络合(图 1),其中表面络合在选择性去除 Pb(II)中应用更为广泛,但在实际应用过程中往往是多种吸附机理相结合。

3.1 物理吸附

物理吸附是指吸附剂将吸附质吸附到表面并固定,且不改变吸附剂化学性质的过程。GO 与 Pb(II)之间的物理吸附机理主要为孔扩散和氢键,各种改性 GO 表面发达的孔结构为其提供了较大的比表面积和丰富的吸附位点, Pb(II)可扩散到孔隙并随后附着在吸附材料表面。有研究发现 SH-石墨烯生物海绵中开放和互连的多孔基质提供了更多的空间来固定和捕获 Pb(II),从而提高了对 Pb(II)的吸附效率^[30]。氢键是一种专一性和选择性较强的分子间或分子内作用力,带孤对电子的原子可用于吸附具有较强电负性的 Pb(II)。例如,采用溶胶-凝胶法在酸性介质中合成了氨基丙基硅烷氧化石墨烯(APS GO)接枝交联壳聚糖(CHI)吸附剂(CHI-APS GO),通过 CHI 对 APS GO 进行化学接枝,得到了高表面浓度的活性位点 $-\text{NH}_2/-\text{NH}$ 。氮原子中含有的大量孤对电子能与 Pb(II)结合形成金属配合物,因此 Pb(II)被成功吸附。另外, $-\text{NH}_2$ 可与水分子形成分子间氢键,提高该吸附剂在水中的溶解度,使其更有利于与 Pb(II)接触,从而提高了对 Pb(II)的吸附效率。实验结果表明, CHI-APS GO 吸附剂在 pH 5.0 时对 Pb(II)的吸附容量为 566.2 mg/g^[92]。

3.2 静电吸引

化学吸附在选择性去除 Pb(II)中应用广泛,静电吸引作为化学吸附机制之一,是指异性电荷之间相互吸引的过程。由于 GO 表面富含多种官能团,可

通过去质子化等反应带上负电荷,与带正电荷的 Pb(II) 发生静电吸引。例如,磺化氧化石墨烯(SGO) 中含有丰富的含氧官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{SO}_3\text{H}$),在 pH 4 条件下,这些官能团会电离成 O^- 、 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_3^-$,与 Pb(II) 产生静电相互作用^[93]。另外,静电作用的强度取决于官能团所带的负电荷量,一般受 pH 影响^[94-95],GO 可能因 pH 变化而带正电荷,与 Pb(II) 产生静电排斥,减弱 GO 对 Pb(II) 的吸附作用。比如,利用离子液体涂层氨基硅烷化磁性氧化石墨烯纳米复合材料(MGO@SiO₂-APTES-IL)作吸附剂,当溶液呈弱酸性时,Pb(II) 通过强烈的静电相互作用逐渐被吸附到吸附剂上,最大吸附容量可达到 251.23 mg/g;当溶液酸度升高时,Pb(II) 处于阳离子状态,吸附剂表面的氨基、羟基、羧基和其他含氧基团被质子化,使得 Pb(II) 与吸附剂之间的相互作用减弱;当溶液 pH 大于 7 时,Pb(II) 以 Pb(OH)₂ 形式析出,导致吸附效率降低^[96]。因此,选择合适的 pH 范围是提高 Pb(II) 吸附效率的关键。

3.3 离子交换

离子交换主要是 GO 表面官能团上的离子与溶液中的金属离子进行交换,从而将金属离子固定在 GO 上的过程,一般为 GO 表面官能团上的 H⁺ 与金属离子之间的交换^[69]。石墨烯基金属氧化物纳米复合材料具有比表面积大、动力学速率快,以及对重金属污染物具有特定亲和力等特点,是一种极具潜力的吸附材料^[97]。Husein 等^[98]制备石墨烯基镉氧化物纳米复合材料(G-CdO)用于吸附 Pb(II),其原理主要归因于吸附过程中 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 上的 H⁺ 与 Pb(II) 发生离子交换反应,Pb(II) 去除率达到了 89%。另外,Lalmi 等^[99]采用阳离子交换树脂选择性去除水中的 Pb(II),主要原理是阳离子交换树脂含有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、羧基($-\text{COOH}$)或苯酚基($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)等酸性基团,Pb(II) 与这些酸性基团上的 H⁺ 发生离子交换,使得溶液中的 Pb(II) 被转移到树脂上。结果表明,在 pH 2.4~4.8 范围内,Pb(II) 去除率最高,可达到 90% 以上。

3.4 表面络合

根据软硬酸碱(HSAB)理论,金属(具有空轨道的路易斯酸)和配体(具有易共享价电子对的路易斯碱)之间可以通过共价键形成金属-配体配合物^[100-101]。例如,硫化改性的 SH-石墨烯生物海绵作吸附剂时,由于 Cd(II) 属于软酸,Pb(II) 属于临界路易斯酸,因此富含-SH(软碱)的 SH-石墨烯生物海绵与 Cd(II) 的结合能力更强,所形成的金属螯合物更稳定,吸附率更高^[30],类似结果 Lemma 等^[102]也有报道。

GO 吸附剂框架中存在许多类型的含氧官能团,

包括羰基、羧基和环氧基,这些官能团也起到电子供体的作用,使其与 Pb(II) 发生表面络合。因此,若要提高吸附剂对 Pb(II) 的选择性,则需要通过优化修饰分子的结构来提高吸附剂(路易斯碱)的硬度,使之与 Pb(II)(路易斯酸)的硬度更匹配^[32]。GO-镁铝双层氢氧化物(GO-LDH)复合材料对 Pb(II) 的吸附可以分为两个过程:GO-LDH 复合材料中双层氢氧化物(LDH)结构中的层间阴离子形成的负电层吸引 Pb(II) 靠近,然后与 GO-LDH 表面的大量羟基和羧基反应,通过表面络合作用将 Pb(II) 固着在 GO-LDH 表面;随着反应的进行,LDH 结构逐渐被破坏,层间释放出包括 OH⁻ 和 CO₃²⁻ 在内的阴离子,发生表面沉淀反应,生成稳定的 Pb(OH)₂ 和 PbCO₃,由于 LDH 层状结构逐渐被破坏,这些沉淀物形成后便进入 GO 骨架的表面空缺位点,呈现出镶嵌分布的特点^[103]。另外,螯合型配合物的稳定性取决于吸附位点的构型和金属离子的水合半径。若它们相互匹配,则稳定常数大,吸附能力强。常见金属离子的电负性和第一稳定常数的顺序为 Pb(II)>Fe(II)>Zn(II)>Mg(II)>Ca(II)。随着电负性的增加,金属离子对表面 OH⁻ 的亲合力越强。Pb(II) 具有最高的电负性和第一稳定常数,因此它对吸附剂表面具有更高的亲合力,更倾向于与配体形成配合物。

综上所述,重金属 Pb(II) 的吸附机理主要是物理吸附、静电吸引、离子交换与表面络合。不同改性策略通过改变 GO 的表面特性,主导了不同的吸附机制,但在实际应用中吸附过程通常涉及多种吸附机理共同作用。官能团改性主要通过静电吸引和表面络合机理增强吸附性能。例如,phen-GO 利用 phen 中的吡啶氮与 Pb(II) 发生表面络合吸附 Pb(II)^[22];GOCS 通过静电吸引和表面络合与 Pb(II) 发生作用^[29]。PGO 虽然具有介孔结构和较大的比表面积,但由于 GO 本身含有大量羟基、羧基和环氧基等官能团,其吸附机理可能因材料的不同而有所差异。例如,多孔交联 GO/纤维素纳米复合材料(GOCB)吸附 Pb(II) 时以物理吸附为主^[50],而三维多孔细菌纤维素/GO 复合水凝胶(BC/GO)则通过 $-\text{OH}$ 与 Pb²⁺ 之间的静电吸引以及 C=O 基团与 Pb(II) 之间的螯合作用实现吸附^[51]。此外,磁性组分与 GO 的复合结构可以增强材料的稳定性^[69],同时 MGO 表面官能团如羧基、羟基等通过静电吸引、螯合等方式吸附 Pb(II)。例如,MCGO 在吸附 Pb(II) 时,静电吸引和表面络合可能共同主导吸附过程^[54]。

4 结论与展望

本文综述了各种 GO 基吸附材料的制备方法和

去除水中 Pb(II)的性能与机理。由于单一 GO 具有吸附选择性差、吸附效率受限和难再生等缺点, GO 丰富的含氧官能团为其功能化提供了极大的可能性。GO 的改性策略, 包括官能团改性、形貌改性和磁化改性, 在提升 Pb(II)吸附性能方面各具优势。官能团改性通过引入含 N/S 基团增强选择性, 形貌改性通过调控孔隙结构增加活性位点, 而磁化改性则通过负载磁性材料提高分离效率和再生性能。深入研究这些改性方法之间的协同作用机制, 对于优化 GO 基吸附剂的性能至关重要。根据现有文献, GO 基吸附剂对重金属离子混合溶液中的 Pb(II)表现出较高的选择性, 并且具有良好的再生性能, 能够应用于实际水样中 Pb(II)的吸附。本文还详细总结了 Pb(II)可能的吸附机理, 主要包括物理吸附、静电吸引、离子交换及表面络合等。其中, 表面络合在选择性去除 Pb(II)中应用更为广泛, 但在实际应用过程中往往是多种吸附机理相结合。

目前, GO 基吸附剂在实际应用中仍面临一些挑战。一方面, 需要权衡高吸附容量与材料再生性之间的平衡。高吸附容量通常依赖于材料中活性位点数量的增加以及吸附剂与 Pb(II)之间的强结合力, 而较强的结合力使得吸附剂再生时, Pb(II)难以从吸附剂表面解吸, 从而增加了再生的难度。另一方面, 现有研究大多集中在单一 Pb(II)污染的实验室模拟体系中, 而实际废水中往往含有多种重金属离子, 它们会竞争吸附位点, 影响 GO 基吸附剂对 Pb(II)的吸附效果。此外, 针对 GO 本身的毒性以及吸附污染物后的毒性仍需进一步研究, 这对于 GO 基吸附剂能否成为未来环保的新型水处理材料至关重要。因此, 未来研究应着重从以下几个方面展开。

(1)进一步深入探究不同改性策略之间的协同优化机制, 合理设计改性方案, 开发多功能化的 GO 基吸附剂, 提升 Pb(II)吸附效率的同时实现材料的循环再生; (2)模拟实际废水的复杂环境, 评估吸附剂在多种重金属离子共存情况下的吸附性能, 以及长期使用过程中的稳定性; (3)通过在 GO 表面引入特定官能团, 改变其表面性质和生物相容性, 比如, 负载具有催化活性的物质, 将吸附的重金属离子转化为低毒稳定态, 从而降低毒性。最后, 制约 GO 基吸附剂实际应用的主要因素是成本和规模化生产, 因此为满足工业化应用的需求, 需优化 GO 的制备条件, 降低 GO 的生产成本。虽然 GO 的实际应用还面临很多挑战, 但从其显示出的巨大应用潜力来看, GO 材料具有重要的研究价值。随着研究的不断深入, GO 有望在污水处理和水资源循环利用方面发挥更重要的应用价值。

参考文献:

- [1] ABDELWAHEB M, JEBALI K, DHAOUADI H, *et al.* Adsorption of nitrate, phosphate, nickel and lead on soils: risk of groundwater contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **179**: 182.
- [2] YAO X, STEVEN X X, YANG Y N, *et al.* Stratification of population in NHANES 2009–2014 based on exposure pattern of lead, cadmium, mercury, and arsenic and their association with cardiovascular, renal and respiratory outcomes. *Environment International*, 2021, **149**: 106410.
- [3] SALL M L, DIAW A K D, GNINGUE-SALL D, *et al.* Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, **27(24)**: 29927.
- [4] JOSHI N C, GURURANI P. Advances of graphene oxide based nanocomposite materials in the treatment of wastewater containing heavy metal ions and dyes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2022, **5**: 100306.
- [5] CHOUDHARI U, RAMGIR N, VAGHELA C, *et al.* Sensitive and selective electrochemical lead sensor: a synergistic effect of nanobiocomposite. *Microchemical Journal*, 2024, **202**: 110763.
- [6] KAUR S, ROY A. Bioremediation of heavy metals from wastewater using nanomaterials. *Environment, Development and Sustainability*, 2021, **23(7)**: 9617.
- [7] 张海虎, 吕润华, 刘喜杰. 改性氧化石墨烯的制备及应用研究进展. *化工新型材料*, 2022, **50(12)**: 12.
- [8] 张笑娟, 魏琦峰, 任秀莲. 氧化石墨烯的制备方法、结构、性质及应用研究进展. *应用化工*, 2022, **51(7)**: 2106.
- [9] GAIDUKEVIC J, AUKSTAKOJYTE R, NAVICKAS T, *et al.* A novel approach to prepare highly oxidized graphene oxide: structural and electrochemical investigations. *Applied Surface Science*, 2021, **567**: 150883.
- [10] AZIZ K H H, MUSTAFA F S, OMER K M, *et al.* Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC Advances*, 2023, **13(26)**: 17595.
- [11] 陈玥琪, 张震斌, 单凤君. 氧化石墨烯及其复合材料对重金属离子的吸附研究进展. *辽宁工业大学学报(自然科学版)*, 2022, **42(5)**: 325.
- [12] ZHANG L, ZHANG Z, WANG L, *et al.* Mechanism and application of sulfhydryl-modified chitosan derivative for decontamination of Pb(II) and Cd(II) in water bodies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, **306**: 141535.
- [13] ARYEE A A, MPATANI F M, HAN R P, *et al.* A review on adsorbents for the remediation of wastewater: antibacterial and adsorption study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9(6)**: 106907.
- [14] YAN H, HU W H, CHENG S, *et al.* Microwave-assisted preparation of manganese dioxide modified activated carbon for adsorption of lead ions. *Water Science and Technology*, 2020, **82(1)**: 170.
- [15] 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. *Results in Chemistry*, 2023, **5**: 100711.
- [16] 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 Pb²⁺. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, **312**: 110752.
- [17] NEOLAKA Y A B, SUPRIYANTO G, KUSUMA H S. Adsorption performance of Cr(VI)-imprinted poly(4-VP-co-MMA) supported

- on activated Indonesia (Ende-Flores) natural zeolite structure for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6(2)**: 3436.
- [18] WANG S F, LI X, LIU Y G, *et al.* Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **342**: 177.
- [19] 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. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **366**: 608.
- [20] TIWARI S K, SAHOO S, WANG N, *et al.* Graphene research and their outputs: status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2020, **5(1)**: 10.
- [21] JIANG X, RUAN G, HUANG Y, *et al.* Assembly and application advancement of organic-functionalized graphene-based materials: a review. *Journal of Separation Science*, 2020, **43(8)**: 1544.
- [22] FEIST B, PILCH M, NYCZ J. Graphene oxide chemically modified with 5-amino-1,10-phenanthroline as sorbent for separation and preconcentration of trace amount of lead(II). *Microchimica Acta*, 2019, **186(2)**: 91.
- [23] ARCHANA S, RADHIKA D, JAYANNA B K, *et al.* Functionalization and partial grafting of the reduced graphene oxide with p-phenylenediamine: an adsorption and photodegradation studies. *FlatChem*, 2021, **26**: 100210.
- [24] ZHENG B, CHU X X, LI H, *et al.* Layered graphene oxide membranes functionalized by amino acids for efficient separation of metal ions. *Applied Surface Science*, 2021, **546**: 149145.
- [25] HUANG R J, SHAO N, HOU L, *et al.* Fabrication of an efficient surface ion-imprinted polymer based on sandwich-like graphene oxide composite materials for fast and selective removal of lead ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **566**: 218.
- [26] SAHU P S, VERMA R P, DABHADE A H, *et al.* A novel, efficient and economical alternative for the removal of toxic organic, inorganic and pathogenic water pollutants using GO-modified PU granular composite. *Environmental Pollution*, 2023, **328**: 121201.
- [27] ZARENEZHAD M, ZAREI M, EBRATKHAHAN M, *et al.* Synthesis and study of functionalized magnetic graphene oxide for Pb²⁺ removal from wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, **22**: 101384.
- [28] PIRVEYSIAN M, GHIACI M. Synthesis and characterization of sulfur functionalized graphene oxide nanosheets as efficient sorbent for removal of Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solution: a combined thermodynamic and kinetic studies. *Applied Surface Science*, 2018, **428**: 98.
- [29] LIAN Q Y, AHMAD Z U, GANG D D, *et al.* The effects of carbon disulfide driven functionalization on graphene oxide for enhanced Pb(II) adsorption: investigation of adsorption mechanism. *Chemosphere*, 2020, **248**: 126078.
- [30] YAP P L, AUYOONG Y L, HASSAN K, *et al.* Multithiol functionalized graphene bio-sponge via photoinitiated thiol-ene click chemistry for efficient heavy metal ions adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **395**: 124965.
- [31] REZANIA S, MOJIRI A, PARK J, *et al.* Removal of lead ions from wastewater using lanthanum sulfide nanoparticle decorated over magnetic graphene oxide. *Environmental Research*, 2022, **204**: 111959.
- [32] DIAGBOYA P N, MMAKO H K, DIKIO E D, *et al.* Synthesis of amine and thiol dual functionalized graphene oxide for aqueous sequestration of lead. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7(6)**: 103461.
- [33] HUANG H Y, WANG Y, ZHANG Y B, *et al.* Amino-functionalized graphene oxide for Cr(VI), Cu(II), Pb(II) and Cd(II) removal from industrial wastewater. *Open Chemistry*, 2020, **18(1)**: 97.
- [34] BAKRY A M, AMRI N, ADLY M S, *et al.* Remediation of water containing lead(II) using (3-iminodiacetic acid) propyltriethoxysilane grapheneoxide. *Scientific Reports*, 2024, **14**: 18848.
- [35] ZOU L, SHANG W, MIN T T, *et al.* Efficient removal of Pb(II) and Cd(II) ions from wastewater using amidoxime functionalized graphene oxide. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2025, **103(2)**: 799.
- [36] LOH N Y L, TEE W T, HANSON S, *et al.* Enhanced removal of lead and zinc by a 3D aluminium sulphate-functionalised graphene aerogel as an effective adsorption system. *Chemosphere*, 2024, **362**: 142537.
- [37] XING C J, XIA A Q, YU L, *et al.* Enhanced removal of Pb(II) from aqueous solution using EDTA-modified magnetic graphene oxide. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 2021, **49(4)**: 2000272.
- [38] MANZOOR Q, FARRUKH M A, SAJID A. Optimization of lead (II) and chromium (VI) adsorption using graphene oxide/ZnO/chitosan nanocomposite by response surface methodology. *Applied Surface Science*, 2024, **655**: 159544.
- [39] KONG L, LI Z C, HUANG X Q, *et al.* Efficient removal of Pb(II) from water using magnetic Fe₃S₄/reduced graphene oxide composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(36)**: 19333.
- [40] ZHANG H N, LIU X M, TIAN L H, *et al.* Preparation of functionalized graphene oxide composite spheres and removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ from wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2022, **233(12)**: 512.
- [41] TENG J, ZENG X, XU X, *et al.* Assembly of a novel porous 3D graphene oxide-starch architecture by a facile hydrothermal method and its adsorption properties toward metal ions. *Materials Letters*, 2018, **214**: 31.
- [42] LI Z S, LI B L, DU L J, *et al.* Three-dimensional oxygen-doped porous graphene: sodium chloride-template preparation, structural characterization and supercapacitor performances. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, **40**: 304.
- [43] LIU Z J, ZHANG W H, YIN M J, *et al.* Tailored GO nanosheets for porous framework to high CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **498**: 155127.
- [44] OLEJNICZAK A, RYMZHANOV R A. From nanohole to ultralong straight nanochannel fabrication in graphene oxide with swift heavy ions. *Nature Communications*, 2023, **14**: 889.
- [45] LI B L, LI Z S, PANG Q, *et al.* Synthesis and characterization of activated 3D graphene via catalytic growth and chemical activation for electrochemical energy storage in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2019, **324**: 134878.
- [46] WU T R, MOGHADAM F, LI K. High-performance porous graphene oxide hollow fiber membranes with tailored pore sizes for water purification. *Journal of Membrane Science*, 2022, **645**: 120216.
- [47] KONG F X, YOU L, CAO J M, *et al.* Effect of etching and reduction time on the structure, performance, and stability of GO-based membrane for water purification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11(1)**: 109215.
- [48] LI Y, ZHAO W, WEYLAND M, *et al.* Thermally reduced nanoporous graphene oxide membrane for desalination. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53(14)**: 8314.
- [49] CHENG J H, GAO M L, YANG L, *et al.* Coral-inspired “nanotentaculation” porous composite gel for efficient removal of lead(II) from aqueous solution. *Materials & Design*, 2020, **195**: 109072.
- [50] MOHARRAM M A K, TOHAMI K, EL HOTABY W M, *et al.* Graphene oxide porous crosslinked cellulose nanocomposite

- microspheres for lead removal: kinetic study. *Reactive and Functional Polymers*, 2016, **101**: 9.
- [51] ZHANG X X, XU J, ZHANG Z J, *et al.* Pb(II) adsorption properties of a three-dimensional porous bacterial cellulose/graphene oxide composite hydrogel subjected to ultrasonic treatment. *Materials*, 2024, **17**(13): 3053.
- [52] PACHIYAPPAN J, GNANASUNDARAM N. Using graphene oxide-silica [GO-Si] nano composite adsorbent, removal of heavy metal ions (lead and mercury) from industrial wastewater and analysing its performance. *Rasayan Journal of Chemistry*, 2020, **13**(3): 2027.
- [53] HE Y Q, ZHANG N N, WANG X D. Adsorption of graphene oxide/chitosan porous materials for metal ions. *Chinese Chemical Letters*, 2011, **22**(7): 859.
- [54] GUO T, BULIN C K, LI C N, *et al.* Experimental and statistical physics illumination of Pb(II) adsorption on magnetic chitosan-graphene oxide surface. *Separation and Purification Technology*, 2025, **354**: 128867.
- [55] KIREETI K V M K, CHANDRAKANTH G, KADAM M M, *et al.* A sodium modified reduced graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposite for efficient lead(II) adsorption. *RSC Advances*, 2016, **6**(88): 84825.
- [56] AHMAD S Z N, SALLEH W N W, YUSOF N, *et al.* Efficiency of magnetic zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) modified graphene oxide for lead adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 2025, **32**: 19302.
- [57] LIU Z M, GAO Z M, XU L C, *et al.* Polypyrrole modified magnetic reduced graphene oxide composites: synthesis, characterization and application for selective lead adsorption. *RSC Advances*, 2020, **10**(30): 17524.
- [58] WANG Y, LIN K, LIU Y, *et al.* Nanocomposites of functionalized metal-organic frameworks and magnetic graphene oxide for selective adsorption and efficient determination of lead(II). *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, **313**: 123300.
- [59] HOU L, QIN G J, QU Y Q, *et al.* Fabrication of recoverable magnetic composite material based on graphene oxide for fast removal of lead and cadmium ions from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2021, **96**(5): 1345.
- [60] KAUR M, KAUR M, SINGH D, *et al.* Magnesium ferrite-nitrogen-doped graphene oxide nanocomposite: effective adsorptive removal of lead(II) and arsenic(III). *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, **29**(32): 48260.
- [61] JAVANMIRPOURSHIRZADI Z, HARGALANI F Z, ROBATI M, *et al.* Removal of lead (II) from aqueous solutions using β -cyclodextrin functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite, performance, and optimization with response surface methodology. *Journal of Nanoparticle Research*, 2023, **25**(7): 131.
- [62] TANG T T, CAO S R, XI C X, *et al.* Chitosan functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite for the sensitive and effective determination of alkaloids in hotpot. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **146**: 343.
- [63] CHAI D, CHEN Y, JIANG Z, *et al.* Insight on magnetic nitrogen-doped graphene oxide composite electrode constructing heterogeneous electro-Fenton system for treating organophosphorus pesticide wastewater. *Separation and Purification Technology*, 2024, **345**: 127419.
- [64] HE Y, YI C, ZHANG X L, *et al.* Magnetic graphene oxide: synthesis approaches, physicochemical characteristics, and biomedical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, **136**: 116191.
- [65] LI S, JI J, SHAN S, *et al.* Efficient adsorption removal of tetrabromobisphenol A from water by using a magnetic composite Fe₃O₄/GO/ZIF-67. *Crystals*, 2024, **14**(6): 508.
- [66] BERTRAN A, SANDOVAL S, ORÓ-SOLÉ J, *et al.* Particle size determination from magnetization curves in reduced graphene oxide decorated with monodispersed superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **566**: 107.
- [67] YANG W J, ZHONG Y C, HE C X, *et al.* Electrostatic self-assembly of pFe₃O₄ nanoparticles on graphene oxide: a co-dispersed nanosystem reinforces PLLA scaffolds. *Journal of Advanced Research*, 2020, **24**: 191.
- [68] DE ANDRADE M B, GUERRA A C S, DOS SANTOS T R T, *et al.* Simplified synthesis of new GO- α - γ -Fe₂O₃-Sh adsorbent material composed of graphene oxide decorated with iron oxide nanoparticles applied for removing diuron from aqueous medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(4): 103903.
- [69] WU Z G, DENG W J, ZHOU W, *et al.* Novel magnetic polysaccharide/graphene oxide @Fe₃O₄ gel beads for adsorbing heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 2019, **216**: 119.
- [70] AZAM M G, KABIR M H, SHAIKH M A A, *et al.* A rapid and efficient adsorptive removal of lead from water using graphene oxide prepared from waste dry cell battery. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, **46**: 102597.
- [71] WANG N, SONG F X, NIU Y X, *et al.* Three-dimensional-printed calcium alginate/graphene oxide porous adsorbent with super-high lead ion adsorption ability in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 2023, **326**: 124757.
- [72] ZHANG C Z, JIN R H, SHEN Q Q, *et al.* Synthesis of graphene oxide grafted by diazanyl groups and its application in recovery of lead from lead-acid wastewater. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, **30**(11): 29844.
- [73] ALBOGHBEISH M, LARKI A, SAGHANEZHAD S J. Effective removal of Pb(II) ions using piperazine-modified magnetic graphene oxide nanocomposite; optimization by response surface methodology. *Scientific Reports*, 2022, **12**(1): 9658.
- [74] RAKHYM A B, SEILKHANOVA G A, KURMANBAYEVA T S. Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay. *Materials Today: Proceedings*, 2020, **31**: 482.
- [75] WEI H, SONG B, HUAN Q, *et al.* Preparation of iron tailings-based porous ceramsite and its application to lead adsorption: characteristic and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 2024, **342**: 126839.
- [76] TRAN C V, QUANG D V, THI H P N, *et al.* Effective removal of Pb(II) from aqueous media by a new design of Cu-Mg binary ferrite. *ACS Omega*, 2020, **5**(13): 7298.
- [77] HASHEM H M, EL-MAGHRABEY M, EL-SHAHENY R. Inclusive study of peanut shells derived activated carbon as an adsorbent for removal of lead and methylene blue from water. *Scientific Reports*, 2024, **14**(1): 13515.
- [78] CHEN Z H, YU C, DONG H F, *et al.* Sorption-desorption characteristics and internal mechanism of lead ions on polycarboxylic ion exchange resin. *Journal of Polymer Research*, 2022, **29**(12): 512.
- [79] KAUR M, KUMARI S, SHARMA P. Removal of Pb (II) from aqueous solution using nanoadsorbent of *Oryza sativa* husk: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Biotechnology Reports*, 2020, **25**: e00410.
- [80] PUTZ A M, IVANKOV O I, KUKLIN A I, *et al.* Ordered mesoporous silica prepared in different solvent conditions: application for Cu(II) and Pb(II) adsorption. *Gels*, 2022, **8**(7): 443.
- [81] YAZEED E W S A, MANSOUR B N H, IBRAHIM A A, *et al.* Activated carbon encapsulated aluminum metal-organic frameworks as an active and recyclable adsorbent for removal of different dyes and lead from aqueous solution. *Inorganic Chemistry Communications*, 2025, **171**: 113558.

- [82] MOSLEH N, AHRANJANI P J, PARANDI E, *et al.* Titanium lanthanum three oxides decorated magnetic graphene oxide for adsorption of lead ions from aqueous media. *Environmental Research*, 2022, **214**: 113831.
- [83] LIU M, WANG Y, WU Y J, *et al.* Preparation of graphene oxide hydrogels and their adsorption applications toward various heavy metal ions in aqueous media. *Applied Sciences*, 2023, **13**(21): 11948.
- [84] VO L Q, VU A T, LE T D, *et al.* Fe₃O₄/graphene oxide/chitosan nanocomposite: a smart nanosorbent for lead(II) ion removal from contaminated water. *ACS Omega*, 2024, **9**(15): 17506.
- [85] BAKHTIARI S, SALARI M, SHAHRASHOUB M, *et al.* A comprehensive review on green and eco-friendly nano-adsorbents for the removal of heavy metal ions: synthesis, adsorption mechanisms, and applications. *Current Pollution Reports*, 2024, **10**: 1.
- [86] NICOLA R, COSTIȘOR O, CIOPEC M, *et al.* Silica-coated magnetic nanocomposites for Pb²⁺ removal from aqueous solution. *Applied Sciences*, 2020, **10**(8): 2726.
- [87] BHARDWAJ M, TEWARI S, KUMARI N, *et al.* Adsorption of Pb(II) and Cd(II) by functionalized graphene oxide (GO-MBT): mechanisms, antibacterial activity, and DFT studies. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, **164**: 112464.
- [88] WU W P, GE H C. Preparation of amino-silane and thiosemicarbazide modified graphene oxide composite for high uptake adsorption of Hg(II) and Pb(II). *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2025, **46**(7): 1059.
- [89] ZHOU C Y, LI B H, LI Y F, *et al.* A review of graphene oxide-based adsorbents for removing lead ions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, **12**(1): 111839.
- [90] WU B L, WAN J, ZHANG Y Y, *et al.* Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(1): 50.
- [91] GONZÁLEZ-HERRERO H, RÍO E C, MALLET P, *et al.* Hydrogen physisorption channel on graphene: a highway for atomic H diffusion. *2D Materials*, 2019, **6**(2): 021004.
- [92] SHARMA P, SINGH A K, SHAHI V K. Selective adsorption of Pb(II) from aqueous medium by cross-linked chitosan-functionalized graphene oxide adsorbent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(1): 1427.
- [93] WEI M P, CHAI H, CAO Y L, *et al.* Sulfonated graphene oxide as an adsorbent for removal of Pb²⁺ and methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **524**: 297.
- [94] FAN Y Z, DONG J X, ZHANG Y, *et al.* A smartphone-coalesced nanoprobe for high selective ammonia sensing based on the pH-responsive biomass carbon nanodots and headspace single drop microextraction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, **219**: 382.
- [95] FAN Y Z, TANG Q, LIU S G, *et al.* A smartphone-integrated dual-mode nanosensor based on novel green-fluorescent carbon quantum dots for rapid and highly selective detection of 2,4,6-trinitrophenol and pH. *Applied Surface Science*, 2019, **492**: 550.
- [96] DONG X Y, GAO X, SONG J Q, *et al.* A novel dispersive magnetic solid phase microextraction using ionic liquid-coated amino silanized magnetic graphene oxide nanocomposite for high efficient separation/preconcentration of toxic ions from shellfish samples. *Food Chemistry*, 2021, **360**: 130023.
- [97] CAO Z F, WEN X, WANG J, *et al.* In situ nano-Fe₃O₄/triisopropanolamine functionalized graphene oxide composites to enhance Pb²⁺ ions removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **561**: 209.
- [98] HUSEIN D Z, HASSANIEN R, KHAMIS M. Cadmium oxide nanoparticles/graphene composite: synthesis, theoretical insights into reactivity and adsorption study. *RSC Advances*, 2021, **11**(43): 27027.
- [99] LALMI A, BOUHIDEL K E, SAHRAOUI B, *et al.* Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with Ca(NO₃)₂ for elution. *Hydrometallurgy*, 2018, **178**: 287.
- [100] FAN Y Z, HAN L, LIU S G, *et al.* A ratiometric optical strategy for bromide and iodide ion sensing based on target-induced competitive coordination of a metal-organic nanosystem. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**(33): 11517.
- [101] FAN Y Z, HAN L, YANG Y Z, *et al.* Multifunctional binding strategy on nonconjugated polymer nanoparticles for ratiometric detection and effective removal of mercury ions. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(16): 10270.
- [102] LEMMA L, KIFLIE Z, KASSAHUN S K. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ on the L-cysteine-functionalized graphene oxide/chitosan/polyvinyl alcohol hydrogel: kinetic, isotherm, and thermodynamic study. *Remediation Journal*, 2023, **33**(3): 233.
- [103] 周博秋, 李慧强, 廖维, 等. GO-LDH 复合材料对水中铅离子的吸附性能. *中国给水排水*, 2019, **35**(17): 105.