



石墨烯对贵金属的吸附及回收研究进展

高一波[†], 韦剑鸿[†], 苏阳^{*}

清华大学深圳国际研究生院, 深圳 518055

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: su.yang@sz.tsinghua.edu.cn

2025-02-18 收稿, 2025-04-19 修回, 2025-04-22 接受, 2025-04-23 网络版发表

国家重点研发计划(2022YFA1205300)、国家自然科学基金(52472298)、孔雀团队项目(KQTD20210811090112002)和深圳市科技计划(JCYJ20240813112114020)资助

摘要 贵金属资源的可持续发展对于电子工业、催化工业等具有重要意义, 开发高效、可持续的贵金属回收技术是其可持续发展的重要环节. 以石墨烯为代表的二维材料因其独特的二维结构、大的比表面积和丰富可调控的表面物理化学性质, 是潜在的优异吸附材料. 本文综述了石墨烯、其衍生物及复合材料对贵金属离子的吸附现象及相关吸附机制, 总结了其他类石墨烯二维材料, 如过渡金属硫族化合物、MXene等在贵金属吸附方面的研究进展, 讨论了其在电子垃圾等含贵金属资源固废回收中的重要应用, 展望了其在实际应用中的潜在前景及挑战, 为石墨烯等二维材料在资源可持续发展中的应用提供了新的视角与思路.

关键词 石墨烯, 二维材料, 贵金属回收, 选择性吸附

贵金属(如Au、Ag、Pt、Pd等)因其优异的化学稳定性、导电性和催化特性, 被誉为“现代工业的维生素”, 广泛应用于电子设备、新能源及催化等领域, 是重要的战略资源^[1-5]. 根据自然资源部数据, 2021年我国金矿储量为2964.37吨, 银矿储量达71783.66吨, 储量居全球前列^[6]. 然而, 目前贵金属资源存在矿产利用率较低和矿石品位下降等挑战, 导致可用资源短缺, 亟待提高贵金属资源的综合利用水平, 实现可持续发展^[6,7]. 与贵金属开采难形成鲜明对比的是, 含贵金属的工业产品及生活消费品的制造和使用持续增高, 产品迭代和报废速度加快, 导致大量贵金属资源变为固体废弃物(固废), 对全球环境和人类健康构成威胁^[5,8]. 然而, 这些固废也是高品质贵金属的潜在来源. 以电子垃圾为例, 其含有高价值的金、铜、镍等金属资源, 是重要的“城市矿山”, 其中金是电子垃圾中经济价值最高的资源, 但目前全球电子垃圾回收率仍低于20%^[4,5]. 因

此, 从含贵金属固体废物中高效回收贵金属, 不仅可以缓解贵金属资源短缺的局面, 减少对高能耗和高污染的原生矿物开采冶炼的依赖^[8-13], 而且可以将含贵金属的固废污染难题转变为经济效益, 进而提高贵金属资源的综合利用效率.

固废中贵金属资源的回收通常采用火法和湿法两种策略^[14]. 火法回收借助高温(通常数百至上千摄氏度)处理废弃材料, 实现有价成分的分离回收, 然而该方法会产生大量二氧化碳排放, 并可能在高温下释放有害气体^[15-17]. 相比之下, 湿法冶金技术通过湿化学方法溶解贵金属及其共存金属, 形成金属离子混合溶液, 再经选择性的吸附、纯化或还原实现贵金属提取. 该工艺具有低能耗、高安全性和低成本等特点, 是更环境友好的回收方法^[18-20]. 湿法冶金技术主要包括溶剂萃取法、选择性沉淀法、吸附法等. 溶剂萃取法利用贵金属离子在不同溶液中的溶解度差异进行提纯, 已在

引用格式: 高一波, 韦剑鸿, 苏阳. 石墨烯对贵金属的吸附及回收研究进展. 科学通报, 2025, 70: 4649–4658

Gao Y, Wei J, Su Y. Research progress on the adsorption and recovery of precious metals by graphene (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4649–4658, doi: 10.1360/TB-2025-0172

南非等地被大规模用于提炼铂族金属、铜族金属或钼族金属等^[21], 但该方法存在界面容易乳化和两相分离效率低的问题. 选择性沉淀法则是利用贵金属离子配合物在溶液中的溶解度差异, 实现对贵金属离子的选择沉淀. 例如, 诺贝尔化学奖得主Stoddart等人^[22,23]发现环糊精可以选择性地与 $[\text{AuBr}_4]^-$ 离子产生沉淀, 并成功从金浓度低至9.3 ppm的电子垃圾浸出液中回收金. 爱丁堡大学Morrison教授等人^[24]利用二胺溶液选择性沉淀 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子, 在pH低至1的溶液中回收了70%的金离子. 然而, 选择性沉淀法也存在一定局限性, 例如, 生成沉淀的化学试剂存在二次污染, 低浓度贵金属离子不易生成沉淀和分离困难等. 吸附法是利用高效吸附剂选择性吸附贵金属离子, 继而将贵金属脱附并纯化, 实现对贵金属离子的回收^[25]. 该方法操作简单, 理论上合适的吸附剂可在极低浓度下实现贵金属的高效回收, 且不产生额外废弃物^[26]. 吸附法的核心是吸附剂的设计, 高效的吸附剂应具有以下特点: (1) 大的比表面积; (2) 吸附剂表面与目标吸附质产生特定或强交互作用, 如静电吸附、电子贡献或共享等, 这有利于降低吸附质的脱附概率, 是实现选择性吸附的关键; (3) 低成本和可批量化制备, 这是实际应用的必要条件. 目前常用的贵金属吸附剂为活性炭, 其层次孔结构可提供大的比表面积和空间限域效应, 但依赖孔间扩散吸附机制导致其吸附动力学缓慢, 且表面结构调控困难, 导致其对贵金属的吸附选择性低, 严重制约贵金属回收效率.

自2004年石墨烯被发现以来^[27], 以石墨烯为代表的二维材料因其大的比表面积、丰富的电子结构和优异的表面物理化学性质, 在电子、能源、传感和复合材料等领域受到了广泛关注并实现了关键应用. 尽管二维材料具有高性能吸附剂的关键结构特征, 如大的比表面积和可调的表面物化性质, 其在吸附应用方面的表现却欠佳, 相关研究较少. 我们认为其主要原因是, 与多孔吸附材料相比, 二维平面结构不存在活性炭的孔结构对吸附质的限域吸附效应, 其吸附仅依赖表面相互作用. 当吸附质与二维材料表面相互作用弱时, 其容易从二维材料表面脱附, 导致二维材料的吸附性能下降. 因此, 调控二维材料表面使其能够与目标吸附质发生强的吸附作用是实现高性能二维吸附材料的关键. 此外, 在贵金属离子的吸附过程中, 贵金属以离子形态(湿法冶金)存在, 一般其还原电位高于其他共存金属, 易于获得电子; 而石墨烯具有丰富的共轭电子, 在

适当的电化学电位条件下能有效提供电子, 从而易与高还原电位的贵金属离子产生强吸附作用. 因此, 将以石墨烯为代表的二维材料应用于贵金属离子的高效吸附和回收极具前景, 然而目前该研究领域研究较少, 缺少相关综述总结和展望该领域的发展. 基于此, 本文聚焦以石墨烯为代表的二维材料在贵金属吸附回收方面的研究进展, 并讨论其面临的挑战和发展方向.

1 石墨烯基贵金属吸附剂研究进展

1.1 石墨烯

无缺陷和低缺陷的石墨烯具有丰富的共轭电子及半金属的电子特性(图1(a))^[28], 为研究石墨烯与贵金属离子相互作用提供了完美的材料平台. Chan等人^[29]利用第一性原理密度泛函理论和广义梯度近似研究了12种不同金属原子在石墨烯上的吸附行为, 发现过渡金属、贵金属和IV族金属原子与完美石墨烯的电子态存在着杂化作用, 表现出类共价键的特性. 早期石墨烯掺杂调控的实验研究表明, 化学气相沉积制备的石墨烯在 Au^{3+} 或 $[\text{AuCl}_4]^-$ 溶液中可将电子贡献给金离子, 并实现对石墨烯的P型掺杂^[30]. 类似机制下, Zhou等人^[31]观察到在 Pd^{2+} 溶液中, 石墨烯表面可自沉积尺寸为5~45 nm的钯纳米颗粒, 表明石墨烯对 Pd^{2+} 也存在电子贡献行为. 作者进一步探索了将石墨烯/Pd复合材料应用于储氢领域, 发现其储氢能力达8.67 wt%, 主要归因于均匀分散的Pd纳米颗粒的氢吸附特性. 以上研究表明石墨烯与贵金属之间存在强的吸附作用, 但并未明确指出石墨烯在贵金属吸附回收中的应用潜力. 这一不足主要源于湿法冶金采用的多是水系刻蚀液, 而石墨烯, 尤其是低缺陷的石墨烯在水中分散性较差, 未能充分发挥其高比表面积的优势, 限制了其作为水相高效吸附材料的应用.

1.2 氧化石墨烯

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的衍生物, 其原子结构主要包含: 连续网络的氧化区域; 未被氧化的、尺寸较小的石墨区和纳米级孔洞(图1(b))^[28]. 其中, 氧化区域富含大量的含氧官能团(羟基、环氧、羧基、醛基等), 赋予了GO良好的水分散性^[32]. 此外, 含氧基团可以通过静电、螯合、配位等作用与金属离子产生强的吸附作用, 实现金属离子的吸附分离. 厦门大学Xie等人^[33]发现, 无需额外还原剂, GO可以贡献电子并直接还原

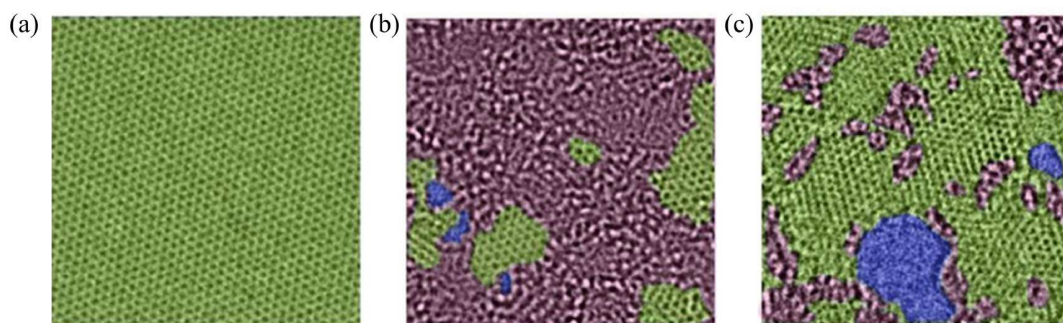


图1 (网络版彩色)石墨烯、氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO)球差校正透射电子显微镜图^[28]. (a) 单层悬浮石墨烯; (b) 单层悬浮GO; (c) 单层悬浮rGO

Figure 1 (Color online) Aberration corrected transmission electron microscope (TEM) images of Graphene, GO, and rGO^[28]. (a) Single suspended sheet of graphene; (b) single suspended sheet of GO; (c) suspended monolayer of rGO

[PdCl₄]²⁻离子, 实现了高稳定性、单分散、尺寸在3.5 nm左右的Pd纳米颗粒的制备, 其在催化氧化甲酸中的性能远高于商用Pd/C催化剂. Bao等人^[34]研究了GO对[AuCl₄]⁻、[PdCl₄]²⁻和[PtCl₆]²⁻离子的吸附性能, 发现GO对三者的吸附容量分别为108.34、80.75和71.37 mg/g, 吸附动力学符合朗缪尔方程, 且遵循准二级动力学模型, 表明在吸附过程中以化学吸附为主, 吸附位点主要集中在GO氧化区的含氧官能团上, 静电吸附和离子与含氧官能团的配位作用是主要的吸附机制. 但在贵金属离子浓度与实际回收中的离子浓度相当时(1~10 ppm之间), 其吸附容量仅为30.02、28.60和25.32 mg/g, 可能是贵金属浸出液中共存离子共吸附的影响, 降低了GO对贵金属的选择性. 贵金属固废湿法冶金中, Au (III)、Pd (II)、Pt (IV)为主要目标离子. 其中, [AuCl₄]⁻源自王水溶金工艺, 而实际矿产浸出工艺中普遍采用的氰化法则生成[Au(CN)₂]⁻络合离子, 鉴于此, Song等人^[35]研究了GO及其水凝胶对氰化金离子的吸附特性. 结果表明, 活性炭对[Au(CN)₂]⁻离子的吸附容量为56 mg/g, 而GO提升至171.23 mg/g, 且吸附速率更高, 该强化效应主要归因于GO表面缺陷和含氧官能团与[Au(CN)₂]⁻产生离子配位作用. 此外, 考虑GO作为胶体在吸附完成后存在回收等问题, 研究进一步开发了GO水凝胶, 发现其吸附性能与分散态的GO相比略有下降, 这归因于凝胶化过程中GO表面吸附位点减少. 值得注意的是, 实际矿产开采条件下, 共存离子大量存在, 共存离子对吸附性能的影响值得进一步研究探索. 总结来看, GO因含氧官能团, 具有良好水分散性和强吸附作用, 能实现对多种贵金属离子的吸附. 然而, 与低缺陷石墨烯相比, GO并未对贵金属产生高效的吸附

现象, 这与GO中石墨区域少且离散分布密切相关.

1.3 还原氧化石墨烯

通过化学还原或热还原方法^[36~38], 可将氧化石墨烯中的氧化区域还原为石墨区域(图1(c))^[28], 形成还原氧化石墨烯(rGO). 与GO相比, rGO的结构特点为石墨区域的连续网络, 氧化区域分布其中. 这一结构特征赋予了rGO的高导电性, 使其可能像石墨烯一样有效贡献电子, 从而与贵金属离子产生强的吸附作用. 我们前期^[39]使用抗坏血酸制备了rGO, 发现其对金离子具有优异的吸附性能, 在10和1 ppm的[AuCl₄]⁻浓度下, 其吸附容量分别达到了1850和1180 mg/g, 比原始GO高一个数量级. 此外, rGO表现出超快的吸附动力学, 10分钟即可达到其50%的吸附容量. 实验表明, rGO通过还原吸附将超过95%的金离子还原为单质金, 吸收光谱和拉曼光谱也证实了rGO在吸附金后向其氧化态(GO)转变. 此外, rGO对不同还原电位金离子的吸附实验表明, rGO对于还原电位高于0.8 V(相对于标准氢电极)可以实现高效还原吸附, 而对低于此电位的离子则不能吸附, 进一步地揭示其吸附本质为氧化还原反应(图2(a)). 结构分析指出, rGO中石墨区是电子贡献位点, 而氧化区域则维持了rGO水分散性及高的比表面积, 这构成了rGO优异吸附性能的结构基础(图2(b)). 此外, 还原吸附机制导致[AuCl₄]⁻在rGO表面的浓度趋近于零, 造成的浓度差为吸附过程提供了持续的扩散驱动力, 使其具备ppb量级痕量金的超快吸附能力. 电子垃圾浸出液中大量金属离子共存的复杂体系(如Cu (II)、Fe (II)、Zn (II)、Ba (II)、Al (III)等)^[40], 实现金离子吸附选择性至关重要. 对废弃中央处理器浸出液的吸附结果表明,

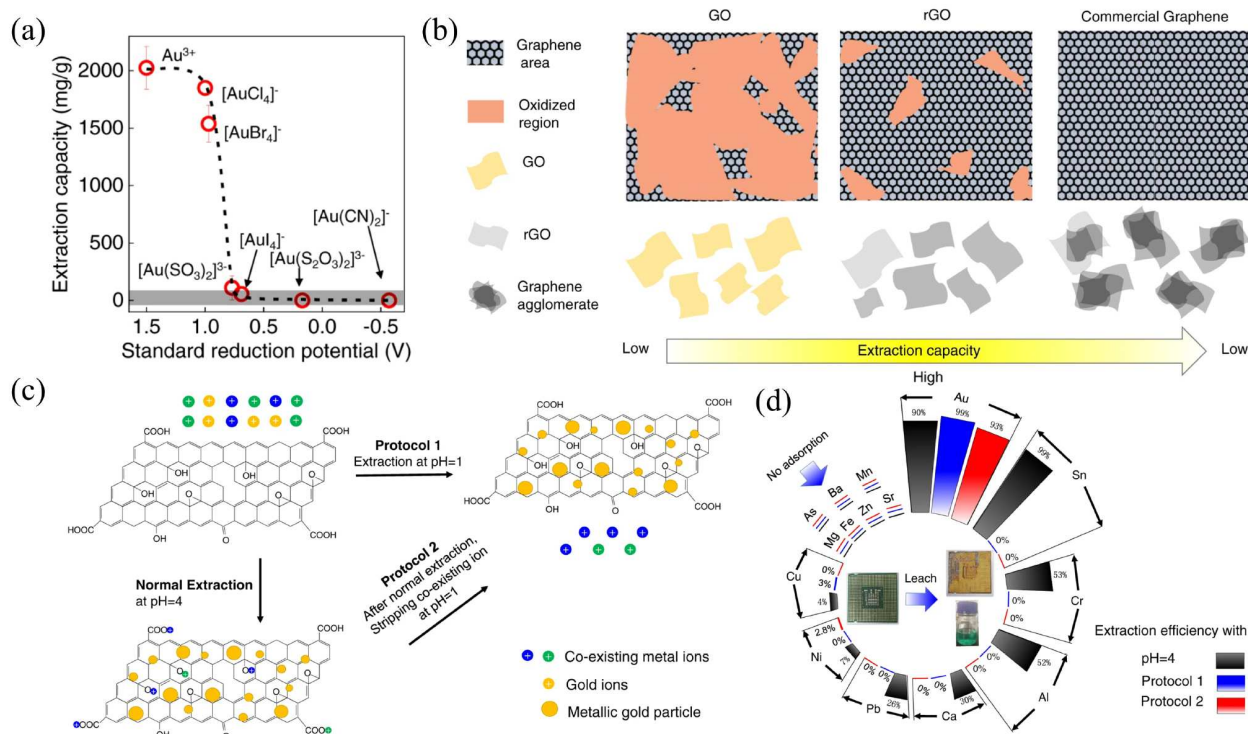


图 2 (网络版彩色)rGO在贵金属回收领域的应用^[39]. (a) rGO对不同还原电位金离子的吸附容量; (b) GO、rGO和石墨烯的原子结构示意图, 以及它们对应的分散性和金吸附能力; (c) 通过改变pH来提高金吸附选择性的工艺示意图: 抑制共存离子吸附(方案1)或在Au还原吸附后将其剥离(方案2); (d) 对直接吸附电子垃圾浸出液、吸附后进行酸洗, 以及在酸性条件下吸附这三种工艺的吸附选择性进行比较

Figure 2 (Color online) Application of rGO in the field of precious metal recycling^[39]. (a) Extraction capacity for gold complexes with different reduction potentials; (b) schematic of atomic structures for GO, rGO and commercial graphene, and their corresponding dispersibility and extraction capacities; (c) schematics show two additional protocols to increase selectivity by changing pH: co-existing ions are prevented from adsorption (protocol 1) or stripped away later, after reductive adsorption of Au (protocol 2); (d) comparison of the adsorption selectivity obtained from three processes: direct adsorption of electronic waste leachate, acid washing after adsorption, and adsorption under acidic conditions

rGO能够回收90%的金, 但对其共存金属离子(如Cu (II)、Ca (II)、Pb (II)、Al (III)等)也存在吸附. 研究提出, 金离子为还原吸附, 而其他共存金属离子受其还原电位影响, 仅能通过配合、静电等相互作用吸附于rGO的氧化区域. 基于吸附位点和吸附作用强弱的差别, 开发了在酸性条件下吸附和吸附后酸洗两种工艺, 利用酸溶液中质子在氧化区域的竞争吸附, 抑制(酸性条件下直接吸附)或脱除(吸附后酸洗工艺)共存离子的吸附. 具体而言, 在pH 1的条件下(方案1), 质子与氧化区域官能团的结合力高于共存金属离子, 从而有效地抑制了共存离子在氧化区域的吸附; 在pH 4的条件下(方案2), 共存离子虽然在氧化区域产生了明显的吸附, 但可通过后续降低溶液pH, 使质子竞争吸附于氧化区域, 从而脱附共存离子, 实现高选择性吸附. 上述方案均实现了>99%的金回收效率, 而对共存离子几乎无吸附(图2(c), (d)). 进一步地, 我们考虑到吸附材料在吸附完成

后的回收问题, 研究制备了rGO薄膜, 采用过滤工艺, 在金溶液通过rGO膜的过程中, 将金离子吸附固定, 实现了连续金吸附回收. 石墨烯的发现者之一Novoselov指出, 使用rGO从电子垃圾中回收金离子是具有开创性的, rGO卓越的性能将为实现黄金的可持续性发展和全球电子垃圾储量急剧上升的问题开辟一条绿色、高效的途径^[41].

近期研究进一步拓展了rGO在金吸附领域的应用. Arif等人^[42]提出利用热还原的rGO实现对浓度为50 ppm的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子的选择性回收, 发现其吸附容量为50 mg/g, 较抗坏血酸还原的rGO显著降低. 这可能与950℃的热还原几乎完全去除rGO的氧化区域, 使其分散性下降有关. Lei等人^[43]验证了rGO薄膜在海水淡化过程中对痕量金(10~200 ppb)回收的可行性, 该膜选择性地吸附混合溶液中99%的Au (III), 而几乎不吸附海水中的其他常见元素. 更重要的是, 将膜在溶液中浸泡

30天以上仍表现出良好稳定性, 可与现有的海水淡化工艺直接兼容. 这些特殊的性质使rGO薄膜成为将海水中金回收与海水淡化工艺相结合的理想候选材料, 为提高海水中回收金的经济效率提供了一种方法. 以上结果表明, 调控石墨烯衍生物中的石墨区域可以有效提高其金吸附效率, 而其丰富多样的组装形式为石墨烯在实际金吸附回收, 尤其是大面积回收应用中提供了新的工艺路线.

1.4 石墨烯基复合材料

基于石墨烯及其衍生物制备复合材料, 可最大化发挥不同组元的材料特点, 继而实现高性能的贵金属吸附回收. Lin等人^[44]提出GO氧化区域的含氧官能团在为贵金属离子提供大量吸附位点的同时, 也为共存的多种金属阳离子提供吸附位点, 进而降低了其吸附选择性. 此外, 含氧官能团带负电, 与金属配合物离子电荷相同, 其在吸附过程中产生静电排斥也不利于吸附性能的提升. 基于此, 该小组将吡啶基团修饰于GO表面, 发现其对 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 吸附容量分别提升至397、177与214 mg/g, 较原始GO (108.34、80.75、71.37 mg/g)显著优化^[33], 还提高了对贵金属离子的选择性, 同时降低了含氧基团含量以有利于其吸附后从水溶液中分离. Yang等人^[45]利用巯基与金属的配合作用, 制备了巯基功能化壳聚糖/GO复合材料, 发现其对100 ppm银离子的平衡吸附时间从24 h缩短至30 min, 吸附容量达578.41 mg/g (原始GO仅为2.97 mg/g), 归因于巯基-氨基协同作用引发的表面还原效应.

Noveselov等人^[46]组装了GO/壳聚糖(CS)复合材料(图3(a)), 发现GO/CS对Au (III)和Au (I)的吸附容量分别达到16.8和6.2 g/g (其中Au (III)和Au (I)溶液的浓度分别为6800和200 ppm), 远远高于现有报道材料. 机理研究表明, 该材料能够同时作为金离子的清除剂和还原剂, CS的 NH_2 基团与金离子发生配位-氧化反应生成-NH-中间体, 随后自催化还原再生为 NH_2 , 形成高效的催化还原循环(图3(b)). 此外, 该研究小组还开发了一种GO/CS的金吸附电极^[47], Au (III)离子在GO/CS复合膜膜上吸附的速率常数可达0.29 g/(g min), GO/CS膜不仅充当离子选择性层, 还有助于其结构内Au离子的电催化还原, 直接形成单质金(图3(c)). 上述结果表明, 基于石墨烯及其衍生物制备复合材料不仅能够提升材料吸附容量、改善材料选择性, 还能够提升其在回收工艺

中的集成度, 实现石墨烯及其衍生物在贵金属回收领域更广泛的应用.

2 其他二维材料的贵金属吸附研究

除石墨烯之外, 二维过渡金属硫、硒、碲化物^[48]和二维金属碳、氮化合物(MXene)^[49-53]等因为其丰富的表面结构(包括缺陷)和电子结构, 在贵金属吸附回收领域也受到了关注. Sun等人^[54]揭示了Au (III)和Ag (I)可在1T- WS_2 、2H- WS_2 、 MoSe_2 、 WSe_2 、1T'- MoTe_2 和 WTe_2 等硫化化合物表面自发还原沉积为Au/Ag纳米颗粒. 其中, 二碲化物因更高的费米能级与半金属特性而展现出更强的还原能力, Ag以界面Ag-Te键稳定沉积为原子级薄层. 但需要指出, 该沉积是在有机溶剂环境下进行的, 且在沉积过程中使用了油胺稳定剂, 并未涉及其在水相环境中贵金属回收探索. 此外, 利用二维过渡金属硫化物的半导体光响应特性, Chen等人^[55]研究了吡啶(Py)改性的 SnS_2 对于贵金属离子(初始浓度>200 ppm)的吸附性能. 结果表明, Py- SnS_2 在光照条件下, 对 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子的吸附容量达到1769.84、1103.72和617.61 mg/g, 较原始 SnS_2 提升2~3倍. 研究对比了黑暗条件下的吸附容量, 证明了光生载流子是还原吸附的关键因素. 其吸附机理为, SnS_2 是带隙约为1.5 eV的半导体, 合适的导带位置使其能向贵金属贡献光生电子, 进而实现还原吸附; 吡啶作为路易斯软碱可以与贵金属产生化学配合作用, 提高 SnS_2 对贵金属的还原吸附作用. 该研究小组还研究了吡啶共价修饰的 MoS_2 对贵金属的吸附行为^[56], 发现其对于 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子(初始浓度>200 ppm)吸附容量分别达3343.00、2330.74和829.29 mg/g. 此外, Tong等人^[57]采用一步水热法制备了2H相 MoS_2 纳米片, 材料表现出优异的吸附性能($[\text{AuCl}_4]^-$ 吸附容量为1133 mg/g), 而这一高吸附容量来源于S原子和Au原子之间的键合作用. Jia等人^[58]制备了 MoS_2/ZnS 纳米异质结, 对 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的吸附容量可达1120.56 mg/g (初始浓度为100 ppm), 结果表明ZnS能够增强 MoS_2 光吸收能力, 并通过能带匹配实现更高效的电子转移效率.

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是用于贵金属吸附回收的主要MXene材料^[59], Ti在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中以 Ti^{2+} 和 Ti^{3+} 两种价态存在, 其中 Ti^{2+} 的氧化还原电位为-0.34 V (相对于一般氢电极电势), 可以直接与贵金属离子发生氧化还原反应, 实现对贵金属纳米颗粒的沉积. Li等人^[60]研究了Au (III)、

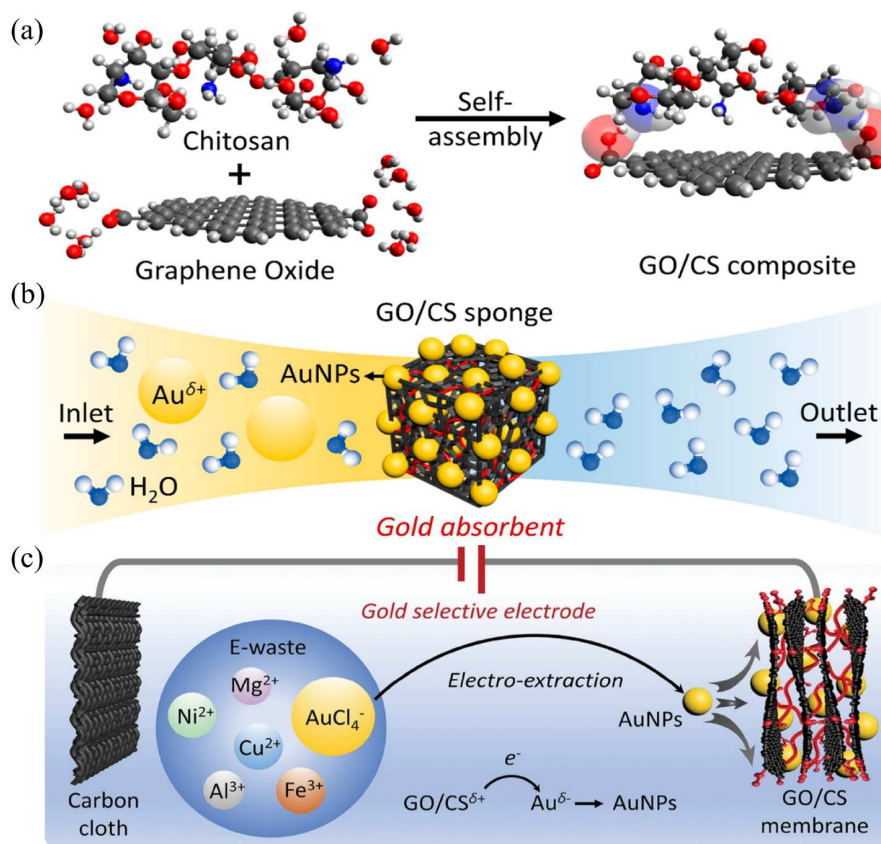


图3 (网络版彩色)GO/CS在贵金属回收领域的应用. (a) 通过密度泛函理论计算优化的CS/GO复合材料构型^[46]; (b) GO/CS海绵超快高效吸附/吸附金的示意图^[46]; (c) GO/CS膜用作Au选择吸附层的电化学装置示意图^[47]

Figure 3 (Color online) Use of GO/CS for precious metal recycling. (a) Geometry of CS/GO complex optimized by density functional theory calculation^[46]; (b) schematic diagram of GO/CS sponge for ultrafast and efficient adsorption/extraction of gold^[46]; (c) schematic diagram of using GO/CS membrane as the Au selective electrode for electro-extraction and reduction of Au^[47]

Ag (I)、Pd (II)、Pt (II)、Ru (III)、Rh (III)、Cu (II)、Ni (II)和Co (II)在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上的原位还原沉积行为,发现Au (III)、Ag (I)、Pd (II)、Pt (II)、Ru (III)、Rh (III)和Cu (II)离子均可在其表面还原沉积,还发现调控配体类型可以实现纳米颗粒在MXene边缘和面内的选择性沉积. Liu等人^[61]报道了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对金离子的吸附容量高达3200 mg/g(初始浓度为20 ppm),继而开发了夹层结构的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /碳纳米管(MXene/CNT)混合膜,在连续过滤吸附金离子过程中,该膜具有较高通量(通量可达 $437.6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$),并能从20 ppm的低浓度金溶液中捕获99.8%的金离子,为从废水中回收贵金属离子提供了一种有效的方法. Choi等人^[62]在氮气气氛下球磨得到氮掺杂的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,这些缺陷空位进一步提高了MXene对Au (III)和Ag (I)的吸附性能(对Au (III)和Ag (I)的吸附容量分别为1198和1528 mg/g).

3 总结与展望

二维材料具有超高的比表面积及丰富的表面性质,以石墨烯为主的二维材料,其本征表面及改性表面对于贵金属离子具有超高的吸附容量和吸附效率,在贵金属的吸附回收领域有重要的应用前景.从贵金属纳米颗粒的可控制备来看,贵金属在工业催化领域有不可替代的重要作用,二维材料在对贵金属离子实现吸附的同时,常伴随着纳米颗粒原位还原沉积.这一过程无需额外的还原剂和稳定剂,因此研究二维材料对贵金属离子的吸附对于其纳米颗粒及异质结构的制备有重要启示.

总结现有报道,我们认为目前该领域研究仍面临以下挑战: (1) 批量低成本制备二维材料在贵金属吸附回收中的应用开发及回收工艺集成. 这包括如何利用可大批量制备二维材料,实现大比表面积、水相的分

散性及其吸附性能优化;回收工艺的集成:纳米材料到宏观组装体(吸附后的吸附材料分离),连续吸附(膜吸附、柱吸附)等。(2)高化学稳定性贵金属配合物离子的吸附回收,如硫代硫酸金、氰化金离子的高效吸附回收。现有的研究主要集中于 $[\text{AuCl}_4]^-$ 离子吸附,这对于电子垃圾的吸附回收非常重要,而 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 、 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 离子是电镀废液、金矿开采中常见的金离子形态,开发能够高效吸附这一类金离子的二维材料对于金资源可持续利用和矿产可持续开发有重要意义。(3)实现更高的吸附容量和精准的吸附选择性,这需要在吸附材料中实现电子贡献能力(吸附容量):电子结构

选择、缺陷调控及官能化设计(选择性)三方的协调统一。(4)开发更高效环保的吸附后处理工艺,即贵金属与吸附材料的分离和吸附过程中副产物的控制,这对推动循环经济发展和产物再利用至关重要。(5)吸附机制的深入理解。二维材料作为平面结构,其缺陷结构(边缘、面内缺陷和褶皱等)对离子的吸附机制及调控方法值得进一步深入研究,例如,已有研究表明石墨烯的褶皱结构对吸附分子具有催化作用。随着研究的不断深入,相信会有更多二维材料在贵金属吸附及回收领域中被不断挖掘,为推动二维材料科学和贵金属资源可持续发展作出重要贡献。

参考文献

- Chen Y, Xu M, Wen J, et al. Selective recovery of precious metals through photocatalysis. *Nat Sustain*, 2021, 4: 618–626
- Kim J H, Shin D, Lee J, et al. A general strategy to atomically dispersed precious metal catalysts for unravelling their catalytic trends for oxygen reduction reaction. *ACS Nano*, 2020, 14: 1990–2001
- Liu Q, Li Y, Zheng L, et al. Sequential synthesis and active-site coordination principle of precious metal single-atom catalysts for oxygen reduction reaction and PEM fuel cells. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2000689
- Ludwig J R, Schindler C S. Catalyst: sustainable catalysis. *Chem*, 2017, 2: 313–316
- Xia Y, Yang X. Toward cost-effective and sustainable use of precious metals in heterogeneous catalysts. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 450–454
- Magdalena R, Valero A, Calvo G. Limit of recovery: how future evolution of ore grades could influence energy consumption and prices for Nickel, Cobalt, and PGMs. *Miner Eng*, 2023, 200: 108150
- Calvo G, Palacios J L, Valero A. The influence of ore grade decline on energy consumption and GhG emissions: the case of gold. *Environ Dev*, 2022, 41: 100683
- Wajeetongratana P, Yekimov S, Sazonets I. Managerial approaches to handle electronic waste: sustainable e-waste management and recycling initiatives. *E3S Web Conf*, 2023, 452: 05002
- Pariatamby A, Victor D. Policy trends of e-waste management in Asia. *J Mater Cycle Waste Manag*, 2013, 15: 411–419
- Mahat H, Hashim M, Nayan N, et al. E-waste disposal awareness among the Malaysian community. *Knowl Manage E-Learn*, 2019, 11: 393–408
- Ismail H, Hanafiah M M. Discovering opportunities to meet the challenges of an effective waste electrical and electronic equipment recycling system in Malaysia. *J Cleaner Production*, 2019, 238: 117927
- Dato P. Economic analysis of e-waste market. *Int Environ Agreements*, 2017, 17: 815–837
- Ding Y, Zhang S, Liu B, et al. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: a review. *Resour Conservation Recycling*, 2019, 141: 284–298
- Yin B, Qin S, Zhang Y, et al. Overview on recovery of precious metals from electronic waste. *Mod Chem Ind*, 2014, 34: 5–9
- Hong J, Shi W, Wang Y, et al. Life cycle assessment of electronic waste treatment. *Waste Manage*, 2015, 38: 357–365
- Zou D, Chen R F, Zhao K L, et al. Secondary resource utilization of electronic waste: A review of extraction and recovery of precious metals. *Mining Metall Explor*, 2024, 41: 1739–1753
- Ádám B, Göen T, Scheepers P T J, et al. From inequitable to sustainable e-waste processing for reduction of impact on human health and the environment. *Environ Res*, 2021, 194: 110728
- Li J, Kou J, Sun C, et al. A review of environmentally friendly gold lixiviants: fundamentals, applications, and commonalities. *Miner Eng*, 2023, 197: 108074
- Park J, Jung Y, Kusumah P, et al. Application of ionic liquids in hydrometallurgy. *Int J Mol Sci*, 2014, 15: 15320–15343
- Wang Z H, Yuan S, Liu J, et al. Research progress of hydrometallurgy technology for leaching precious metals in waste printed circuit board. *Environ Chem*, 2021, 40: 886–895
- Sole K C, Feather A M, Cole P M. Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments. *Hydrometallurgy*, 2005, 78: 52–78
- Wu H, Wang Y, Tang C, et al. High-efficiency gold recovery by additive-induced supramolecular polymerization of β -cyclodextrin. *Nat Commun*,

- 2023, 14: 1284
- 23 Liu Z, Frascioni M, Lei J, et al. Selective isolation of gold facilitated by second-sphere coordination with α -cyclodextrin. *Nat Commun*, 2013, 4: 1855
- 24 Kinsman L M M, Ngwenya B T, Morrison C A, et al. Tuneable separation of gold by selective precipitation using a simple and recyclable diamide. *Nat Commun*, 2021, 12: 6258
- 25 Krishnan S, Zulkapli N S, Kamyab H, et al. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: an overview. *Environ Tech Innovation*, 2021, 22: 101525
- 26 Taghvaie Nakhjiri A, Sanaeepur H, Ebadi Amooghin A, et al. Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: a critical review. *Desalination*, 2022, 527: 115510
- 27 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 28 Erickson K, Erni R, Lee Z, et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Adv Mater*, 2010, 22: 4467–4472
- 29 Chan K T, Neaton J B, Cohen M L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Phys Rev B*, 2008, 77: 235430
- 30 Kim K K, Reina A, Shi Y, et al. Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping. *Nanotechnology*, 2010, 21: 285205
- 31 Zhou C, Szpunar J A. Hydrogen storage performance in Pd/graphene nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 25933–25940
- 32 Konios D, Stylianakis M M, Stratakis E, et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 430: 108–112
- 33 Chen X, Wu G, Chen J, et al. Synthesis of “clean” and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3693–3695
- 34 Liu L, Liu S, Zhang Q, et al. Adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from aqueous solution onto graphene oxide. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 209–216
- 35 Yang L, Jia F, Song S. Recovery of $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ from gold cyanidation with graphene oxide as adsorbent. *Separation Purification Tech*, 2017, 186: 63–69
- 36 Toh S Y, Loh K S, Kamarudin S K, et al. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation. *Chem Eng J*, 2014, 251: 422–434
- 37 Chua C K, Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 291–312
- 38 Sengupta I, Chakraborty S, Talukdar M, et al. Thermal reduction of graphene oxide: how temperature influences purity. *J Mater Res*, 2018, 33: 4113–4122
- 39 Li F, Zhu J, Sun P, et al. Highly efficient and selective extraction of gold by reduced graphene oxide. *Nat Commun*, 2022, 13: 4472
- 40 Olivetti E A, Cullen J M. Toward a sustainable materials system. *Science*, 2018, 360: 1396–1398
- 41 Novoselov K S. Graphene for gold extraction. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: 160
- 42 Hayat M, Waseem M, Arif S, et al. Turning trash into treasure: extracting precious metals from e-waste with electrochemically exfoliated graphene derivatives. *Chem Eng J*, 2024, 500: 156957
- 43 Qiang Y, Gao S, Wu M, et al. A new suggestion to marine gold extraction: utilizing reduced graphene oxide membranes within seawater desalination processes. *Sci Total Environ*, 2024, 947: 174602
- 44 Chen G, Wang Y, Weng H, et al. Selective separation of Pd(II) on pyridine-functionalized graphene oxide prepared by radiation-induced simultaneous grafting polymerization and reduction. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 24560–24570
- 45 Geng X, Yang M. Synthesis and adsorption properties of sulfhydryl-functionalized chitosan / graphene oxide composite for selective adsorption of Ag(I) ions from aqueous solution. *Acta Scien Circum*, 2017, 37: 3381–3389
- 46 Yang K, Nikolaev K G, Li X, et al. Graphene/chitosan nanoreactors for ultrafast and precise recovery and catalytic conversion of gold from electronic waste. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2024, 121: e2414449121
- 47 Yang K, Nikolaev K G, Li X, et al. 2D electrodes from functionalized graphene for rapid electrochemical gold extraction and reduction from electronic waste. *Adv Sci*, 2025, 12: 2408533
- 48 Pi L, Li L, Liu K, et al. Recent progress on 2D noble-transition-metal dichalcogenides. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1904932
- 49 Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*, 2012, 6: 1322–1331
- 50 Ling Z, Ren C E, Zhao M Q, et al. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 16676–16681
- 51 Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25th Anniversary Article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Adv Mater*, 2014, 26: 992–1005
- 52 Hao C X, Wang X D, He Y, et al. PECVD synthesis of graphene toward wide applications: progress and prospects (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 1893–1905 [郝朝旭, 王雪东, 何燕, 等. 基于PECVD技术的石墨烯可控制备与应用: 现状与展望. 科学通报, 2024, 69: 1893–1905]

- 53 Feng Y, Zhou Z, Li J, et al. Precise construction of two-dimensional materials and heterostructures (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 508–521 [冯懿辰, 周振佳, 李骏, 等. 二维材料及其异质结的精准构筑. *科学通报*, 2025, 70: 508–521]
- 54 Sun Y, Wang Y, Chen J Y C, et al. Interface-mediated noble metal deposition on transition metal dichalcogenide nanostructures. *Nat Chem*, 2020, 12: 284–293
- 55 Wang R, Shangguan Y, Feng X, et al. Interfacial coordinational bond triggered photoreduction membrane for continuous light-driven precious metals recovery. *Nano Lett*, 2023, 23: 2219–2227
- 56 Wang R, Luo S, Zheng R, et al. Interfacial coordination bonding-assisted redox mechanism-driven highly selective precious metal recovery on covalent-functionalized ultrathin 1T-MoS₂. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 9331–9340
- 57 Feng B, Yao C, Chen S, et al. Highly efficient and selective recovery of Au(III) from a complex system by molybdenum disulfide nanoflakes. *Chem Eng J*, 2018, 350: 692–702
- 58 Zhan W, Yuan Y, Yang B, et al. Construction of MoS₂ nano-heterojunction via ZnS doping for enhancing *in-situ* photocatalytic reduction of gold thiosulfate complex. *Chem Eng J*, 2020, 394: 124866
- 59 Ghassemi H, Harlow W, Mashtalir O, et al. *In situ* environmental transmission electron microscopy study of oxidation of two-dimensional Ti₃C₂ and formation of carbon-supported TiO₂. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14339–14343
- 60 Zhang Q, Wang J, Yu Q, et al. Metal/MXene composites via *in situ* reduction. *Nat Synth*, 2024, 4: 252–261
- 61 Wang C, Cheng R, Hou P X, et al. MXene-carbon nanotube hybrid membrane for robust recovery of Au from trace-level solution. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 43032–43041
- 62 Jung Y, Seok S, Jung K, et al. Nitrogen-doped titanium carbide (Ti₃C₂T_x) MXene nanosheet stack for long-term stability and efficacy in Au and Ag recovery. *Small*, 2023, 19: 2305247

Summary for “石墨烯对贵金属的吸附及回收研究进展”

Research progress on the adsorption and recovery of precious metals by graphene

Yibo Gao[†], Jianhong Wei[†] & Yang Su^{*}*Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China*[†] Equally contributed to this work^{*} Corresponding author, E-mail: su.yang@sz.tsinghua.edu.cn

The sustainable utilization of precious metal (PM) resources holds critical significance for electronics, catalysis, and related industries, driving the urgent need to develop efficient and eco-friendly PM recovery technologies. In a PM recovery process, an adsorbent material that can efficiently and selectively recover PM from its complex co-existing metals is critical for process efficiency. Currently, the commonly used precious metal adsorbent is activated carbon; its hierarchical pore structure provides a large specific surface area and spatial confinement, beneficial for efficient adsorption. However, such pore structure poses inter-pore diffusion, resulting in slow adsorption kinetics. Additionally, most activated carbon-based adsorbents rely on physisorption, lack the selectivity needed for complex matrices seen in PM recovery, and only result in a moderate adsorption capacity. In contrast, 2D materials, such as graphene, have emerged as promising adsorbents for PM recovery. Its planar structure exposes all of its volume as surfaces, which provides a large surface area desired for efficient adsorption; however, a lack of intrinsic pore structure also implies little spatial confinement for the adsorbates, which is likely to cause desorption, unfavorable for high adsorption capacity. Therefore, tailoring the surface of 2D materials to establish strong interactions with target adsorbates is a critical step for achieving efficient PM adsorption.

This review systematically analyzes the adsorption mechanisms of graphene-based and other graphene-like 2D materials, including transition metal dichalcogenides (TMDs) and MXenes, focusing on how surface chemistry and structural features dictate metal ion binding, with reductive adsorption as a dominant mechanism. It evaluates recent advancements in applying these materials to recover PMs from e-waste, industrial effluents, and seawater. Specifically, graphene oxide (GO) achieves capacities like 108.34 mg/g for Au³⁺, while reduced graphene oxide (rGO) reaches 1850 mg/g with rapid kinetics; rGO/chitosan reaches 16800 mg/g. TMDs and MXenes achieve efficient adsorption of gold and PMs beyond gold, including platinum and palladium, through light-induced reduction and surface defect-induced deposition. The review particularly evaluates graphene-based adsorbents, highlighting their electron-rich structures and tunable surfaces that enhance selectivity and capacity over activated carbon, alongside practical integrations like rGO membranes for continuous gold recovery, supporting a closed-loop economy and sustainable resource management.

The review also discusses challenges in using 2D materials for PM recovery, including co-existing ion interference, high synthesis costs, and scalability. Furthermore, the review suggests the need for further research into improving kinetics and selectivity, proposing directions such as functionalization of 2D materials for improved adsorption selectivity and capacity, cost-effective and scalable synthesis, and their integration into practical recycling processes (e.g., seawater desalination-coupled recovery). These advancements highlight 2D materials' potential as an efficient adsorbent material, which was overlooked previously, and suggest their novel application in addressing PM resource scarcity and environmental sustainability.

graphene, two-dimensional materials, precious metal recovery, selective adsorptiondoi: [10.1360/TB-2025-0172](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0172)