计算模拟掺氮碳纳米管与水中芳香类污染物的吸附作用

张馨元, 谢宏彬, 尉小旋, 陈景文*

大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024

* 联系人, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

2015-03-19 收稿, 2015-05-05 接受, 2015-05-26 网络版发表

国家自然科学基金(21137001, 21325729)资助

摘要 掺氮碳纳米管(N-CNTs)因其独特的理化性质, 在诸多领域呈现广阔的应用前景. 伴随N-CNTs的大量生产和使用, 其将不可避免地释放到环境中. 进入环境中的N-CNTs可以与污染物发生吸附作用, 进而改变二者的环境行为和生态风险. 目前, N-CNTs对水中有机污染物的吸附行为鲜有报道. 本研究构建了不同掺杂浓度/形态的掺氮单壁碳纳米管(N-SWNTs), 基于密度泛函理论, 模拟水中芳香类有机污染物在N-SWNTs上的吸附. 计算结果表明, 氮掺杂可以提高N-SWNTs对芳香类化合物的吸附性能. 掺杂浓度和掺杂形态会影响N-SWNTs的吸附能力, 高浓度吡啶氮掺杂的N-SWNTs对芳香类化合物具有较强的吸附作用. 化合物与N-SWNTs之间主要发生物理吸附, 疏水作用和 π - π 相互作用是化合物在N-SWNTs上吸附的主要作用力, 污染物官能团可加强其与N-SWNTs之间的吸附作用. 本研究可为N-SWNTs的生态风险评价提供一定的理论指导.

关键词

吸附
吡啶氮
单壁碳纳米管
密度泛函理论

碳纳米管(CNTs)独特的电学、机械性质和优良的吸附性能, 使其在诸多领域呈现广阔的应用前景^[1~3]. 预计到2020年, CNTs的全球需求量将达到10500~12000吨/年^[4]. CNTs的大量生产和使用, 使其不可避免地释放到环境中. CNTs孔结构丰富、比表面积大, 易于吸附环境中的污染物质, 从而影响了自身及污染物的环境行为、毒理效应和生态风险^[5~7]. 由于制备工艺等因素限制, CNTs管壁存在缺陷、杂原子和官能团. 值得指出的是, 由于尺寸相近, N原子易插入CNTs的石墨结构中, 在管壁引入杂原子和缺陷, 进而改变CNTs的晶体结构和理化性质, 影响其对有机污染物的吸附性能^[8~10]. 目前, 掺氮碳纳米管(N-CNTs)的研究主要集中在制备/表征、电化学及催化活性等方面^[10~15], 而N-CNTs与水中有机污染物的吸附作用却鲜有报道.

量子化学计算是研究有机污染物在CNTs上吸附的有效方法, 其不仅可揭示CNTs与污染物吸附的微观

机制, 所计算的吸附能(E_a)还可用于预测不同污染物在CNTs上的吸附强度. Zou等人^[16]基于密度泛函理论(DFT)计算了单壁碳纳米管(SWNTs)对污染物的吸附作用, 发现疏水作用和 π - π 相互作用是芳香类化合物在SWNTs上吸附的主要作用力, 且计算得到的 E_a 与文献参考值具有很好的一致性. 为了阐明N-CNTs与有机污染物的吸附作用, 本研究采用DFT计算方法, 模拟掺氮单壁碳纳米管(N-SWNTs)与水中芳香类有机污染物的吸附, 考察氮掺杂浓度和掺杂形态对其吸附强度的影响, 揭示N-SWNTs吸附芳香类有机污染物的微观机制.

1 模型与计算方法

(i) 模型. 选取含64个碳原子的(8, 0)SWNTs为基本模型, 两端用16个氢原子饱和, N原子分别沿Y方向和A方向掺杂(图1). 氮掺杂的主要形态(图1)有^[11,17]: 石墨氮(Graph-N)、吡啶氮(Pyrid-N)和吡咯氮

引用格式: 张馨元, 谢宏彬, 尉小旋, 等. 计算模拟掺氮碳纳米管与水中芳香类污染物的吸附作用. 科学通报, 2015, 60: 1796~1803

Zhang X Y, Xie H B, Wei X X, et al. Simulating adsorption of organic pollutants on N-doped single-walled carbon nanotubes in water (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1796~1803, doi: 10.1360/N972015-00222

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00222>

图1 (网络版彩色)(8, 0)SWNT 基本模型, Y/A 表示 N 掺杂的 2 个方向. 氮掺杂形态: (a) Pyrid-N, (b) Graph-N, (c) Pyrrol-N

Figure 1 (Color online) Basic configuration of (8, 0) SWNT, Y/A represents N-doping in two directions. N-doping morphology: (a) Pyrid-N, (b) Graph-N, (c) Pyrrol-N

(Pyrrol-N), 本文以构型较稳定的 Graph-N 和 Pyrid-N 掺杂展开研究. 实验制备的 N-SWNTs 含氮量不高, Adjizian 等人^[13]采用气相沉积法制备出 N 浓度 2.2% (原子百分比, 下同) 的多壁碳纳米管; Ibrahim 等人^[18]制备出 N 浓度 2% 的 SWNTs. 虽然实验可制得含氮量高于 10% 的 N-SWNTs, 但较为常见的是浓度低于 5% 的 N-SWNTs^[11,12], 因此, 本研究设置掺杂浓度 < 5%.

N-SWNTs 的命名: N 原子沿 Y 方向掺杂称为 Y-SWNTs、沿 A 方向掺杂称为 A-SWNTs. 对于 Graph-N 掺杂, 即为 (Y/A)-*m*N-graph-*n*. 其中, *m* 表示 N 原子个数; *n* 用罗马数字序号 (I, II, III, IV 等, 如果只有一种位置则省略 *n*) 表示, 用以区别不同取代位置的异构体. 如, Y-2N-graph-I, Y-2N-graph-II, Y-2N-graph-III 分别表示 Y 方向 2 个 N 取代 Graph 的 3 种不同取代位置的 Graph-N. 对于 Pyrid-N 掺杂, 即为 (Y/A)-*m*N-pyrid-*n*. 如, Y-2N-pyrid, 表示 Y 方向 2 个 N 取代的 Pyrid 掺杂只有一种方式. 20 种不同掺杂浓度/形态的 N-SWNTs 构型见表 1.

研究的化合物包括甲基 (-CH₃)、氯 (-Cl)、硝基 (-NO₂)、羟基 (-OH)、氨基 (-NH₂) 取代苯等 12 种化合物. 选取化合物平面平行 N-SWNTs 外壁作为初始构型^[19]进行结构优化.

(ii) 计算方法. 2006 年, Truhlar 课题组^[20]提出了一种新的杂化泛函: M05-2X. 以表征非共价键作用、 π - π 相互作用、氢键作用等的 200 多个数据作为参考值, 确认了 M05-2X 泛函计算 π - π 相互作用、氢键作用等的准确性. 研究还表明, 计算非共价相互作用时, 是否使用基组重叠误差 (BSSE) 校正对计算结果影响不大. Zou 等人^[16]研究表明, M05-2X/cc-pVDZ 方法能够准确描述 SWNTs 与多种化合物的吸附作用. 因此, 本研究采用 M05-2X/cc-pVDZ 方法, 不使用

BSSE 校正, 几何优化的同时进行频率计算. 采用极化连续介质模型 (IEFPCM) 模拟水的溶剂效应, 使用自然键轨道理论 (NBO)^[21] 分析体系的电荷转移 (Q_T). 吸附平衡距离 d (Å) 表示化合物平面到 N-SWNTs 外壁的最短距离, 吸附能 E_a (kJ/mol) 表示化合物与 N-SWNTs 吸附的强度, 形成能 E_f (kJ/mol) 描述 N-SWNTs 的稳定性. E_a 和 E_f 定义如下:

$$E_a = E_{\text{complex}} - E_{\text{doping}} - E_M, \quad (1)$$

$$E_f = (E_{\text{doping}} - E_{\text{SWNT}}) + m(E_C - E_N), \quad (2)$$

其中, E_{complex} 和 E_M 分别表示优化后吸附体系和化合物的总能量, E_{doping} 和 E_{SWNT} 分别表示优化后 N-SWNTs 和 SWNT 的总能量, E_N 和 E_C 分别表示优化后 1 个 N 原子和 1 个 C 原子的能量, *m* 表示掺杂 N 原子个数. 以上所有计算均使用 Gaussian 09 软件^[22] 进行.

2 结果与讨论

2.1 不同掺杂浓度与掺杂形态的 N-SWNTs

表 1 显示, 优化前后 SWNT 构型差别不大, 而 N-SWNTs 管体在 N 原子处向外突出, 管径变大 (1N, 2N 掺杂直径改变 0.2~0.6 Å, 3N 掺杂直径改变 0.4~0.9 Å), 管截面呈不规则椭圆构型. 除 Y-3N-graph-II 外, Graph-N 掺杂均没有破坏管壁的六元环结构. 优化后, Y-3N-graph-II 的 N-N 键断裂, 形成类似空位缺陷的平衡构型 (表 1), 这与魏燕^[23] 计算 3N 掺杂 SWNTs 的平衡构型一致. 空位缺陷处的 Pyrid-N 掺杂使平衡构型发生了较大改变, 优化后 A-1N-pyrid-I 和 A-1N-pyrid-II 缺陷处的 C 原子之间成键, 形成 1 个五元环和 1 个九元环, 即 “5-9-6” 构型. 这是由于空位掺杂使周围苯环的类 π 键受到破坏, 缺陷处 N 原子还存在不稳定的悬挂键, 导致 N 原子周围六元环的结构产生明显的扭转, 缺陷处形成新的 C-C 键降低体系能量, 使构型更稳定.

E_f 可表示 N-SWNTs 的稳定性^[17], E_f 越低, 构型越稳定. 图 2 显示 20 种不同掺杂浓度/形态 N-SWNTs 的 E_f 变化趋势, 并给出了同一掺杂浓度中 E_f 较低的 6 种 N-SWNTs. Graph-N 和 Pyrid-N 掺杂的碳管, E_f 分别随掺杂浓度的升高而增大. Pyrid-N 掺杂的 E_f 高于 Graph-N 掺杂, 即使是高浓度 Graph-N 掺杂的 A-3N-graph-II, 其 E_f 也低于低浓度 Pyrid-N 掺杂的 Y-1N-pyrid, 说明低浓度 Graph-N 掺杂的 SWNTs (Y-1N-graph) 构型更稳定.

表 1 水中不同掺杂浓度与掺杂形态 N-SWNTs 的构型和管径 $D(\text{\AA})$ Table 1 Optimized configurations and diameters $D(\text{\AA})$ of N-SWNTs with different doping configurations and doping concentrations in water

	初始构型	优化后构型		初始构型	优化后构型
SWNT
Graph-N掺杂					
Y-1N-graph			A-1N-graph
A-2N-graph			Y-2N-graph-I
Y-2N-graph-II			Y-2N-graph-III
Y-3N-graph-I			Y-3N-graph-II
Y-3N-graph-III			Y-3N-graph-IV
A-3N-graph-I			A-3N-graph-II
Pyrid-N掺杂					
A-1N-pyrid-I			A-1N-pyrid-II
A-1N-pyrid-III			Y-1N-pyrid
A-2N-pyrid			Y-2N-pyrid
A-3N-pyrid			Y-3N-pyrid

图2 不同掺杂浓度与掺杂形态 N-SWNTs 的形成能
Figure 2 Formation energies of N-SWNTs with different doping configurations and doping concentrations

2.2 水中芳香类有机污染物与不同N-SWNTs的吸附作用

疏水性有机污染物多含苯环结构, 本文以苯及4种取代苯为代表, 研究不同掺杂浓度和掺杂形态的6种N-SWNTs (图2)对其吸附的影响。

C原子被N原子取代后, N原子向离域的 π 体系提供1个多余电子, 影响了N-SWNTs的电子性质和反应活性. N-SWNTs的电荷分布(表2)表明, N原子的加入破坏了碳管表面电荷分布的均匀性, N原子上富集了更多的电子, 使周围C原子表现出缺电子特性. N-SWNTs与苯吸附的平衡体系显示, 苯偏向于平行吸附在N-SWNTs表面, 这是苯与碳管表面的 π - π 叠加作用导致. 文献[16,24]也表明, 含 π 电子的芳香族化合物与SWNTs之间存在 π - π 相互作用. 从电子结构来看, 苯环中心富电子, N-SWNTs表面的空位缺陷和杂原子诱导作用会使吸附位置偏离N原子, 更靠近附近缺电子的C原子. HOMO和LUMO的电子云分布显示, 吸附平衡时, 苯对N-SWNTs的轨道几乎没有贡献, 吸附没有改变N-SWNTs的电子性质. 苯和N-SWNTs之间的电荷转移数很小($Q_T < 0.025$ e), 可忽略不计.

与苯相似, 由于 π - π 相互作用, 吸附平衡时, 取代苯也倾向于平行吸附在碳管表面, 吸附平衡距离小于4 Å(表3), 苯及取代苯与N-SWNTs之间的吸附均为物理吸附. E_a 越小, 吸附作用越强. 在6种碳管

表2 水中苯与 N-SWNTs 吸附体系的 NBO 电荷分析、平衡距离 d 及前线分子轨道分析^{a)}

Table 2 NBO charge distributions, equilibrium distances d and frontier molecular orbital for benzene adsorption on the N-doped SWNTs in water

	N-SWNTs	吸附平衡体系			HOMO	LUMO
		NBO电荷分布	Q_T (e)	$d(\text{\AA})$		
Y-1N-graph			0.008			
Y-2N-graph-II			-0.002			
A-3N-graph-II			0.004			
Y-1N-pyrid			0.004			
A-2N-pyrid			0.002			
A-3N-pyrid			-0.003			

a) NBO电荷分布图中, 红色表示原子电荷密度较高(富电子)、绿色表示原子电荷密度较低(缺电子); Q_T 表示电荷转移数; HOMO表示最高占据分子轨道, LUMO表示最低未占据分子轨道

表 3 SWNT 和 N-SWNTs 与水中化合物的吸附能 E_a 和平衡距离 $d^{a)}$ Table 3 Adsorption energies E_a and equilibrium distances d of aromatic pollutants adsorbed on the pristine and N-doped SWNTs in water

	苯		氯苯		甲苯		硝基苯		苯酚	
	E_a (kJ/mol)	d (Å)	E_a (kJ/mol)	d (Å)	E_a (kJ/mol)	d (Å)	E_a (kJ/mol)	d (Å)	E_a	d (Å)
SWNT	-19.14	3.26	-23.97	3.24	-22.42	3.32	-32.56	3.25	-29.28	3.20
Y-1N-graph	-20.72	3.23	-24.28	3.22	-25.97	3.37	-27.70	3.26	-22.53	3.31
Y-2N-graph-II	-19.77	3.20	-24.69	3.10	-24.70	3.10	-37.10	3.15	-39.13	3.26
A-3N-graph-II	-24.34	3.15	-28.05	3.14	-28.56	3.14	-34.19	3.05	-36.28	3.17
Y-1N-pyrid	-32.87	3.36	-36.35	3.40	-14.40	3.59	-47.45	3.43	-65.58	2.73
A-2N-pyrid	-148.78	3.45	-154.95	3.26	-159.86	3.63	-161.48	3.54	-162.76	3.44
A-3N-pyrid	-54.29	3.67	-57.21	3.65	-60.13	3.78	-70.12	3.31	-59.80	2.85
A-3N-pyrid*	-38.44	3.67	-42.88	3.65	-46.39	3.78	-63.58	3.31	-44.50	2.85

a) A-3N-pyrid*表示在M06-2X/cc-pVDZ方法下计算的 E_a

中, A-2N-pyrid的吸附能远低于其他掺杂碳管(表3), 但是这并不是由于A-2N-pyrid对化合物的吸附能力最强. 吸附过程中, 如果A-2N-pyrid在吸附过程中构型保持不变(图3(a1), (a2)), 那么它对这5种化合物的吸附作用较弱, 吸附能较高; 若化合物使A-2N-pyrid缺陷处的C原子成键, 碳管本身先优化成很稳定的“5-9-6”构型(图3(b1), (b2)), 使整个体系能量降低, 进而导致A-2N-pyrid吸附能减小(表3). 此外, Pyrid-N掺杂碳管的 E_a 低于Graph-N, 除不稳定的A-2N-pyrid外, A-3N-pyrid的 E_a 最低, 即较高浓度Pyrid-N掺杂的A-3N-pyrid对所研究取代苯的吸附作用更强, 这可能是因为管壁上空位缺陷和杂原子掺杂可提供更多的吸附位点. 前人的研究^[25,26]也表明含缺陷的SWNTs表现出更强的吸附能力. 因此, 掺杂浓度和掺杂形态会影响N-SWNTs对化合物的吸附.

为了检查计算方法的可靠性, 我们也使用另外一种较新的密度泛函方法M06-2X方法计算了苯、甲苯、氯苯、硝基苯及苯酚在N-SWNT上的 E_a . 结果显示, 对所有的化合物, M06-2X方法计算出的 E_a 比

M05-2X高约14~16 kJ/mol. 但是在2种方法下, 5种化合物的 E_a 大小都是遵循以下规律: 硝基苯<甲苯<苯酚<氯苯<苯(表4). 因此计算方法的改变不会影响我们定性研究的结论.

2.3 水中芳香类有机污染物在A-3N-pyrid上的吸附

由上述讨论可知, A-2N-pyrid结构稳定性较差. 除A-2N-pyrid外, A-3N-pyrid的吸附能力最强. 因此, 计算了A-3N-pyrid与12种芳香类化合物的 E_a (表5), 用来阐明芳香类有机污染物在N-SWNTs上的吸附机制. 计算结果表明, A-3N-pyrid的吸附能力强于SWNT. 苯、甲基及氯取代苯类化合物在A-3N-pyrid上吸附的 E_a 与 $\log K_{ow}$ 存在显著的线性相关性(图4): $E_a = -43.00 - 5.32 \log K_{ow}$ ($n=7$, $r=0.94$, $P<0.01$), 这与SWNT^[16]的吸附规律相一致. 化合物疏水性高, 其在A-3N-pyrid上的 E_a 减小, 说明疏水作用是这类化合物吸附的重要机制.

由图4可知, 硝基苯、苯胺和苯酚等化合物的 E_a 与 $\log K_{ow}$ 的相关性较差, 它们的吸附能力强于 $\log K_{ow}$ 与其接近或高于它们的其他化合物. 如硝基苯, 其

图 3 (网络版彩色)水中苯(a1), (a2)和硝基苯(b1), (b2)在 A-2N-pyrid 上吸附的平衡构型

Figure 3 (Color online) Equilibrium configurations for adsorption of the benzene (a1), (a2) and nitrobenzene (b1), (b2) on the A-2N-pyrid

表 4 水中苯(a1, a2)和硝基苯(b1, b2)在 A-2N-pyrid 上吸附能 E_a 和平衡距离 $d^{a)}$

Table 4 Adsorption energies E_a and equilibrium distances d of benzene (a1), (a2) and nitrobenzene (b1), (b2) on the A-2N-pyrid

	苯		硝基苯	
	E_a (kJ/mol)	d (Å)	E_a (kJ/mol)	d (Å)
A-2N-pyrid	-148.78	3.45	-161.48	3.74
A-2N-pyrid*	-12.83	3.58	-25.72	3.46

a) A-2N-pyrid*表示优化后A-2N-pyrid自身未成键得到的形成能

表 5 水中芳香类污染物在 A-3N-pyrid 上的吸附能 E_a ^{a)}
Table 5 Adsorption energies of the studied chemicals on A-3N-pyrid in water

化合物	$\log K_{ow}$	E_a (kJ/mol)	
		A-3N-pyrid	SWNT ^[16]
苯胺	0.90	-51.18	-43.87
苯酚	1.46	-59.80	-40.80
硝基苯	1.85	-70.12	-45.64
1,3-二硝基苯	1.49	-77.33	-45.51
4-硝基甲苯	2.37	-71.31	-46.63
苯	2.13	-54.29	-36.48
甲苯	2.73	-60.13	-36.95
氯苯	2.84	-57.21	-41.91
1,2-二氯苯	3.43	-59.91	-46.93
1,3-二氯苯	3.53	-59.72	-45.51
1,2,4-三氯苯	4.02	-65.35	-50.08
1,2,4,5-四氯苯	4.64	-68.41	-53.69

a) $\log K_{ow}$ 是正辛醇/水分配系数的对数, 由EPI SuitTM v4.1 (<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>)获得

$\log K_{ow}$ 小于苯、甲苯类化合物, 如果它在N-SWNTs上的吸附仅与疏水作用和 π - π 相互作用有关, 那么其 E_a 应该大于苯, 但硝基苯在A-3N-pyrid上的 E_a 却远小于苯; 硝基苯的 $\log K_{ow}$ 大于1,3-二硝基苯, 但其 E_a 却高于1,3-二硝基苯, 随着苯环上-NO₂个数增加, E_a 降低。因此, 疏水作用和 π - π 相互作用不是唯一的作用力。

表3也显示, 大多数N-SWNTs与取代苯作用的 E_a 都低于苯。与硝基取代化合物相似, 苯酚和苯胺的 $\log K_{ow}$ 较小, 但表现出较强的吸附能力。这可能是因为电负性较强的-NO₂, -OH, -NH₂等官能团加强了取代苯的极性, 从而增强其与N-SWNTs之间的静电相互作用, 使 E_a 减少。Zou等人^[16]的研究也发现了这一现象。因此, 官能团对芳香类化合物在N-SWNTs上的吸附作用也有一定贡献。

3 结论

本研究构建了20种不同掺杂浓度/形态的N-SWNTs模型, 基于DFT计算了N-SWNTs的形成能 E_f , 得到6种构型稳定的N-SWNTs。吸附参数的分析表明, N-SWNTs与水中芳香污染物之间主要为物理吸附, 疏水作用和 π - π 相互作用是化合物在N-SWNTs上吸附的重要作用力。影响吸附的主要因素包括掺杂浓度、掺杂形态及污染物官能团。掺杂浓度越高, N-SWNTs与有机物的吸附作用力越强; 相同掺杂浓度, Pyrid-N掺杂的吸附能力强于Graph-N掺杂; -OH, -NO₂和-NH₂等官能团可加强芳香污染物与N-SWNTs之间的静电相互作用, 增强吸附作用力。本研究揭示了N-SWNTs与芳香污染物相互作用的微观机制, 对评估N-SWNTs和有机污染物的环境和生态风险具有重要意义。

图 4 (网络版彩色)有机污染物 E_a 与 $\log K_{ow}$ 之间相关性图

Figure 4 (Color online) Relationship between the adsorption energies of the organic molecules with their $\log K_{ow}$ values

参考文献

- 1 De Volder M F, Tawfick S H, Baughman R H, et al. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science*, 2013, 339: 535–539
- 2 Mohmood I, Lopes C B, Lopes I, et al. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—A review. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20: 1239–1260
- 3 Lin Y, Taylor B, Li H P, et al. Advances toward bioapplications of carbon nanotubes. *J Mater Chem*, 2004, 14: 527–541
- 4 The global market for carbon nanotubes to 2020. *Future Markets Inc.*, 2013, 70: 1–229
- 5 Kumar R, Khan M, Haq N. Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2014, 44: 1000–1035
- 6 Wang X, Lu J L, Xing B S. Sorption of organic contaminants by carbon nanotubes: Influence of adsorbed organic matter. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 3207–3212
- 7 Petersen E J, Zhang L W, Mattison N T, et al. Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 9837–9856
- 8 Carrero-Sanchez J C, Elias A L, Mancilla R, et al. Biocompatibility and toxicological studies of carbon nanotubes doped with nitrogen. *Nano Lett*, 2006, 6: 1609–1616
- 9 Elias A L, Carrero-Sanchez J C, Terrones H, et al. Viability studies of pure carbon- and nitrogen-doped nanotubes with entamoeba histolytica: From amoebicidal to biocompatible structures. *Small*, 2007, 3: 1723–1729
- 10 Jana D, Sun C L, Chen L C, et al. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Prog Mater Sci*, 2013, 58: 565–635
- 11 Wang H B, Maiyalagan T, Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catal*, 2012, 2: 781–794
- 12 Ayala P, Arenal R, Rüemmel M, et al. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, 2010, 48: 575–586
- 13 Adjizian J J, Leghrib R, Koos A A, et al. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*, 2014, 66: 662–673
- 14 Krstic V, Rikken G L, Bernier P, et al. Nitrogen doping of metallic single-walled carbon nanotubes: n-Type conduction and dipole scattering. *EPL*, 2007, 77: 37001–37008
- 15 Srivastava S K, Vankar V D, Rao D V S, et al. Enhanced field emission characteristics of nitrogen-doped carbon nanotube films grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 1851–1856
- 16 Zou M Y, Zhang J D, Chen J W, et al. Simulating adsorption of organic pollutants on finite (8, 0) single-walled carbon nanotubes in water. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 8887–8894
- 17 Lu A J, Pan B C. Nature of single vacancy in achiral carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 105504–105507
- 18 Ibrahim E M M, Khavrus V O, Leonhardt A, et al. Synthesis, characterization, and electrical properties of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes with different nitrogen content. *Diam Relat Mater*, 2010, 19: 1199–1206
- 19 Shim Y, Jung Y, Kim H J. Carbon nanotubes in benzene: Internal and external solvation. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 3969–3978
- 20 Zhao Y, Schultz N E, Truhlar D G. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parameterization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *J Chem Theory Comput*, 2006, 2: 364–382
- 21 Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev*, 1988, 88: 899–926
- 22 Frisch M J T, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09. Revision a.02. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009
- 23 Wei Y. The electronic structure and transport properties of chiral carbon nanotubes with defects (in Chinese). Master Thesis. Changsha: Hunan University, 2010 [魏燕. 含有缺陷的手性碳纳米管的电子结构和输运性质. 硕士学位论文. 长沙: 湖南大学, 2010]
- 24 Pan B, Xing B S. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 9005–9013
- 25 Fagan S B, Santos E J G, Filho A G S, et al. *Ab initio* study of 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin adsorption on single wall carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*, 2007, 437: 79–82
- 26 Robinson J A, Snow E S, Bădescu S C, et al. Role of defects in single-walled carbon nanotube chemical sensors. *Nano Lett*, 2006, 6: 1747–1751

Simulating adsorption of organic pollutants on N-doped single-walled carbon nanotubes in water

ZHANG XinYuan, XIE HongBin, WEI XiaoXuan & CHEN JingWen

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (MOE), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

N-doped carbon nanotubes (N-CNTs) are widely used in various fields due to their excellent characters. They will be inevitably released into the environment with their extensive use. The adsorption of organic compounds on N-CNTs may affect the environmental behavior and ecological risk of both N-CNTs and pollutants. However, only few studies have been performed on the adsorption of organic compounds on N-CNTs in water. In this study, we constructed 20 N-doped single-walled carbon nanotubes (N-SWNTs) with different doping configurations and doping concentrations and simulated the adsorption of aromatic pollutants on N-SWNTs by density functional theory (DFT) calculations. Our simulation results indicated that N doping can increase the adsorption affinity of aromatic compounds on SWNTs, and doping configurations and doping concentrations show significant effect. Pyrid-N doped SWNTs with vacancy defect have a good performance on adsorption. The adsorption of aromatic compounds on N-SWNTs in water is physisorption. Hydrophobic interaction and π - π stacking are the main interaction forces. Functional groups of benzene derivatives (-NO₂, -OH, -NH₂), can enhance electrostatic interactions between the aromatics and N-SWNTs. Our study will provide a theoretical guide for future ecological risk assessment of N-SWNTs.

adsorption, pyrid-N, single-walled carbon nanotubes, density functional theory

doi: 10.1360/N972015-00222