

端基改性碳纳米管膜分离 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的分子动力学模拟

杨登峰^{a,b} 刘清芝^b 李红曼^a 高从塔^{a*}

(^a中国海洋大学化学化工学院 青岛 266100; ^b青岛农业大学化学与药学院 青岛 266109)

摘要 通过向“扶手椅”型(10,10)碳纳米管一端添加不同数量的 COO^- 和 NH_3^+ 修饰基团建立连续的碳纳米管膜模型,利用分子动力学模拟的方法研究了 80 MPa 水压力下 Li^+ 和 Mg^{2+} 在膜中的通量和密度分布并计算了两种离子进入修饰碳纳米管的平均力势。结果表明,恰当的修饰基团添加使(10,10)碳纳米管能够有效分离 Li^+ 和 Mg^{2+} 。带电基团与离子间静电作用力所产生的束缚和排斥作用使离子在纳米管内通量下降, Mg^{2+} 在修饰纳米管中的通量均为 0,添加 8 个 COO^- 以及 4 个 NH_3^+ 基团均能完全阻挡两离子通过,在添加 1 个 COO^- 和 1 个 NH_3^+ 基团的情况下, Li^+ 通量达到最大,具有最佳分离效果。因此,添加特定带电修饰基团可有效改善较大直径碳纳米管膜对 Li^+ 和 Mg^{2+} 的分离性能,修饰基团电荷性质和数量对分离效果影响很大。

关键词 锂离子,镁离子,碳纳米管,分子动力学模拟

中图分类号:O645

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)11-1345-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30622

随着新能源技术的不断发展以及移动设备的大量增加,锂电池的需求日益增大^[1],如何有效的开发利用锂资源越来越引起人们的关注。目前勘探结果表明,超过 69% 的陆地锂资源分布于盐湖卤水中^[2],大多数盐湖的镁锂比在 40 ~ 1800 之间^[3],而由于锂镁离子半径相似,目前常用的盐湖提锂方法如沉淀法、吸附法、萃取法和离子交换法等均很难彻底去除高镁锂比卤水中的镁离子^[4-7],研究探讨新的提锂脱镁方法显得尤为重要。

碳纳米管自被发现以来,因其具有力学、电学、化学等综合特性及其直径容易控制的特点,已成为分离、催化、分子传感器和药物控制等多领域的研究热点^[8-9]。大量研究表明,在碳纳米管中水分子呈“链状”结构,且渗透通过碳纳米管的速度远超流体动力学的理论预期^[10-12],而水合离子通过直径较小碳纳米管时则面临较大能垒,且不同的离子在通过相同的碳管时阻力不同。Song 等^[13]通过分子模拟发现 200 MPa 下通过(9,9)碳纳米管的通量 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+$,我们的研究也发现, Li^+ 比 Mg^{2+} 更容易通过小直径的碳纳米管^[14],因此可以考虑利用碳纳米管构造膜结构来实现脱盐或离子之间的分离。

分子模拟研究表明,碳纳米管的孔径对离子的选择性有着非常重要的作用,而对锂镁能有效分离的碳纳米管内径在 1 nm 左右^[14],而以目前的技术水平要把如此孔径的碳纳米管制备成膜结构还是非常困难^[15]。我们从生物膜体系的研究中得到一定的启发,离子在生物通道中很稳定的传输是由于其与周围蛋白质的极性作用^[16],而这非极性的碳纳米管所欠缺的,因此向碳纳米管上添加功能基团有可能改善其对离子的选择性。Majumder 等^[17]实验通过碳化二亚胺方法向碳纳米管端基加上带电功能基团,结果发现改性后的碳纳米管膜能通过改变电压控制流量。Corry^[15]用模拟方法对碳纳米管一端添加了不同带电和极性的修饰基团,有效地提高了碳纳米管膜对 Na^+ 和 Cl^- 的截盐效率。为了探讨在较大直径的碳纳米管端口添加带电基团是否能改善它分离 Li^+ 和 Mg^{2+} 的能力,选择了 80 MPa 下勉强能分离锂镁离子的(10,10)碳纳米管,利用分子动力学模拟方法,分别考察了在一端添加 2 个 COO^- 、4 个 COO^- 、8 个 COO^- 、2 个 NH_3^+ 、4 个 NH_3^+ 、1 个 COO^- 和 1 个 NH_3^+ 的 6 种情况下碳纳米管对 Li^+ 和 Mg^{2+} 的分离效果。

2013-12-06 收稿,2014-03-17 修回,2014-05-09 接受

国家重大基础研究计划(973)(2009CB623402)及国家青年自然科学基金资助项目(21306096)资助项目

通讯联系人:高从塔,教授; Tel/Fax:0532-66782481; E-mail:gaocjie@ouc.edu.cn; 研究方向:海水反渗透膜制备及性能研究

1 模拟方法

1.1 模拟体系的建立

如图 1 和 Scheme1 所示,建立由“扶手椅”型(10,10)碳纳米管组成的膜单元,每个小模拟单元由 4 个长 1.35 nm 的单壁碳纳米管组成。为了减小带电基团电荷密度对相邻碳纳米管的影响,并提供对照参考^[15],在 4 个碳纳米管中选出一个碳纳米管,在一端端口添加带电基团,分别均匀添加 2 个 COO⁻、4 个 COO⁻、8 个 COO⁻、2 个 NH₃⁺、4 个 NH₃⁺、1 个 COO⁻ 和 1 个 NH₃⁺,添加的基团称为修饰基团。然后在碳纳米管膜上下两侧各加 2 nm 的水层,并加入溶质 MgCl₂ 或 LiCl 使其浓度分别为 250 mmol/L,离子随机分布。并采用周期性边界条件形成连续的二维膜结构。

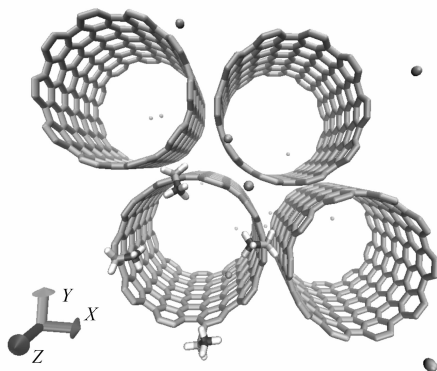
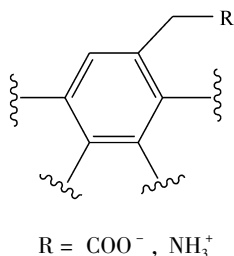


图 1 模拟体系(膜上方俯视图,模拟单元中一根碳纳米管的一端添加修饰基团),红色粒子为 Li⁺,绿色粒子为 Cl⁻

Fig.1 Simulation system(the arrangement of CNTs viewed from above the plane of the membrane. One end of the CNT was functionalized in the simulation box), the red balls represent Li⁺ and the green balls represent Cl⁻



Scheme 1 The functional groups were evenly grafted to one tip of CNTs

The ring structure represents a tip unit of CNT, $\sim$ represents the neighboring ring structure in the same CNT

1.2 力场参数

模拟软件为 NAMD2.8^[18],力场参数取自 CHARMM27 力场^[19]。模拟中,所有的碳纳米管的轴线均与 z 轴平行,水模型用刚性的 TIP3P。模拟中,timestep 设为 1 fs,Langevin dynamics 用于控制温度和压力。对非键范德华作用力用截断半径的方法,cutoff 设为 1.2 nm。Particle-Mesh-Ewald(PME)算法用于计算全部静电作用。碳管和水及离子之间的相互作用由 Lennard-Jones(简称为 LJ)势决定,其表达式为。

$$U_{\text{LJ}} = \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_m}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

式中, ε_{ij} 为势阱深度,单位 kJ/mol; r_m 为势能最小时两粒子距离; r_{ij} 为两个粒子的距离; q_i 、 q_j 分别为粒子 i,j 所带电荷。

1.3 模拟过程描述

静水压差模拟过程^[20-21]:在收集数据之前,使体系在恒压 1 atm 和温度 300 K 下,进行 2 ns 的能量最小化和平衡模拟(NPT 过程)。过程中,将形成膜的碳原子固定在原来的位置,以免膜移动,膜上修饰基团的原子不固定。体系平衡后,向水层顶部沿 z 轴方向施加恒力 f(单位:kJ/mol/nm),作用于每个水

分子上,来形成膜两侧的压力差 $\Delta P = \eta f/A$ (此处 η 为受 f 力的水分子个数, A 为受力区域内的膜面积)。使体系在恒容恒温 (300 K) 的条件下进行静水压差模拟 (NVT 过程), 每次模拟 5 ns。

平均力势 (PMF) 的计算: 为了考察两种阳离子在进入添加修饰基团的碳纳米管时遇到的能垒, 本文利用 ABF (Adaptive Biasing Forces) 方法生成离子运动的准平衡轨迹^[22], 定量计算离子沿碳纳米管轴运动过程的 PMF^[23], 为了提高计算效率, 将 z 轴分成 5 个窗口计算。

2 模拟的结果与讨论

2.1 未修饰碳纳米管内锂镁离子通量和 PMF

根据我们之前的工作^[14], 如图 2 所示, 镁离子在进入碳纳米管时需要克服的能垒远大于锂离子, 分别为 13.61 和 3.98 kJ/mol, 这主要是因为虽然锂镁离子的半径非常接近, 但在水体中锂离子第一水化层的稳定水合分子数为 4, 而镁离子第一水化层的稳定水合分子数为 6, 这样使得水合离子的半径出现较大的差异, 水合锂离子和镁离子的半径分别为 0.38 和 0.43 nm, 当进入 (10,10) 碳纳米管时, 由于空间位阻效应, 镁离子的水化层会发生较大的变化, 从而使得其 PMF 值高于锂离子。

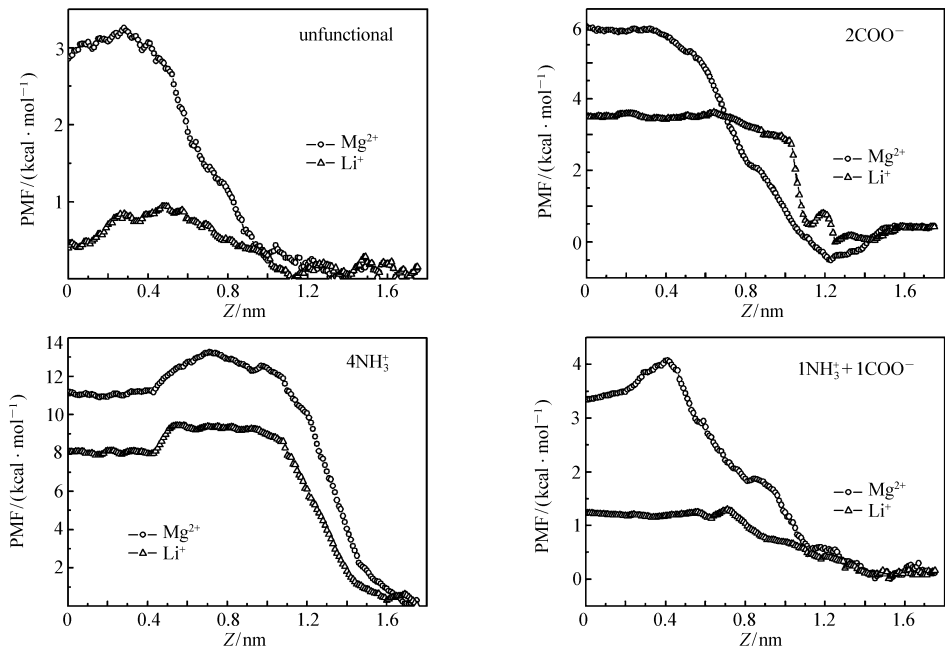


图 2 Li^+ 和 Mg^{2+} 在未修饰和不同修饰 (10,10) 碳纳米管的 PMF 图 (横坐标 Z 为碳纳米管轴线, 起点 0 为碳纳米管中心位置)

Fig.2 The PMF profiles for Li^+ , Mg^{2+} in unfunctionalized and functionalized (10,10) carbon nanotubes (Z represents the axis of CNT, the point 0 is the CNT's center)

研究表明, 当向系统加上 80 MPa 的水压时, Li^+ 和 Mg^{2+} 均可通过 (10,10) 扶手椅型碳纳米管, 通量分别为 0.58/ns 和 0.17/ns。这说明 (10,10) 碳纳米管对锂镁具有一定的分离效果, 但不能将其彻底分开。而通过向碳纳米管的一端加入带电修饰基团, 可以使电中性的碳纳米管表面带电, 从而对不同价态的 Li^+ 和 Mg^{2+} 产生显著不同的静电作用力, 以影响分离效果。

2.2 不同修饰碳纳米管内离子的渗透通量

为衡量修饰基团对离子在碳纳米管内通透性的影响, 在静水压力差 80 MPa 下模拟 5 ns 内 Li^+ 和 Mg^{2+} 通过不同修饰碳纳米管膜的数量, 进而又得到单位时间 (1 ns) 内平均每个修饰碳纳米管和未修饰碳纳米管内通过离子的净通量。模拟中有效压力取决于施加力区域内水分子的数量, 模拟体系的大小和产生的反渗透梯度^[24], 不同修饰情况下, 体系会稍有不同, 但是差别很小^[15]。模拟体系中包含 3 个未修饰和 1 个修饰了的碳纳米管, 离子在未修饰碳纳米管中的通量用来作为内部控制, 表 1 列出了不同模

拟条件下修饰纳米管的离子通量与未修饰管的通量的比值。

表 1 不同修饰碳纳米管内的离子通量
Table 1 Ion conductance of different functionalized carbon nanotubes

Functional group	Conductance per tube per ns				
	Functional	Li ⁺ Unfunctional	Percentage/%	Mg ²⁺ Functional	Unfunctional
2COO ⁻	0.30	0.48	62.5	0.0	0.27
4COO ⁻	0.29	0.47	61.4	0.0	0.19
8COO ⁻	0.00	0.38	0.00	0.0	0.07
2NH ₃ ⁺	0.11	0.66	16.7	0.0	0.07
4NH ₃ ⁺	0.00	0.67	0.00	0.0	0.07
1COO ⁻ , 1NH ₃ ⁺	0.33	0.50	66.0	0.0	0.33

由表 1 可见,无论修饰基团带正电还是负电,均引起了离子通量的下降。添加 2 个或 4 个带负电的 COO—基团对 Li⁺ 通量的影响类似,使通量减小为非修饰条件下 60%,而添加 8 个 COO—基团就可将 Li⁺ 完全截住,说明负电修饰基团对一价 Li⁺ 的吸引束缚作用较弱。相比较添加带正电的 NH₃⁺ 影响更为显著,2 个 NH₃⁺ 基团就可使 Li⁺ 通量降为非修饰条件下的 16.7%,而添加 4 个 NH₃⁺ 就可将 Li⁺ 阻断。而同时添加 1 个 COO⁻ 和 1 个 NH₃⁺ 却出人意料具有最佳的分离效果,修饰碳纳米管内 Li⁺ 通量为 0.33,约为未修饰碳纳米管通量的 66%。二价 Mg²⁺ 由于较大的静电作用力和离子水合半径,在 80 MPa 下通过 (10,10) 未修饰碳纳米管的通量很小,如表 1 所示,在任何一种修饰状况下通量均减小为 0,且在添加 NH₃⁺ 基团和 8 个 COO—基团的情况下,由于带电基团的电场影响,非修饰碳纳米管的通量也大幅减小。

图 3 显示了离子在添加 2 个 COO⁻、4 个 NH₃⁺、1 个 COO⁻ 和 1 个 NH₃⁺ 修饰基团的碳纳米管入口处的情况。修饰基团引起离子的通量下降,首先由于孔内空位被修饰基团本身占据,产生空间位阻效应,这对于添加较多修饰基团的碳纳米管更为明显;更重要的是电荷间的相互作用力,如图 3A,在添加两个带负电 COO⁻ 基团的模拟中,由于 COO⁻ 对阳离子的静电吸引作用, Li⁺ 和 Mg²⁺ 被吸引到修饰端的入口处,二价 Mg²⁺ 在管口的密度更大,减小了孔对离子的有效传输面积,从而使离子通量下降,在添加 4 个带正电的 NH₃⁺ 基团的模拟中(图 3B),相同电荷间的排斥作用使得 Li⁺ 和 Mg²⁺ 远离碳纳米管的入口,使

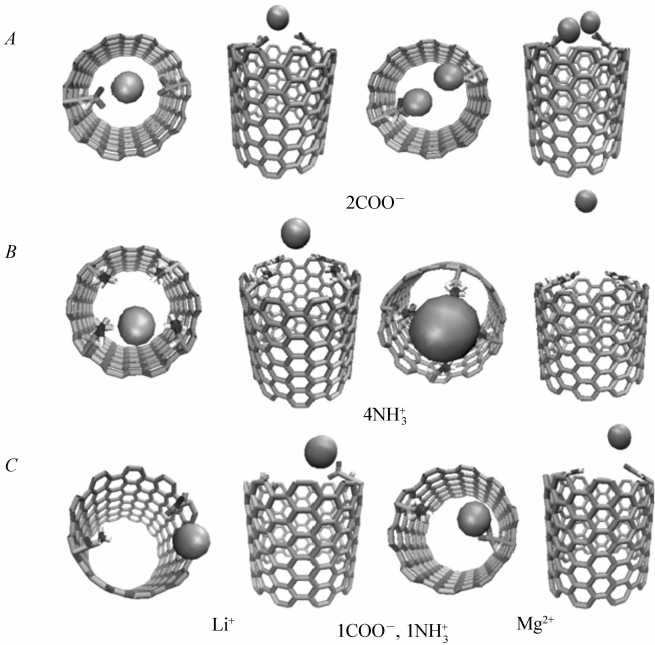


图 3 离子受修饰基团作用示意图
Fig. 3 Flow chart of ions influenced by functional groups

得离子非常难以进入碳纳米管,另外强大的静电作用力还使得临近的非修饰碳纳米管的离子通量急剧下降。在添加 1 个 COO^- 和 1 个 NH_3^+ 修饰基团时(图 3C), Li^+ 和 Mg^{2+} 会被 NH_3^+ 基团排斥,而被 COO^- 基团吸引从而偏向负电基团一边,使得离子的有效传输面积较添加 2 个 COO^- 时要大,从而使得 Li^+ 具有相对最大的通量。

2.3 PMF 计算

为从能量角度探讨修饰基团对碳纳米管分离 Li^+ 和 Mg^{2+} 影响,计算了 Li^+ 和 Mg^{2+} 通过分别添加 2 个 COO^- 、4 个 NH_3^+ 、1 个 COO^- 和 1 个 NH_3^+ 碳纳米管的平均力势,结果如图 2 所示。 Li^+ 通过添加 2 个 COO^- 基团的碳纳米管时遇到的能垒为 14.65 kJ/mol,较通过未修饰碳纳米管的 3.98 kJ/mol 明显增大,导致 Li^+ 通量下降为非修饰碳纳米管的约 60%。 Mg^{2+} 的能垒也由 13.82 kJ/mol 增大到 25.12 kJ/mol,使得 Mg^{2+} 本来就较小的通量变为 0;观察阳离子接近 2 个 COO^- 修饰的碳纳米管入口时,PMF 的数值发生一定下降,产生势阱,其中二价的 Mg^{2+} 尤为明显,如图 3A 所示,带负电的 COO^- 基团与阳离子间的静电吸引力将其困在孔口附近,对其产生束缚作用^[25-26]。

当碳纳米管一端添加 4 个 NH_3^+ 时,与未修饰碳纳米管相比, Li^+ 通过的能垒增大到约 39.36 kJ/mol, Mg^{2+} 的能垒更增大到约 55.27 kJ/mol,且在距碳纳米管的入口较远处 PMF 值即开始增大,到入口处达到最大值。如此高的势垒将 Li^+ 和 Mg^{2+} 完全阻断,离子通量均为零,如图 3B 所示,添加带正电的基团使阳离子被强烈地从孔口排斥开,二价的镁离子更难以接近管口。

当只有 1 个 NH_3^+ 和 1 个 COO^- 添加时出现了将 Li^+ 和 Mg^{2+} 分离的最好结果。由于带电基团对阳离子引力和斥力的共同作用,使阳离子在管口既不会被强烈的排斥而无法接近管口,也不会被吸引而长时间停留,表现在 PMF 曲线上与未修饰碳纳米管的更为接近,如图 3C 所示,对 Li^+ 的能垒约为 5.44 kJ/mol,与未修饰时相比略有上升;而对 Mg^{2+} 的能垒约为 17.17 kJ/mol,由于二价镁离子较强的电荷作用力,比未修饰时的 13.82 kJ/mol 上升较多,从而使 Mg^{2+} 通量降为 0。这同时也说明基团的带电种类和数量对离子的选择渗透过程确实产生影响。

2.4 不同修饰碳纳米管内离子密度分布

为直观观察 Li^+ 和 Mg^{2+} 在修饰碳纳米管体系中的密度变化,在静水压差模拟中,用柱轴向分布函数和径向分布函数表示了离子在管内的分布情况。分布函数表示在径向或轴向某位置处管内离子的局部数密度与该处可容纳离子数密度的比值,结果如图 4 和图 5 所示。图 4 画出了离子在碳纳米管及其附近的径向密度,修饰碳纳米管大致位于 $-0.7 \sim 0.7$ nm 位置。明显看出,入口处(即碳纳米管右侧)离子密度较高,管两端密度的不对称主要由于在静水压作用下,离子向左运动,在碳纳米管入口遇到较大

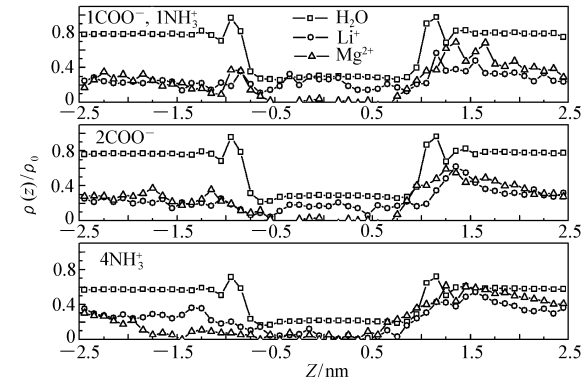


图 4 Li^+ 和 Mg^{2+} 在修饰碳纳米管内离子轴向密度分布图(横坐标 Z 为碳纳米管轴线,起点 0 为碳纳米管中心位置)

Fig. 4 Axial density profile of Li^+ and Mg^{2+} in functionalized carbon nanotubes (Z represents the axis of CNT, the position 0 is the CNTs' center)

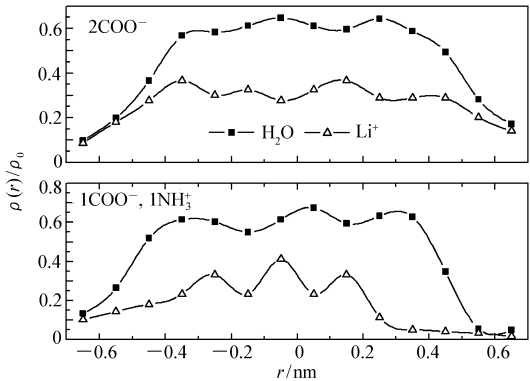


图 5 修饰碳纳米管内离子径向密度分布图(r 为碳纳米管内径,0 处为碳纳米管中心)

Fig.5 Radial density profile in functionalized carbon nanotubes(r represents inner diameter of CNT, position 0 is the CNTs' center)

的能垒,从而产生积聚。观察离子在碳纳米管中的密度,镁离子在3种修饰的碳纳米管中均接近零,有某些少量的数据点说明有离子进入但未通过,锂离子在4个 NH_3^+ 修饰的碳纳米管中接近为零,而在1个 COO^- 和1个 NH_3^+ 修饰的碳纳米管中密度明显要大于2个 COO^- 修饰的碳纳米管,这与我们通过离子渗透通量和PMF计算得到的结果吻合。

图5显示了2个 COO^- 、1个 COO^- 和1个 NH_3^+ 基团修饰的碳纳米管中 Li^+ 和水分子的径向密度分布图,碳纳米管管轴位于 $r=0$,图边界表示修饰管的管壁位置。 Li^+ 和水分子径向密度分布都比较均匀,在添加2个 COO^- 的纳米管中, Li^+ 的密度峰值位置相对于管轴较对称,且主要集中于中轴附近,而添加1个 COO^- 和1个 NH_3^+ 基团的碳纳米管中, Li^+ 的密度分布更倾向于偏向一方。这种分布形式的差异应与修饰基团的添加有关,非对称的1个 COO^- 和1个 NH_3^+ 基团的添加造成 Li^+ 进入碳纳米管时受到偏向一方的静电力,而添加2个 COO^- 的碳纳米管对于 Li^+ 的静电力则是对称的。

3 结 论

通过模拟添加带电修饰基团的碳纳米管,发现修饰基团的添加改变了(10,10)碳纳米管分离 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的性能。带电基团与离子间静电作用力所产生的束缚和排斥作用使两离子在(10,10)碳纳米管内通量发生下降,添加8个 COO^- 以及4个 NH_3^+ 基团均能完全阻挡两离子通过,在添加1个 COO^- 和1个 NH_3^+ 基团的情况下, Li^+ 通量达到最大,在80 MPa水压下, Mg^{2+} 在修饰管中的通量降为0,因此可完全分离 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 。添加基团的电荷性质和数量对分离 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 具有重要的作用。

参 考 文 献

- [1] Kushnir D, Sanden B A. The Time Dimension and Lithium Resource Constraints for Electric Vehicles[J]. *Resour Policy*, 2012, **37**:93-103.
- [2] Ebensperger A, Maxwell P, Moscoso C. The Lithium Industry: Its Recent Evolution and Future Prospects[J]. *Resour Policy*, 2005, **30**(3):218-231.
- [3] Zheng M, Liu X. Hydrochemistry of Salt Lakes of the Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. *Aquat Geochem*, 2009, **15**(1):293-320.
- [4] Hamzaoui A H, M'nif A, Hammi H, et al. Contribution to the Lithium Recovery from Brine[J]. *Desalination*, 2003, **158**(1/3):221-224.
- [5] Wang L, Meng C G, Ma W. Study on Li⁺ Uptake by Lithium Ion-sieve via the pH Technique[J]. *Colloids Surf, A*, 2009, **334**(1/3):34-39.
- [6] Umeno A, Miyai Y, Takagi N, et al. Preparation and Adsorptive Properties of Membrane-type Adsorbents for Lithium Recovery from Seawater[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, **41**(17):4281-4287.
- [7] Tsuchiya S, Nakatani Y, Ibrahim R, et al. Highly Efficient Separation of Lithium Chloride from Seawater[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(18):4936-4937.
- [8] Thomas J A, McGaughey A J H, Kuter-Arnebeck O. Pressure-driven Water Flow through Carbon Nanotubes: Insights from Molecular Dynamics Simulation[J]. *Int J Therm Sci*, 2010, **49**(2):281-289.
- [9] McGinnis R L, McCutcheon J R, Elimelech M. Desalination by Ammonia-Carbon Dioxide Forward Osmosis: Influence of Draw and Feed Solution Concentrations on Process Performance[J]. *J Membr Sci*, 2006, **278**(1/2):114-123.
- [10] Holt J K, Park H G, Wang Y, et al. Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes[J]. *Science*, 2006, **312**:1034-1037.
- [11] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water Conduction Through the Hydrophobic Channel of a Carbon Nanotube[J]. *Nature*, 2001, **414**:188-190.
- [12] Striolo A. The Mechanism of Water Diffusion in Narrow Carbon Nanotubes[J]. *Nano Lett*, 2006, **6**(4):633-639.
- [13] Song C, Corry B. Intrinsic Ion Selectivity of Narrow Hydrophobic Pores[J]. *J Phys Chem*, 2009, **113**(21):7642-7649.
- [14] Yang D F, Liu Q Z, Li H M, et al. Molecular Simulation of Carbon Nanotube Membrane for Li⁺ and Mg²⁺ Separation[J]. *J Membr Sci*, 2013, **444**(1):327-331.
- [15] Corry B. Water and Ion Transport through Functionalised Carbon Nanotubes: Implications for Desalination Technology[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**:751-759.
- [16] Kumar M, Grzelakowski M, Zilles J, et al. Highly Permeable Polymeric Membranes Based on the Incorporation of the Functional Water Channel Protein Aquaporin Z[J]. *PNAS*, 2007, **104**(52):20719-20724.

- [17] Majumder M, Chopra N, Andrews R, *et al.* Effect of Tip Functionalization on Transport through Vertically Oriented Carbon Nanotube Membranes[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**:9062-9070.
- [18] Phillips J C, Braun R, Wang W, *et al.* Scalable Molecular Dynamics with NAMD[J]. *J Comput Chem*, 2005, **26**:1781-1802.
- [19] MacKerell A D, Bashford D, Bellott M, *et al.* All-atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins[J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(18):3586-3616.
- [20] Zhu F, Tajkhorshid E, Schulten K. Pressure-Induced Water Transport in Membrane Channels Studied by Molecular Dynamics [J]. *Biophys J*, 2002, **83**:154-160.
- [21] Zhu F, Tajkhorshid E, Schulten K. Theory and Simulation of Water Permeation in Aquaporin-1 [J]. *Biophys J*, 2004, **86**:50-57.
- [22] Darve E, Rodríguez-Gómez D, Pohorille A. Adaptive Biasing Force Method for Scalar and Vector Free Energy Calculations [J]. *J Chem Phys*, 2008, **128**:144120.
- [23] Hénin J, Fiorin G, Chipot C, *et al.* Exploring Multidimensional Free Energy Landscapes Using Time-Dependent Biases on Collective Variables[J]. *J Chem Theory Comput*, 2010, **6**:35-47.
- [24] Wang M, Wu L G, Mo J X, *et al.* The Preparation and Characterization of Novel Charged Polyacrylonitrile/PES-C Blend Membranes used for Ultrafiltration[J]. *J Membr Sci*, 2006, **274**:200-208.
- [25] Liu H, Sohail M, Jameson C J. Ion Permeation Dynamics in Carbon Nanotubes [J]. *J Chem Phys*, 2006, **125**:084713-084727.
- [26] Wongkoblap A, Do D D, Wang K. Adsorption of Polar and Non-polar Fluids in Carbon Nanotube Bundles: Computer Simulation and Experimental Studies[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, **331**:65-76.

Molecular Dynamics Simulation of Tip Functionalized Carbon Nanotube Membrane for $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ Separation

YANG Dengfeng^{a,b}, LIU Qingzhi^b, LI Hongman^a, GAO Congjie^{a*}

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

^bChemistry and Pharmacy Science College, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract Using molecular dynamics simulations, we studied the transport of Li^+ and Mg^{2+} through membrane formed from armchair type (10,10) carbon nanotubes whose top rims were modified with a range of different charged functional groups including COO^- and NH_3^+ under 80 MPa hydrostatic pressure, and investigated the potential of mean force, conductance and density distributions of ions in the carbon nanotubes. The results show that appropriately modified (10,10) carbon nanotubes can effectively extract Li^+ . The bound and rejection effects produced by electrostatic interaction between charged groups and ions reduce the conductance of ions in the tubes. Mg^{2+} can permeate the functionalized carbon nanotubes and Li^+ are also completely blocked with the addition of 8COO^- and 4NH_3^+ . The maximum conductance of Li^+ are found in carbon nanotubes modified with 1COO^- and 1NH_3^+ functional groups which can most effectively separate Li^+ and Mg^{2+} . Therefore, through addition of specific charged modified groups, the separation performance of large diameter carbon nanotube to Li^+ and Mg^{2+} can be effectively improved. Charge properties and the quantity of modification groups greatly affect the separation effects.

Keywords lithium ion, magnesium ion, carbon nanotube, molecular dynamics simulation

Received 2013-12-06; Revised 2014-03-17; Accepted 2014-05-09

Supported by National Key Basic Research Program of China ("973" Program) (No. 2009CB623402), the National Natural Science Foundation for Young (No. 21306096)

Corresponding author: GAO Congjie, professor; Tel/Fax: 0532-66782481; E-mail: gaojie@ouc.edu.cn; Research interests: synthesis and properties of seawater reverse osmosis membrane