中国科学: 化学 2019 年 第 49 卷 第 1 期: 91 ~ 102
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 环境放射化学专刊

氮、磷、硫共掺杂石墨烯材料对环境中铀酰去除机理的理论模拟研究

柳杨, 赵超锋, 张安睿, 邢金璐, 卫冬丽, 艾玥洁*

华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206
*通讯作者, E-mail: aiyuejie314@126.com

收稿日期: 2018-06-05; 接受日期: 2018-08-07; 网络版发表日期: 2018-12-24
国家重点研发计划(编号: 2017YFA020700)、国家自然科学基金(编号: 21777039)和中央高校基础研究经费(编号: 2017YQ001)资助项目

摘要 随着核能的发展, 放射性废水的处理成为亟待解决的环境问题之一, 是人们广泛关注的焦点. 放射性核素铀具有强化学毒性及放射性, 从放射性废液中去除铀元素在环境保护方面具有重要的意义. 近年来, 石墨烯基材料由于其优良的性能被广泛应用于放射性废水的处理中. 本文从理论角度构建了12种N、P、S掺杂石墨烯模型, 模拟环境中铀酰离子与掺杂石墨烯材料的相互作用, 探讨其相互作用的内在机理. 基于密度泛函理论, 对不同吸附位点(U或铀酰轴向氧原子O_{ax})的24种掺杂石墨烯/铀酰吸附体系进行了几何构型、吸附能、差分电荷密度、振动频率等方面的理论计算和相关分析, 探讨了两者的相互作用机制, 研究发现: (1) 铀酰在N、P、S掺杂石墨烯表面吸附时主要的作用位点为其轴向氧原子(O_{ax}); (2) 同时, 在吸附过程中, 铀酰中的配位水分子发挥很重要的作用; (3) P&S共掺杂石墨烯对铀酰的吸附性能最好, 最大的吸附能为38.40 kcal/mol; (4) 双元素掺杂石墨烯对铀酰的吸附能力明显高于单元素掺杂石墨烯. 本文的研究为新型放射性废水处理材料的设计开拓了新的视野, 提供了一定的理论依据.

关键词 N、P、S元素掺杂石墨烯, 铀酰, 吸附, 密度泛函理论

1 引言

核能作为一种新型能源, 在优化能源结构、减少环境污染、实现经济能源可持续发展方面具有重要的意义. 在核燃料的生产和加工过程中, 放射性核素铀被释放到环境中[1,2]. 铀元素具有强化学毒性及放射性, 可以通过食物链累积进入人体的循环系统, 引起肾衰竭、甲状腺炎等多种疾病, 甚至引发癌症, 导致严重的健康问题[3]. 因此, 如何从放射废液中去除放射性核素铀是目前放射化学和环境化学亟待解决的问题之一.

放射性废水的处理方法主要有吸附法、离子交换法、表面沉淀法和凝固法等[4~11]. 吸附法具有易于操作、高效、经济等优势, 被广泛应用于放射性废水的处置中. 而就多种多样的吸附材料而言, 近年来, 石墨烯基材料由其独特的孔状结构、较大的比表面积、较低的生产成本而备受关注[12~23]. 实验研究表明, 石墨烯基材料及其衍生物, 如氧化石墨烯(GO)、还原氧化

引用格式: Liu Y, Zhao C, Zhang AR, Xing JL, Wei D, Ai Y. Theoretical study on the removal of uranyl by nitrogen, phosphorus and sulfur doped graphene materials. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 91–102, doi: 10.1360/N032018-00129

© 2018 《中国科学》杂志社

石墨烯(rGO)对放射性核素铀具有很强的吸附能力. Zhao等[24]制备了多层氧化石墨烯用于水溶液中铀的吸附, 最大吸附量为97.5 mg/g. Sun等[25]制备了氧化石墨烯(GO), 在pH 4的条件下对铀的最大吸附量为138.89 mg/g. 而Shi等[26]使吸附铀酰的最大吸附量高达299 mg/g. Zhao等[19]制备了4-氨基硫酚官能化氧化石墨烯(GO-SH)复合材料用于环境中铀元素的去除, 其最大吸附量为281.69 mg/g. Chen等[27]利用电泳沉积及热退火处理制备了氧化石墨烯-活性炭毡(GO-ACF)材料, 其对铀酰的最大吸附量为298 mg/g. 众多的实验研究表明, 石墨烯基材料对铀酰具有良好的吸附能力, 吸附效果主要依赖于石墨烯基材料如氧化石墨烯材料表面的含氧官能团. 相比于石墨烯基材料, 含N、P、S元素的吸附材料也被广泛地用于水环境中铀元素的去除. Lin等[28]合成了磷酰脲衍生的金属框架结构(MOFs), 对铀酰的饱和吸附容量达217 mg/g, 其高吸附性能来源于MOFs的孔状结构及P元素与铀酰中氧元素的相互作用. Husnain等[29]制备了膦酸酯接枝磁性介孔炭材料(P-Fe-CMK-3), 用于去除环境中的铀酰离子, 实验的最大吸附量为150 mg/g. 他们的研究表明, P-Fe-CMK-3材料对铀酰的吸附能力主要来源于材料本身含N基团及磷酸官能团对铀污染物的作用. Sun等[30]制备了磺基化氧化石墨烯, 对铀酰的吸附容量在pH 2时达最大值(45.05 mg/g). Manos等[31]制作了层状硫化物离子交换器(KMS-1)用于含铀废水的处理. 研究结果表明, KMS-1对铀酰的高去除率主要来源于硫化物中的S元素与铀酰中O元素的S–O强相互作用. 综上所述, 石墨烯基材料和含N、P、S材料由于它们自身材料的吸附特性, 对放射性核素铀都有良好的选择性吸附效果. 石墨烯基材料如氧化石墨烯基表面的主要吸附位点为含氧官能团, 因此, 从理论上讲, 在石墨烯基材料中引入N、P、S元素, 能有效地增加石墨烯表面的吸附位点, 更有利于其吸附性能的提高. 基于石墨烯基材料及N、P、S元素在铀酰吸附过程中的重要作用, 本课题组制备了N、P、S 3种元素掺杂的石墨烯材料, 用于废水中铀的去除. 实验结果表明, 掺杂石墨烯材料对铀酰具有很强的吸附能力, 在pH 5时, 最大吸附容量为294.16 mg/g. 并且, 铀酰离子在N、P、S掺杂石墨烯表面的吸附依赖于P、S原子与O原子的相互作用.

然而N、P、S掺杂氧化石墨烯材料与铀酰的结合构型及内在机理还不明确, 因此, 有必要在理论计算水平上研究铀酰在N、P、S掺杂石墨烯表面的化学行为. 量子化学和分子动力学计算近年来被广泛应用于环境化学相关的科学问题研究中. 利用理论计算化学方法可以对环境化学领域所关心的体系进行优化结构、预测反应活性、微观特性、计算相互作用能、探讨反应路径以及预测相关的反应机理等. 目前, 一些学者已应用基于密度泛函理论(density functional theory)的量子化学计算来探究表面含N、S官能团的石墨烯与铀酰的结合机制. 例如, Wu等[32]应用密度泛函理论研究了氨基、二甲基甲酰胺功能化氧化石墨烯对铀酰的吸附行为. Sun等[30]从理论水平探究了磺基化氧化石墨烯对铀酰的吸附能力等. 因此, 在这项工作中, 我们应用密度泛函理论, 探究铀酰在N、P、S单元素掺杂、双元素掺杂的石墨烯表面的吸附行为, 通过研究掺杂石墨烯表面的静电势分布, 以及吸附后的结合构型、能量、差分电荷密度、振动频率等分析两者的相互作用机制. 结果表明, 铀酰在N、P、S掺杂石墨烯上的吸附位点主要为其轴向氧原子(O_{ax}), P&S掺杂石墨烯对铀酰的吸附能力最强, 最大吸附能为38.40 kcal/mol. 本文为石墨烯材料在放射性废水处理的应用提供了新的思路及理论基础.

2 计算模型和方法

为了提高计算效率并且保证计算精度, 我们选用了10碳环的石墨烯片段作为石墨烯的计算模型[20,33,34], 考虑了单元素掺杂、双元素掺杂, 同时考虑了双元素掺杂中相对位置对电子结构的影响, 构建的N、P、S掺杂石墨烯框架如图1所示. 当掺杂元素单独处于A位点时, 为单元素掺杂, 用G(X)表示(X=N、P或S); 双元素掺杂于A/B两点、A/C两点、A/D两点时, 分别表示两种元素相对位置为邻位、间位、对位, 以G(X_1X_2-ortho)、G(X_1X_2-meta)、G(X_1X_2-para)表示(X_1=N、P或S; X_2=N、P或S). 因此考虑3种掺杂元素及掺杂元素的相对位置, 我们共优化了12种掺杂石墨烯模型, 优化好的构型如图S1 (网络版补充材料)所示.

对于铀酰离子, 大量的研究结果表明, 铀酰在水溶液中主要以五水配位的形式存在, 所以我们选用其五水配位的离子($[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$)作为铀酰的计算模型[35~40]. 所有的结构弛豫及能量计算都基于密度泛函

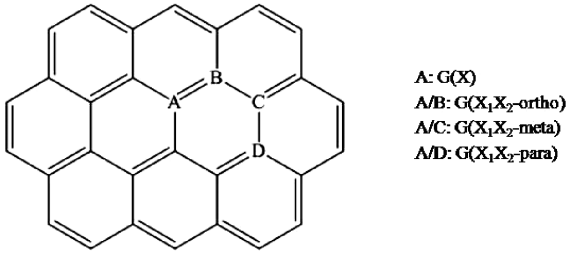


图 1　N、P、S掺杂石墨烯框架

Figure 1　N, P and S doped graphene systems.

理论, 在Gaussian09软件包[41]下进行, 交换相关泛函使用PBE1PBE泛函[42~44]. 驻点优化时, 对于C、H、O、N、S、P等轻原子, 选用cc-pVDZ基组; 对于U原子则选择SDD基组[45,46]. 同时, 在计算过程中, 我们应用CPCM模型[47]来模拟溶剂效应. 并且, 在分析过程中, 使用Multiwfn软件[48]结合VMD[49]画出了掺杂石墨烯的三维分子静电势(ESP)图[50~52]及掺杂石墨烯/铀酰复合体系的差分电荷密度图.

3　结果与讨论

3.1　基底表面静电势分析

空间某点的静电势, 是指从无穷远处移动单位正电荷至该点时所做的功. 分子静电势对于研究分子反应性及分子间的相互作用具有重要的意义. 空间中任意一点r的静电势值常用下式描述[53,54]:

$$V_{\mathrm{tot}}(r)=V_{\mathrm{nuc}}(r)+V_{\mathrm{ele}}(r)=\sum_{\mathrm{A}}\frac{Z_{\mathrm{A}}}{|r-R_{\mathrm{A}}|}-\int\frac{\rho(r')\mathrm{d}r'}{|r-r'|} \quad (1)$$

式中, Z_{A}代表A原子的核电荷数, R_{A}为原子核坐标, $|r-r'|$为r点到空间电荷增量($\rho(r')\mathrm{d}r'$)点r'之间的距离. 如式(1)所示, 分子表面静电势由两部分组成, 即$V_{\mathrm{nuc}}(r)$为原子核与电子之间的相互作用, $V_{\mathrm{ele}}(r)$为电子之间的相互作用, 因此分子表面电势的正负由该点原子核或者电子占主导地位决定. 静电势能够对分子体系做全面的考察, 给出不同区域的电子性质. 负值区域的电子易于给出, 正值区域易得电子, 即负值区域亲核, 而正值区域亲电, 静电势的绝对值越大, 其反应活性越强. 铀酰离子是带两个正电荷的五水络合体系, 因此在这里研究吸附材料的静电势至关重要.

图2为N、P、S元素掺杂后的石墨烯表面的静电势分布, 分子表面为Bader定义的电子密度为0.001 e/Bohr^{3}的范德华表面, 即红色区域静电势值为正, 蓝色区域静电势值为负. 图2(a1~a3)为单元素掺杂的石墨烯材料表面的静电势图. 如图所示, N、P单元素掺杂石墨烯中, 负静电势最大值出现在N、P原子周围, 分别为−5.48和−24.98 kcal/mol, 而在S元素掺杂石墨烯中, S原子周围出现正静电势最大值, 为7.10 kcal/mol. 表明N、P元素掺杂的石墨烯易发生亲电反应, 而S元素掺杂的石墨烯易发生亲核反应.

图2(b1~b3, c1~c3, d1~d3)为双元素掺杂后石墨烯表面的静电势分布. 如图2(b1~b3)所示, 在N&P共掺杂石墨烯中, P原子周围均出现负静电势最大值, 分别为−36.02、−36.03和−25.65 kcal/mol, 说明在N&P共掺杂石墨烯中, P原子为亲电基团主要进攻位点. 图2(c1~c3)为N、S两种元素掺杂后的石墨烯表面的静电势分布, 当N、S元素处于对位及间位时, 在N、S原子中间的区域出现正电势最大值点, 静电势值分别为18.11和12.22 kcal/mol, 说明G(NS-para)、(NS-meta)更易发生亲核反应. 且此两种情况下, 碳环表面呈蓝色, 即碳环上为负电势分布. 而N、S处于邻位时, 由于N–S键的断裂, 使得G(NS-ortho)的电子分布发生极大变化, 碳环表面静电势由蓝色变为白色, S原子周围负电势最大值为−33.60 kcal/mol. 图2(d1~d3)为P、S两种元素掺杂石墨烯表面的静电势图, 当P、S元素处于间位时, P、S原子之间的区域出现正静电势最大值点, 为24.28 kcal/mol, 表明此区域主要为亲核基团的主要进攻方向. 而若P、S处于对位或邻位掺杂, P原子周围出现负电势最大值, 分别为−20.95、−18.34 kcal/mol, S原子周围出现正电势最大值, 分别为13.15和24.28 kcal/mol, 表明在G(PS-para)、G(PS-ortho)中, P原子周围易失电子, 而S原子周围易得电子.

3.2　结合构型与能量

本文共研究了12种掺杂石墨烯材料对铀酰离子的吸附. 与此同时, 通过对铀酰的前期调查发现, 含N、P、S的化合物对铀酰的吸附过程中, 3种元素与铀酰中氧原子的作用发挥了至关重要的作用. 因此, 铀酰与掺杂石墨烯材料结合时可能的结合位点有两种, 一种为U原子, 另一种为$[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$上的轴向氧原子(标记为O_{ax}). 考虑铀酰的不同结合位点, 我们共优化了24种掺杂石墨烯材料与铀酰作用的吸附构型, 如图3~5所示, 具体键长数据见表S1~S3 (网络版补充材料).

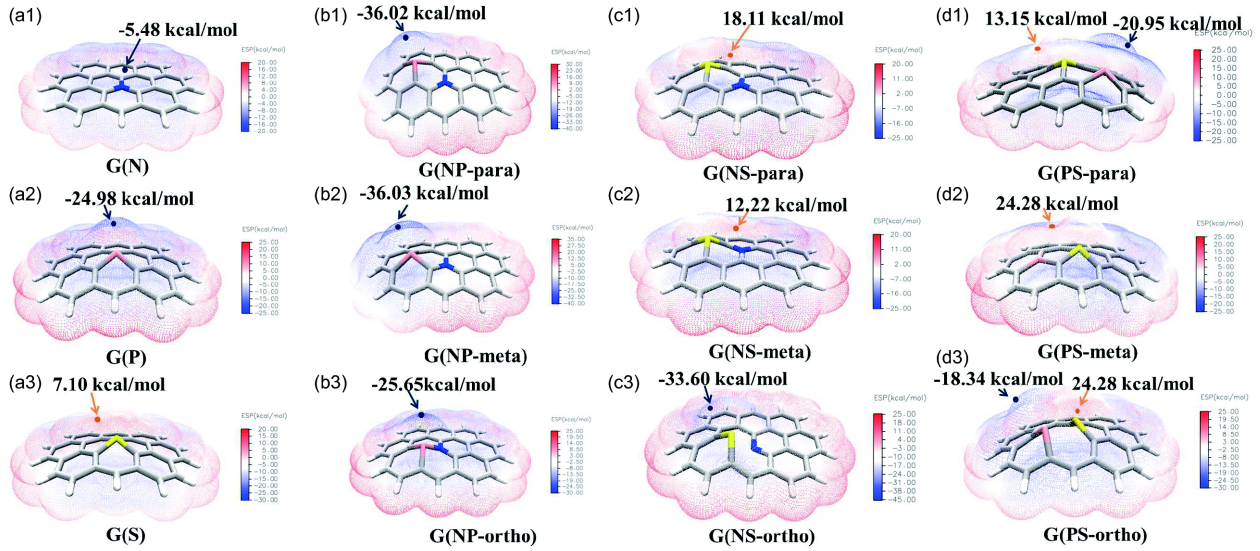


图 2 N、P、S元素掺杂石墨烯表面静电势分布. 银色、白色分别为C、H原子; 蓝色、粉色、黄色分别为N、P、S原子(网络版彩图)

Figure 2 Surface electrostatic potential (ESP) of N, P and S doped graphene materials. Silver and white sticks represent C and H atoms respectively; while blue, pink and yellow sticks are N, P and S atoms, respectively (color online).

除此之外, 吸附能的计算公式为:

$$E_{ad} = E_{(G\text{-}doped)} + E_{(uranyl)} - E_{(G\text{-}doped/uranyl)} \quad (2)$$

式中, $E_{(G\text{-}doped)}$、$E_{(uranyl)}$以及$E_{(G\text{-}doped/uranyl)}$分别代表掺杂石墨烯的能量、铀酰离子的能量, 以及铀酰与掺杂石墨烯结合体系的能量, 吸附能数据见表1.

3.2.1 N、P、S单掺杂石墨烯/铀酰复合物

图3为N、P、S单元素掺杂的石墨烯与铀酰的结合构型, 图3(a1~c1)中铀酰的结合位点为U原子, 用[G(X)···UO_2]表示(X=N、P、S), 图3(a2~c2)中铀酰的结合位点为O_{ax}原子, 用[G(X)···O=U=O]表示(X=N、P、S).

对于N掺杂的石墨烯, 当铀酰与其作用位点为U原子时(表1), 虽然G(N)对铀酰的吸附能为22.16 kcal/mol, 但N原子与U原子的距离为5.177 Å, 因此相互作用较弱. 而当铀酰在N掺杂石墨烯上的吸附位点为其轴向氧原子(O_{ax})时, N原子与O原子的键长仅为2.928 Å, 吸附能也为26.65 kcal/mol, 因此结合实际吸附构型与吸附能, 我们认为铀酰与N掺杂石墨烯上结合时的主要作用位点为其轴向氧原子(O_{ax}).

对于铀酰在P单元素掺杂的石墨烯上的吸附, P原子表面出现负电势最大值为−24.98 kcal/mol, 是亲电基团的攻击位点, 当铀酰的作用位点为U原子时, 如图3(b1)所示, P原子与U原子之间的距离在较短的范围内, 为3.166 Å, 同时P掺杂石墨烯对铀酰离子的吸附能为9.78 kcal/mol, 因此我们认为此种情况下P掺杂石墨烯对铀酰离子有一定的吸附能力. 另外, 尽管在P掺杂石墨烯中, P原子表面静电势为负值, 但当铀酰的结合位点为O_{ax}时, 如图3(b2)所示, 铀酰与G(P)之间形成极强的P–O_{ax}键, P–O_{ax}键的键长为1.707 Å, P–O_{ax}键的形成改变了P掺杂石墨烯原有的电荷分布. 并且, [G(P)···O=U=O]吸附能为19.33 kca/mol, 与[G(P)···UO_2]相比增大了9.55 kcal/mol, 在这种构型下, P掺杂石墨烯对铀酰的吸附能力更强. 因此对于铀酰在P掺杂石墨烯上的吸附位点可能为U原子, 也可能为其轴向氧原子(O_{ax}), 当吸附位点为O_{ax}时, 两者的相互作用更强.

对于铀酰在S掺杂石墨烯表面的吸附, S原子表面静电势为正值. 图3(c1)所示为铀酰的结合位点为U原子时与G(S)的结合构型. S原子与U原子之间的键长为4.521 Å. 而当铀酰的结合位点为O_{ax}时(图3(c2)), 铀酰与S掺杂石墨烯也形成了极强的S–O_{ax}键, 其键长仅为1.529 Å, S–O_{ax}键的形成导致了U=O_{ax}的断裂. 因此, 对于铀酰在S单元素掺杂石墨烯上的吸附, 我们认为其主

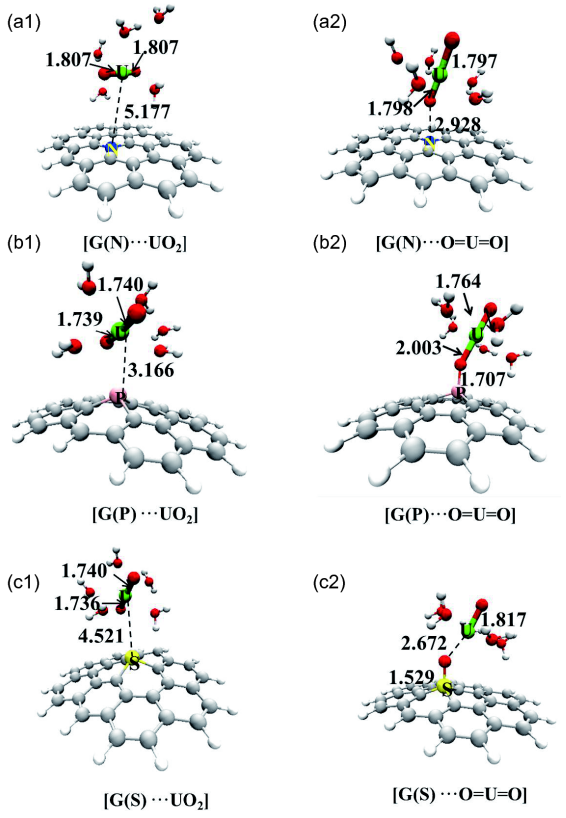


图 3　N、P、S单元素掺杂石墨烯与铀酰离子的结合构型. (a1~c1) 铀酰的结合位点为U原子; (a2~c2) 铀酰的结合位点为O_{ax}原子. 键长的单位为Å (网络版彩图)

Figure 3　The optimized structures of G(X)/uranyl complexes (X=N, P, S). The binding sites of uranyl are U atom (a1–c1) and O_{ax} atom (a2–c2). Bond lengths are in Å (color online).

要作用位点也为轴向氧原子(O_{ax}).

因此, 通过对G(X)/uranyl吸附体系的分析, 我们可以得出结论: 铀酰在N、P、S单元素掺杂石墨烯上的吸附, 其主要结合位点为其轴向氧原子(O_{ax}). 并且当铀酰以O_{ax}为作用位点与P、S单掺杂石墨烯发生相互作用时, 掺杂石墨烯上的P、S原子形成强烈的P–O_{ax}、S–O_{ax}键, 改变碳环和铀酰原本的电荷分布.

3.2.2　N&P共掺杂石墨烯/铀酰复合物

图4(a1~c1, a2~c2)为N&P共掺杂石墨烯对铀酰的吸附构型, 图4(a1~c1)表示的铀酰的吸附位点为U原子. 当N、P相对位置为对位、间位、邻位时, 分别以[G(NP-para)···UO_2]、[G(NP-meta)···UO_2]、[G(NP-ortho)···UO_2]表示. 图4(a2~c2)表示的铀酰的吸附位点为O_{ax}原子. 当N、P相对位置为对位、间位、邻位时, 分别用[G(NP-para)···O=U=O]、[G(NP-meta)···O=U=O]、[G(NP-ortho)···O=U=O]表示.

对于G(NP), 与N原子相比, P原子周围呈较强的负电势, 是亲电基团的主要进攻位点. U原子带两个正电荷, 因此当铀酰的吸附位点为U原子时, N&P共掺杂石墨烯对铀酰吸附起主要作用的原子为P原子, 如图4(a1~c1)所示, 无论N、P的相对位置为对位、间位、邻位, U原子与P原子之间的键长都在较短的范围内, 分别为3.161、3.007、3.047 Å. 它们的吸附能分别为1.49、15.59、4.69 kcal/mol (表1). 当铀酰的作用位

表 1　N、P、S掺杂石墨烯与铀酰结合体系的吸附能

Table 1　The calculated changes of total energies (E_{ad}) during the adsorption process

U吸附位点	$E_{(ad)}$ (kcal/mol)	O吸附位点	$E_{(ad)}$ (kcal/mol)
[G(N)···UO_2]	22.16	[G(N)···O=U=O]	26.65
[G(P)···UO_2]	9.78	[G(P)···O=U=O]	19.33
[G(S)···UO_2]	7.27	[G(S)···O=U=O]	–
[G(NP-para)···UO_2]	1.49	[G(NP-para)···O=U=O]	9.77
[G(NP-meta)···UO_2]	15.59	[G(NP-meta)···O=U=O]	5.63
[G(NP-ortho)···UO_2]	4.69	[G(NP-ortho)···O=U=O]	3.67
[G(NS-para)···UO_2]	25.62	[G(NS-para)···O=U=O]	29.21
[G(NS-meta)···UO_2]	22.02	[G(NS-meta)···O=U=O]	23.74
[G(NS-ortho)···UO_2]	3.02	[G(NS-ortho)···O=U=O]	3.61
[G(PS-para)···UO_2]	17.68	[G(PS-para)···O=U=O]	19.68
[G(PS-meta)···UO_2]	35.97	[G(PS-meta)···O=U=O]	38.40
[G(PS-ortho)···UO_2]	30.57	[G(PS-ortho)···O=U=O]	34.12

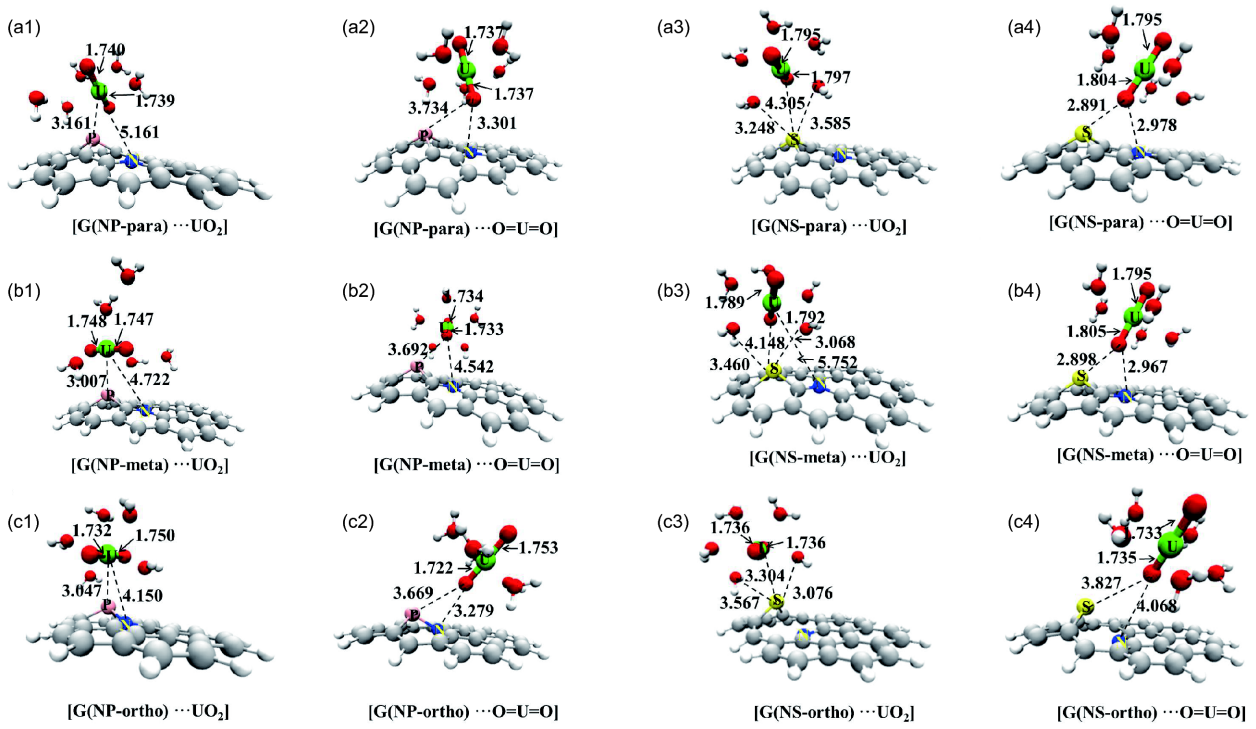


图 4 N&P共掺杂石墨烯及N&S共掺杂石墨烯与铀酰的结合构型. (a1~c1, a3~c3) 铀酰的结合位点为U原子; (a2~c2, a4~c4) 铀酰的结合位点为O_{ax}原子. 键长的单位为Å (网络版彩图)

Figure 4 The optimized structures of G(NP)/uranyl and G(NS)/uranyl complexes. The binding sites of uranyl are U atom (a1–c1, a3–c3) and O_{ax} atom (a2–c2, a4–c4). Bond lengths are in Å (color online).

点为O_{ax}时, 如图4(a2~c2)所示, 其与P原子之间的距离分别为3.734 Å ([G(NP-para)···O=U=O])、3.692 Å ([G(NP-meta)···O=U=O])、3.669 Å ([G(NP-ortho)···O=U=O]), 略长于相应的P–U键长. 其中的N–O_{ax}键长分别为3.301、4.542、3.279 Å. 且当铀酰的作用位点为O_{ax}时, 计算所得的吸附能为9.77、5.63、3.67 kcal/mol, 总体上相比[G(NP)···UO_2]较低. 说明当铀酰的作用位点为O_{ax}时, 与G(NP)的相互作用较弱. 另一方面, 在[$UO_2(H_2O)_5$]$^{2+}$中, U原子与其轴向氧之间的键长(U=O_{ax})为1.732/1.733 Å, 而在[G(NP-para)···UO_2]、[G(NP-meta)···UO_2]、[G(NP-ortho)···UO_2]中, 由于铀酰与N&P共掺杂石墨烯的相互作用, U=O_{ax}之间的键长被不同程度地拉长了, 分别变为1.740/1.739、1.748/1.747、1.750/1.732 Å. 但当铀酰与N&P共掺杂石墨烯的作用位点为O_{ax}时, U=O_{ax}的变化较小, 进一步说明当铀酰的作用位点为U原子时, 与N&P共掺杂石墨烯的相互作用更强.

因此对N&P共掺杂石墨烯/铀酰结构、能量分析结果表明, 与单元素掺杂石墨烯/铀酰复合物不同, 铀酰与N&P共掺杂石墨烯作用时的结合位点主要为U原子, 依赖于U原子与G(NP)表面强负静电势的作用, 当N、P处于间位时对铀酰的吸附性能最强, [G(NP-meta)···UO_2]的吸附能为15.59 kcal/mol.

3.2.3 N&S共掺杂石墨烯/铀酰复合物

N&S共掺杂石墨烯/铀酰复合物的吸附构型如图4(a3~c3, a4~c4)所示. 当N、S处于对位或间位时, N、S原子之间的区域出现正电势最大值, 是亲核基团的进攻方向. 因此, 与N&P共掺杂石墨烯不同, N&S共掺杂石墨烯难以与U原子发生相互作用. 如图4(a3, b3)及表S2中所示, 当铀酰与G(NS-para)、G(NS-meta)的作用位点为U原子时, U与S原子之间的距离分别为4.305、4.148 Å. 距N原子的距离更远, 均大于5 Å, 说明U与N、S原子之间的相互作用较弱. 但如图4中所示, 与UO_2^{2+}配位的水分子上的氧原子(标注为O_w)与S原子发生相互作用, 计算所得的S原子与其最近的O_w之间的距离在[G(NS-para)···UO_2]中为3.248/3.585 Å, 在[G(NS-para)···UO_2]中为3.460/3.068 Å, 且此时

G(NS-para)、G(NS-meta)对铀酰的吸附能也较大,分别为25.62、22.02 kcal/mol (表1). 表明铀酰五水配合物中的水分子对于铀酰离子在N&S共掺杂石墨烯上的吸附起到很重要的作用,

当铀酰与其作用位点为轴向氧原子(O_{ax})时, 如图4(a4, b4)所示, 在[G(NS-para)···O=U=O]中, S–O_{ax}、N–O_{ax}之间的距离分别为2.891、2.978 Å, 在[G(NS-meta)···O=U=O]中, 其键长也较短, 分别为2.898和2.967 Å, 说明此时铀酰与掺杂石墨烯之间具有很强的相互作用. 并且S–O_{ax}、N–O_{ax}的键长小于[G(NS-para)···UO_2]、[G(NS-para)···UO_2]中S–O_w的键长, 表明当铀酰与此两类N&S共掺杂石墨烯相互作用位点为轴向氧原子(O_{ax})时, 两者的相互作用更强. 此结论可以进一步反映在吸附能计算结果及U=O_{ax}的键长上. 例如, [G(NS-para)···O=U=O]与[G(NS-meta)···O=U=O]的吸附能为29.21和23.74 kcal/mol时, U=O_{ax}键的键长分别为1.804/1.795、1.805/1.795 Å. 因此, 通过对G(NS-para)、G(NS-meta)与铀酰的吸附体系的分析可以得出结论: 铀酰与这两类N&S共掺杂石墨烯对铀酰有较强的吸附能力, 并且铀酰与G(NS-para)、G(NS-meta)的主要作用位点为其轴向氧原子(O_{ax}). 与此同时, 与N、S单元素掺杂石墨烯相比, N&S共掺杂石墨烯不仅能与铀酰轴向氧原子发生有效的相互作用, 还能通过与铀酰配位水上的氧原子(O_w)与铀酰进行一定程度的相互作用. 并且, 相比于N&P双元素掺杂石墨烯, 此两类G(NS)对铀酰的吸附性能更强.

当N、S处于间位时, 其表面的静电势分布与前两者不同. 碳环表面的静电势发生变化, 静电势由蓝色变为白色, 负的正电势主要集中在S原子周围. [G(NS-ortho)]对铀酰的吸附性能较弱, [G(NS-ortho)···UO_2]、[G(NS-ortho)···O=U=O]的吸附能分别为3.02、3.61 kcal/mol.

3.2.4　P&S共掺杂石墨烯/铀酰复合物

图5所示为G(PS)/uranyl的吸附构型, 图5(a1~c1)所示结构中铀酰的吸附位点为U原子, 当P、S的相对位置为对位、间位、邻位时, 分别以[G(PS-para)···UO_2]、[G(PS-meta)···UO_2]、[G(PS-ortho)···UO_2]表示. 以[G(PS-para)···O=U=O]、[G(PS-meta)···O=U=O]、[G(PS-ortho)···O=U=O]表示P、S的相对位置分别为对位、间位、邻位, 铀酰的吸附位点为O_{ax}原子时的吸附构型(图5(a2~c2)).

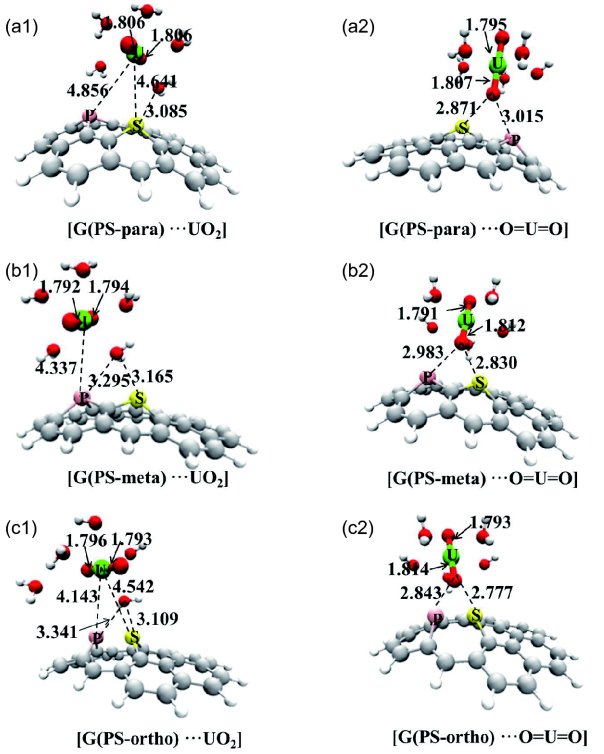


图 5　P&S共掺杂石墨烯与铀酰离子的结合构型. (a1~c1) 铀酰的结合位点为U原子; (a2~c2) 铀酰的结合位点为O_{ax}原子. 键长的单位为Å (网络版彩图)

Figure 5　The optimized structures of G(PS)/uranyl complexes. The binding sites of uranyl are U atom (a1–c1) and O_{ax} atom (a2–c2). Bond lengths are in Å (color online).

如图5(a1~c1)所示, 当铀酰与P&S共掺杂石墨烯的结合位点为U原子时, U原子与P、S原子的距离在[G(PS-para)···UO_2]、[G(PS-meta)···UO_2]、[G(PS-ortho)···UO_2]中均大于4 Å, 表明U原子与P、S原子之间的相互作用较弱. 与N、S共掺杂石墨烯的情况相同, 铀酰在G(PS)上吸附时, 其周围配位水分子发挥了重要的作用. 在[G(PS-para)···UO_2]、[G(PS-meta)···UO_2]、[G(PS-ortho)···UO_2]中, O_w与S原子之间的距离分别为3.085、3.165和3.109 Å, 其与P原子的距离分别为3.757、3.295和3.341 Å. 相应的吸附能分别为17.68、35.97和30.57 kcal/mol, 表明此时P&S共掺杂石墨烯对铀酰的吸附能力.

当铀酰的作用位点为O_{ax}时, 尽管在[G(PS-para)]、[G(PS-ortho)]中, P原子表面周围静电势为负值, 但同P单元素掺杂石墨烯相同, P原子也能与O_{ax}形成较强的

P–O_{ax}键. 此时P&S共掺杂石墨烯通过强烈的P–O_{ax}及S–O_{ax}完成对铀酰的吸附. 如图5(a2~c2)所示, P–O_{ax}、S–O_{ax}在[G(PS-para)···O=U=O]、[G(PS-meta)···O=U=O]、[G(PS-ortho)···O=U=O]的键长分别为3.015/2.871、2.983/2.830、2.843/2.777 Å, 小于相应的[G(PS)···UO_2]结构中的P–O_w、S–O_w键长. 同时, [G(PS-para)···O=U=O]、[G(PS-meta)···O=U=O]、[G(PS-ortho)···O=U=O]的吸附能分别为19.68、38.40、34.12 kcal/mol (表1), 略大于[G(PS-para)···UO_2]、[G(PS-meta)···UO_2]、[G(PS-ortho)···UO_2]的吸附能. 表明G(PS)与铀酰相互作用, 当铀酰的作用位点为O_{ax}时, G(PS)对铀酰的吸附性能更强. 另外, U=O_{ax}键在[G(PS)···O=U=O]中的拉伸程度总体上大于相应[G(PS)···UO_2]结构的拉伸程度, 这也证明了上述观点.

因此, 通过对G(PS)/uranyl优化得到的复合物结构和能量分析可得, 与G(NS)/uranyl复合物相同, 铀酰与P&S共掺杂石墨烯的相互作用位点为其轴向氧原子(O_{ax}). 与G(NP)、G(NS)相比, P&S共掺杂石墨烯对铀酰的吸附性能更强. 总体上, G(NP)、G(NS)对铀酰的吸附能分别约为10、25 kca/mol, 而G(PS)对铀酰的吸附能约为35 kcal/mol. 结合吸附构型, 我们认为双掺杂石墨烯的吸附性能为: G(PS)>G(NS)>G(NP). 另外, 与P、S单元素掺杂石墨烯相比, P&S共掺杂石墨烯也能通过铀酰配位H_2O上的O原子(O_w)加强对铀酰的吸附能力, 结合吸附能计算结果及构型, 我们认为P&S共掺杂石墨烯对铀酰的吸附能力也强于P、S单掺杂石墨烯.

3.3 自然键轨道(NBO)分析及差分电荷密度

为了更深入地探究铀酰在N、P、S掺杂石墨烯表面的吸附行为, 我们对掺杂石墨烯/铀酰复合物进行了自然键轨道(NBO)分析及差分电荷密度分析. 复合物的自然键轨道如图S3~S6所示, 复合结构中, 最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)均为电子流动性很高的π轨道, 有利于电子的转移.

差分电荷密度分析能进一步表明复合物中的电荷转移. 根据上述结果分析, P&S共掺杂具有最强的吸附能力, 因此, 我们将重点关注G(PS)/uranyl吸附体系的电荷转移. 图6为P&S共掺杂石墨烯/铀酰复合物的差分电荷密度图, 其他吸附结构的差分电荷密度图如图S7~S9所示. 黄色和青色的等值面(等值面的值分别为0.004和−0.004 A.U.)代表了电子密度增加和减小的区域.

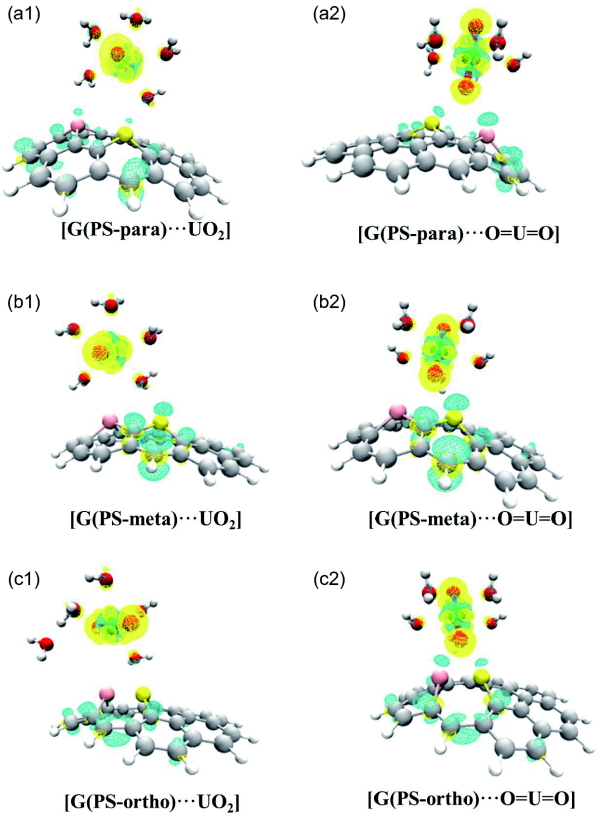


图 6 G(PS)/uranyl复合物的差分电荷密度图. 黄色和青色的等值面(等值面的值分别为0.004和−0.004 A.U.)代表电子密度增加和减小的区域(网络版彩图)

Figure 6 The charge density difference plots of G(PS)/uranyl complexes. The yellow and cyan isosurfaces (+0.004 and −0.004 A.U., respectively) represented the region in which electron density was increased and decreased (color online).

如图6(a1~c1)所示, 当铀酰在G(PS)的吸附位点为U原子时, 石墨烯碳环与铀酰有明显的电荷转移, 电荷从掺杂石墨烯基向铀酰离子转移, 进一步说明了此时铀酰离子与P&S共掺杂石墨烯的相互作用. 当铀酰的结合位点为其轴向氧原子(O_{ax})时, 如图6(a2~c2)所示, 石墨烯碳环与铀酰离子与铀酰离子之间同样也存在明显的电荷转移. 除此以外, 有部分电荷转移存在于P、S原子与O_{ax}之间, 表明在吸附过程中, P–O_{ax}键与S–O_{ax}键的重要作用. 除此以外, 与G(NP)/uranyl差分电荷密度图(图S8)相比, 铀酰与G(PS)之间的电荷转移量明显大于与G(NP)的转移量, 进一步说明与G(NP)相比, G(PS)与铀酰离子的相互作用更强.

3.4　振动频率及红外光谱分析

表2为铀酰与掺杂石墨烯复合体系中U=O_{ax}的对称振动频率(ν_s)与不对称振动频率(ν_{as})值. 在[UO_2-$(H_2O)_5$]$^{2+}$离子中, U=O_{ax}的对称振动频率(ν_s)与不对称振动频率(ν_{as})分别为956.77及1010.73 cm^{-1}.

单掺杂石墨烯/铀酰复合体系中U=O_{ax}键的振动频率见表2. 铀酰与G(N)的作用位点为U原子时, [G(N)···UO_2]中U=O_{ax}的对称振动频率(ν_s)与不对称振动频率(ν_{as})分别为852.90及862.07 cm^{-1}, 相比于铀酰离子红移了105.87及148.66 cm^{-1}. 其红移程度明显小于当铀酰的作用位点为O_{ax}时, 即[G(N)···O=U=O]中U=O_{ax}振动频率的红移程度, 其ν_s红移量为116.7 cm^{-1}, ν_{as}为150.19 cm^{-1}. 同样对于铀酰与P单元素掺杂石墨烯的吸附体系, U=O_{ax}的振动频率在[G(P)···UO_2]的红移程度小于在[G(P)···O=U=O]中的红移程度. 在[G(P)···UO_2]中ν_s与ν_{as}分别红移了43.54及12.46 cm^{-1}, 而在[G(P)···O=U=O]中的红移量分别为46.87及93.15 cm^{-1}. 表明铀酰与单元素掺杂石墨烯作用时, 其主要结合位点为轴向氧原子(O_{ax}).

双掺杂石墨烯中U=O_{ax}键的振动频率见表2. 可以看出, 在各复合体系中, U=O_{ax}键的振动频率均发生了不同程度的红移, 表明掺杂石墨烯与铀酰之间存在一定的相互作用. 在N&P共掺杂石墨烯/铀酰的吸附体系中, 相比于[G(NP)···O=U=O], U=O_{ax}的振动频率在[G(NP)···UO_2]中红移程度较大. 以[G(NP-para)]与铀酰的复合体系为例, 在[G(NP-para)···UO_2]中, U=O_{ax}键的ν_s与ν_{as}分别变为918.56及997.23 cm^{-1}, 而在[G(NP-para)···O=U=O]中, 仅变化为941.08及1000.78 cm^{-1}. 说明铀酰与N&P共掺杂石墨烯相互作用时, 其主要作用位点为U原子. 对于G(NS)/uranyl及G(PS)/uranyl体系, 总体来讲U=O_{ax}在[G(NS)···O=U=O]、[G(PS)···O=U=O]中的振动频率变化明显强于[G(NS)···UO_2]、[G(PS)···UO_2]体系, 说明铀酰与N&S及P&S共掺杂石墨烯作用时, 其主要作用位点为轴向氧原子(O_{ax}), 与上文结论一致. 另外, 在G(PS)/uranyl复合体系中, O=U=O的ν_s与ν_{as}分别为810.26~858.35 cm^{-1}及837.18~868.95 cm^{-1}, 相对于纯铀酰中O=U=O的振动频率分别红移了98.42~146.51及141.78~173.55 cm^{-1}. 其红移程度总体上略大于G(NS)/uranyl体系, 更大程度上大于G(PS)/uranyl体系, 进一步说明了双元素掺杂石墨烯对铀酰的吸附能力为: G(PS)>G(NS)>G(NP). 另外, 理论计算的红外光谱图(图S10~S13), 可以进一步为实验研究提供一定的理论依据.

4　结论

本文运用密度泛函理论(DFT)研究了铀酰离子在N、P、S掺杂石墨烯表面的吸附行为, 通过对基底的表面静电势, 以及对吸附体系构型、吸附能、差分电

表 2　N、P、S掺杂石墨烯与铀酰复合体系中O=U=O的对称振动频率ν_s与非对称振动频率ν_{as}

Table 2　O=U=O symmetrical (ν_s) and anti-symmetrical stretching frequency (ν_{as}) for N, P, S doped graphene/uranyl complexes

U吸附位点	ν_s (cm^{-1})	ν_{as} (cm^{-1})	O吸附位点	ν_s (cm^{-1})	ν_{as} (cm^{-1})
[G(N)···UO_2]	852.90	862.07	[G(N)···O=U=O]	840.07	860.54
[G(P)···UO_2]	913.23	998.27	[G(P)···O=U=O]	909.90	917.58
[G(S)···UO_2]	930.95	998.25	[G(S)···O=U=O]	–	–
[G(NP-para)···UO_2]	918.56	997.23	[G(NP-para)···O=U=O]	941.08	1000.78
[G(NP-meta)···UO_2]	899.60	977.46	[G(NP-meta)···O=U=O]	955.83	1010.98
[G(NP-ortho)···UO_2]	913.09	993.62	[G(NP-ortho)···O=U=O]	924.59	1018.34
[G(NS-para)···UO_2]	841.65	863.57	[G(NS-para)···O=U=O]	835.13	859.47
[G(NS-meta)···UO_2]	851.86	877.42	[G(NS-meta)···O=U=O]	833.14	861.09
[G(NS-ortho)···UO_2]	934.97	997.20	[G(NS-ortho)···O=U=O]	952.03	1005.82
[G(PS-para)···UO_2]	815.19	837.18	[G(PS-para)···O=U=O]	817.95	856.14
[G(PS-meta)···UO_2]	858.35	867.62	[G(PS-meta)···O=U=O]	813.87	866.17
[G(PS-ortho)···UO_2]	834.07	868.95	[G(PS-ortho)···O=U=O]	810.26	860.46

荷密度、振动频率等方面的计算研究和分析, 对铀酰在掺杂石墨烯上的吸附位点以及掺杂石墨烯对铀酰的吸附特性等展开了深入的理论探讨. 研究结果表明: (1) 铀酰与N、P、S单元素掺杂石墨烯作用时, 其主要吸附位点为轴向氧原子(O_{ax}). (2) 当石墨烯为N、P、S的双元素掺杂时, 吸附位点存在两种情况: 当铀酰与G(NP)作用时, 主要吸附位点为U原子; 但铀酰与N&S或者P&S共掺杂石墨烯作用时, 其主要作用位点却为轴向氧原子(O_{ax}). 双元素掺杂石墨烯对铀酰的吸附能力为: P&S共掺杂石墨烯>N&S共掺杂石墨烯>N&P共掺杂石墨烯. (3) 对单元素掺杂石墨烯与双元素掺杂石墨烯综合分析表明, 双掺杂石墨烯较单掺杂而言, 具有更好的吸附能力, 吸附效果最好的是P、S掺杂的石墨烯材料, 最大吸附能为38.40 kcal/mol. 在吸附过程中, P和S原子发挥了至关重要的作用, 它们能与O_{ax}以及O_w原子产生较强的相互作用, 从而将铀酰离子牢牢地吸附在石墨烯基底表面, 这与实验的表征结果一致. 除此以外, 理论计算表明, 与铀酰配位的水分子在铀酰吸附过程中起到辅助吸附的作用. 本文能为环境中放射性元素的去除提供新的思路与理论基础.

补充材料

本文的补充材料见网络版http://chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据，作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

1 Ding C, Cheng W, Sun Y, Wang X. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 165: 86–107
2 Sun Y, Li J, Wang X. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 140: 621–643
3 Anirudhan TS, Radhakrishnan PG. *J Environ Radioact*, 2009, 100: 250–257
4 Tang Y, Reeder RJ. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 2727–2743
5 Bargar JR, Reitmeyer R, Lenhart JJ, Davis JA. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 2737–2749
6 Shao D, Jiang Z, Wang X, Li J, Meng Y. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 860–864
7 Shao DD, Li JX, Wang XK. *Sci China Chem*, 2014, 57: 1449–1458
8 Song WC, Shao DD, Lu SS, Wang XK. *Sci China Chem*, 2014, 57: 1291–1299
9 Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
10 Chen H, Huang S, Zhang Z, Liu Y, Wang X. *Acta Chim Sin*, 2017, 75: 560 (in Chinese) [陈海军, 黄舒怡, 张志宾, 刘云海, 王祥科. 化学学报, 2017, 75: 560–574]
11 Pang H, Wang X, Yao W, Yu S, Wang X. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 58–73 (in Chinese) [庞宏伟, 王祥学, 姚文, 于淑君, 王祥科. 中国科学: 化学, 2018, 48: 58–73]
12 Kong L, Enders A, Rahman TS, Dowben PA. *J Phys-Condens Matter*, 2014, 26: 443001
13 Cui L, Guo X, Wei Q, Wang Y, Gao L, Yan L, Yan T, Du B. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 439: 112–120
14 Singh VK, Elomaa O, Johansson LS, Hannula SP, Koskinen J. *Carbon*, 2014, 79: 227–235
15 Ding C, Cheng W, Sun Y, Wang X. *Dalton Trans*, 2014, 43: 3888–3896
16 Sun Y, Ding C, Cheng W, Wang X. *J Hazard Mater*, 2014, 280: 399–408
17 Lattao C, Cao X, Mao J, Schmidt-Rohr K, Pignatello JJ. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 4790–4798
18 Wang X, Huang S, Zhu L, Tian X, Li S, Tang H. *Carbon*, 2014, 69: 101–112
19 Zhao D, Gao X, Chen S, Xie F, Feng S, Alsaedi A, Hayat T, Chen C. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 524: 129–138
20 Gao Y, Wu J, Ren X, Tan X, Hayat T, Alsaedi A, Cheng C, Chen C. *Environ Sci-Nano*, 2017, 4: 1016–1024
21 Gao Y, Ren X, Wu J, Hayat T, Alsaedi A, Cheng C, Chen C. *Environ Sci-Nano*, 2018, 5: 362–371
22 Li J, Chen C, Zhang R, Wang X. *Sci China Chem*, 2015, 59: 150–158
23 Yang SB, Chen CL, Chen Y, Li JX, Wang DQ, Wang XK, Hu WP. *Chem PlusChem*, 2015, 80: 480–484
24 Zhao G, Wen T, Yang X, Yang S, Liao J, Hu J, Shao D, Wang X. *Dalton Trans*, 2012, 41: 6182–6188
25 Sun Y, Yang S, Chen Y, Ding C, Cheng W, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 4255–4262
26 Li Z, Chen F, Yuan L, Liu Y, Zhao Y, Chai Z, Shi W. *Chem Eng J*, 2012, 210: 539–546

27 Chen S, Hong J, Yang H, Yang J. *J Environ Radioact*, 2013, 126: 253–258
28 Carboni M, Abney CW, Liu S, Lin W. *Chem Sci*, 2013, 4: 2396–2402
29 Husnain SM, Kim HJ, Um W, Chang YY, Chang YS. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 9821–9830
30 Sun Y, Wang X, Ai Y, Yu Z, Huang W, Chen C, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 310: 292–299
31 Manos MJ, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16441–16446
32 Wu QY, Lan JH, Wang CZ, Xiao CL, Zhao YL, Wei YZ, Chai ZF, Shi WQ. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 2149–2158
33 Wang X, Fan Q, Yu S, Chen Z, Ai Y, Sun Y, Hobiny A, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 287: 448–455
34 Ai YJ, Liu Y, Lan WY, Jin JR, Xing JL, Zou YD, Zhao CF, Wang XK. *Chem Eng J*, 2018, 343: 460–466
35 Moskaleva LV, Krüger S, Spörl A, Rösch N. *Inorg Chem*, 2003, 43: 4080–4090
36 Hagberg D, Karlström G, Roos BO, Gagliardi L. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14250–14256
37 Shamov GA, Schreckenbach G. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 10961–10974
38 Real F, Gomes ASP, Visscher L, Vallet V, Eliav E. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 12504–12511
39 Kerisit S, Liu C. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 6421–6432
40 Maerzke KA, Goff GS, Runde WH, Schneider WF, Maginn EJ. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 10852–10868
41 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA. Gaussian09. Wallingford: CT Press, 2009
42 Lan JH, Shi WQ, Yuan LY, Zhao YL, Li J, Chai ZF. *Inorg Chem*, 2011, 50: 9230–9237
43 Wang CZ, Lan JH, Zhao YL, Chai ZF, Wei YZ, Shi WQ. *Inorg Chem*, 2013, 52: 196–203
44 Wang CZ, Shi WQ, Lan JH, Zhao YL, Wei YZ, Chai ZF. *Inorg Chem*, 2013, 52: 10904–10911
45 Balabanov NB, Peterson KA. *J Chem Phys*, 2005, 123: 064107
46 Cossi M, Rega N, Scalmani G, Barone V. *J Comput Chem*, 2003, 24: 669–681
47 Cossi M, Barone V, Robb MA. *J Chem Phys*, 1999, 111: 5295–5302
48 Lu T, Chen F. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580–592
49 Humphrey W, Dalke A, Schulten K. *J Mol Graphics*, 1996, 14: 33–38
50 Fu R, Lu T, Chen FW. *Acta Phys-Chim Sin*, 2014, 30: 628–639 (in Chinese) [付蓉, 卢天, 陈飞武. 物理化学学报, 2014, 30: 628–639]
51 Guo X, Li B, Ren F, Zhao G. *J Atom Mol Phys*, 2016, 33 (in Chinese) [郭小娟, 李斌, 任福德, 赵光明. 原子与分子物理学报, 2016, 33]
52 Shi S. *J Shandong Jianzhu Univ*, 2010, 25 (in Chinese) [时术华. 山东建筑大学学报, 2010, 25]
53 Murray JS, Politzer P. *WIREs Comput Mol Sci*, 2011, 1: 153–163
54 Lipkowitz KB, Cundari TR, Boyd DB. *Reviews in Computational Chemistry*. New York: John Wiley & Sons Press, 1991

Theoretical study on the removal of uranyl by nitrogen, phosphorus and sulfur doped graphene materials

Yang Liu, Chaofeng Zhao, AnRui Zhang, JinLu Xing, Dongli Wei, Yuejie Ai*

School of Environment and Chemical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China
**Corresponding author (email: aiyuejie314@126.com)*

Abstract: With the development of nuclear energy, the treatment of radioactive waste has become one of the most urgent environmental problems. Radionuclide uranium is chemical toxic and radioactive. The removal of uranium from radioactive waste water is of great significance in environmental protection. In recent years, graphene-based materials had been widely used in the treatment of radioactive waste water due to their excellent properties. 12 kinds of N, P and S doped graphene models were constructed from the theoretical perspective to simulate the interaction between the doped graphene materials and uranyl ions in the aqueous environment. Based on the density functional theory (DFT) method, the geometric configuration, adsorption energy, differential charge density and vibration frequency of 24 doped graphene/uranyl complexes with different adsorption sites (U or O_{ax}) were calculated and analyzed. It is found that: (1) the main adsorption site for uranyl ion on the surface of N, P and S doped graphene was the axial oxygen atom (O_{ax}); (2) at the same time, the coordination water molecules of uranyl ion played an important role during the adsorption process; (3) P&S doped graphene displayed the best adsorption capacity towards uranyl and the maximum adsorption energy was 38.40 kcal/mol; (4) the adsorption ability of double element doped graphene materials were obviously higher than that of the single ones. This research provided theoretical basis for broadening the horizon for the design of new radioactive waste water treatment materials.

Keywords: N, P and S doped graphene, uranyl ion, adsorption, DFT

doi: 10.1360/N032018-00129