

金属 Sc 修饰 Ti_2CO_2 吸附气体分子的第一性原理研究*

吴宇阳¹⁾ 李卫^{1)2)†} 任青颖¹⁾ 李金泽²⁾ 许巍¹⁾ 许杰²⁾

1) (南京邮电大学电子与光学工程学院、柔性电子(未来技术)学院, 南京 210023)

2) (南京邮电大学集成电路科学与工程学院, 南京 210023)

(2023 年 9 月 4 日收到; 2023 年 12 月 4 日收到修改稿)

基于第一性原理计算研究了 Ti_2CO_2 和金属 Sc 修饰的 Ti_2CO_2 的几何结构和电子性质, 分析了不同有害气体 (CO , NH_3 , NO , SO_2 , CH_4 , H_2S) 在这两种材料表面的吸附过程, 讨论了金属修饰对 Ti_2CO_2 二维过渡金属碳化物 (MXene) 电子性能和气体吸附性能的影响. 计算结果表明, Sc 原子位于空心位 C 原子上方的结构具有较大的结合能, 但小于固体 Sc 的内聚能实验值 (3.90 eV), Sc 原子可以有效避免成簇. 表面 Sc 金属为气体吸附提供了活性位点. 通过分析不同气体的最佳吸附点位、吸附能等参数, 分析金属 Sc 修饰的 Ti_2CO_2 对这些气体的吸附效果. 其中对 SO_2 的吸附效果更好, 吸附能从 -0.314 eV 提升到 -2.043 eV, 其他气体的吸附效果均有改善. 通过电荷转移、态密度和功函数等参数解释了其吸附能增加的原因. 由于在表面引入了新的原子, 增大了材料的载流子密度和载流子迁移率, 从而提高了材料表面的电荷转移, 为金属 Sc 修饰的 Ti_2CO_2 材料的气敏性能提供理论参考.

关键词: MXene, 第一性原理, 金属修饰, 气体传感器

PACS: 31.15.-p, 31.15.E-, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.73.20231432

1 引言

21 世纪以来, 工业的高速发展产生了很多工业废气, 空气污染已经影响到了人们的正常生活, 治理空气污染已经迫在眉睫. 常见的工业废气有 NH_3 , CO_2 和 SO_2 等气体, 这些都是有毒气体, 会对人体造成损害, 对环境造成污染^[1,2]. 作为污染治理的有效手段, 环境友好型清洁材料的制备及其在大气污染物治理方面的研究日益引起人们的重视. 2004 年以来, 石墨烯因其独特的电学和光学性能而备受关注. 二维材料中的电子仅可在两个维度上自由运动, 具有独特的物理和化学性质. 近年来,

随着对二维材料的不断研究和探索, 二维材料家族逐渐丰富起来, 包括石墨烯、二维过渡金属碳化物 (MXene)、黑磷、过渡金属硫化物等, 并被证明在不同领域有着良好的应用前景, 如光电器件、新能源、冶金工程等方面. 2011 年, Naguib 等^[3] 通过选择性腐蚀的方式, 从一种分层陶瓷材料中去除铝原子得到一种新型的二维材料, 其分子式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n = 1, 2, 3$), 其中 M 是过渡金属元素 (Ti, Cr, V, N 等), X 代表 C 或 N, T_x 代表表面官能团 ($-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{O}$ 等)^[4,5]. 这种材料被称为 MXene, 具有许多独特的性质, 包括高电导率、良好的机械强度和高比表面积, 因此被视为有潜力应用于能源储存和转换、传感器以及透明导电薄膜等领域^[6-12].

* 江苏省高等学校自然科学研究重大项目 (批准号: 20KJA510001)、江苏省“六大人才”高峰高层次人才计划和江苏省高校青蓝工程中青年学术带头人计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liw@njupt.edu.cn

气体分子通常通过表面吸附与二维材料表面发生相互作用, 导致电荷转移, 引起二维材料表面电荷载流子浓度的变化, 从而使二维材料表面的导电性发生变化^[13], 实现多种气体浓度的检测. 理论上, 基于二维 MXene 纳米片的气体传感器比其他二维材料气体传感器 (如石墨烯和黑磷) 具有更高的信噪比^[14]. 在基于 MXene 的传感器中, 气体传感的机制主要依赖于气体分子和 MXene 之间的电荷转移, 从而导致 MXene 的电导率改变. 改变 MXene 材料的表面末端官能团会对会显著影响 MXene 的气敏性能, 这使得 MXene 应用于传感各种气体^[13,15]. Ti_2CO_2 作为一种已经被制备出来的典型 MXene, 其具有相对更容易制备的优点, 拥有较高的比表面积和较强的化学稳定性^[5,16-18], 而且表现出较好的表面性能, 尤其表现在其与金属之间具有较强的相互作用, 并且在传感器领域有很好的表现^[19].

近年来, Ti_2CO_2 广泛应用于 CO_2 吸附^[20] 和 NH_3 吸附^[21] 等领域中. 研究表明, 通过过渡金属修饰可以明显提高二维材料对气体分子的吸附性. Xie 等^[22] 研究了金属 Al 修饰的硅烯材料上的吸附 H_2 , SO_2 和 NH_3 , 发现金属修饰有效地改善了硅烯材料的气敏性能. Zhao 等^[23] 通过密度泛函理论对比研究了 Li, Na, K 修饰 Ti_2C 上的储氢性能. Zhu 等^[24] 研究了金属 Fe 修饰 Ti_2CO_2 上的吸附 CO 行为, 发现可明显改善二维材料对气体分子的吸附性. Hussain 等^[25] 研究发现, 单独的 C_3N_4 对 CO_2 气体的吸附能力一般, 而经过过渡金属原子 (Sc, Ti, V 等) 修饰的 C_3N_4 对 CO_2 的吸附能力则显著增强. 然而目前关于金属修饰 MXene 对气体分子吸附的研究却鲜有报道. Sc 是第 4 周期上与 Ti 相邻的过渡金属, 与 Ti 具有类似的电子结构. 因此, 本文提出将 Ti_2CO_2 作为载体, 选取 Sc 金属修饰表面, 并研究其对 CO, NH_3 , NO 等气体的敏感度, 以期该材料可以成为一种新型的气体传感器材料.

2 计算方法与结构模型

文中所有计算均采用基于第一性原理的密度泛函理论构架下的 CASTEP 软件包^[26], 采用广义梯度近似 GGA 中的 PBE 泛函作为电子和电子相互作用的交换关联函数^[27]. 基于 LBFGS 方法优化晶格参数和坐标位置, 目的是降低体系能量, 得到

稳定的晶体结构. 经过收敛性测试, 平面波基组的动能截断能取 450 eV. 为避免 Ti_2CO_2 与 Ti_2CO_2 之间的相互作用对计算结果产生误差, 本文采用 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞模型, 使用 $3 \times 3 \times 1$ 网格在布里渊区内取样. 为防止层间相互作用, 在 Ti_2CO_2 之间放置了 15 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) 厚的真空层, 以获得近似单层的 Ti_2CO_2 . 为确保结构完整, 能量收敛精度设为 10^{-5} eV/atom , 自洽场 (SCF) 计算收敛阈值为 10^{-6} eV/atom , 应力收敛于 0.03 eV/Å , 位移收敛于 0.05 GPa . 此外, 范德瓦耳斯力的影响采用基于 Grimme 的密度泛函理论-色散 (DFT-D) 方法进行校正.

为了研究 Sc 金属修饰 Ti_2CO_2 的稳定性, 定义形成能 (E_f) 为

$$E_f = E_{\text{Sc}+\text{Ti}_2\text{CO}_2} - E_{\text{Ti}_2\text{CO}_2} - E_{\text{Sc}},$$

其中, $E_{\text{Sc}+\text{Ti}_2\text{CO}_2}$ 为 Sc 金属修饰 Ti_2CO_2 结构的总能量, $E_{\text{Ti}_2\text{CO}_2}$ 为本征 Ti_2CO_2 的能量, E_{Sc} 为 Sc 金属的能量. $E_f < 0$ 说明结构稳定, 且 E_f 越小, 稳定性越强.

气体在 Ti_2CO_2 上的吸附能 (E_{ad}) 定义为

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{Ti}_2\text{CO}_2+\text{gas}} - E_{\text{Sc}+\text{Ti}_2\text{CO}_2} - E_{\text{gas}},$$

式中, $E_{\text{Ti}_2\text{CO}_2+\text{gas}}$ 为整个吸附体系的总能量, E_{gas} 为单个气体分子的能量. 当 $E_{\text{ad}} < 0$ 时, 整个吸附体系属于放热状态, 说明 Sc 金属修饰的 Ti_2CO_2 吸附气体的反应可以自发进行. 由此得出结论, $-E_{\text{ad}}$ 值越大, 吸附的作用越强, 气体与材料间的相互作用越强^[28].

3 结果和讨论

3.1 Ti_2CO_2 和 Sc- Ti_2CO_2 的结构

为了对比 Sc 原子吸附前后 Ti_2CO_2 的特性变化, 本文分别构建了改性前后 Sc- Ti_2CO_2 的几何构型, 并对其进行几何优化. 图 1 为本征 Ti_2CO_2 , Sc 吸附 Ti_2CO_2 优化结构图及能带图.

在 Ti_2CO_2 表面有 3 个常见的吸附位点, 分别是上层 Ti 顶位 (上层 Ti 原子上方)、C 顶位 (C 原子上方) 以及下层 Ti 顶位 (下层 Ti 原子上方). 由于吸附距离过大或过小都会对优化结果产生影响, Sc 原子的初始吸附距离设为 2.5 Å. 经过对比分析发现, 当 Sc 原子位于空心位 C 原子上方 3.474 Å 处时吸附效果最好, 形成能为 -6.91 eV, 说明整个

吸附体系在放热, 并形成了稳定结构. 过渡金属原子在衬底上的平均结合能应大于固体金属的内聚能实验值^[29]. Sc 单原子的内聚能实验值 3.90 eV^[30] 要小于在空心位 C 原子上方位点在载体上的结合能的绝对值, 所以单原子 Sc 位于空心位 C 原子上方位点时不会形成聚集形成团簇.

但如果仅使用单个 Sc 原子作为参考来估计 Sc 修饰 Ti₂CO₂ 形成的放热性, 由于 Sc 原子处于活性状态, 反应通常是放热的, 因此对于稳定性的计算需要进一步验证. 基于此, 在原有的体系中使用多金属修饰的方法, 分别在下层 Ti 顶位、上层 Ti 顶位、C 顶位增加一个 Sc 原子, 如图 2(a)–(c) 所示, 以此来验证 Sc 修饰 Ti₂CO₂ 体系稳定性计算的准确性.

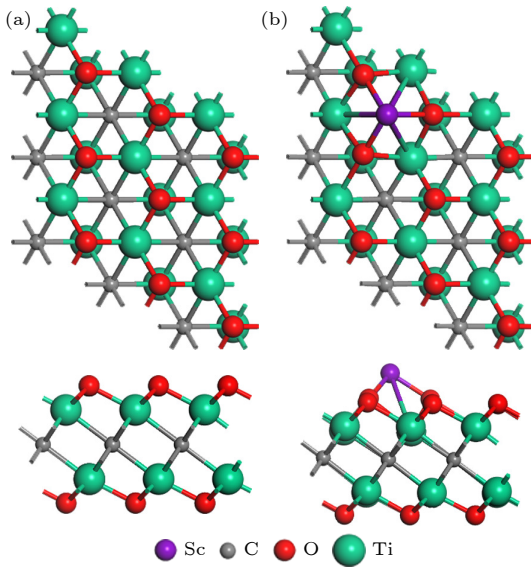


图 1 (a) Ti₂CO₂ 结构图; (b) Sc-Ti₂CO₂ 结构图

Fig. 1. (a) Ti₂CO₂ structure diagram; (b) Sc-Ti₂CO₂ structure diagram.

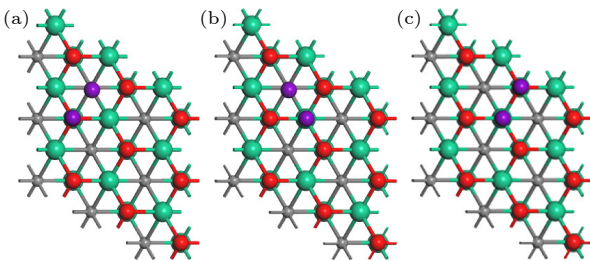


图 2 (a) Sc 原子在 C 顶位和下层 Ti 顶位; (b) Sc 原子在 C 顶位和上层 Ti 顶位; (c) Sc 原子在下层 Ti 顶位和上层 Ti 顶位

Fig. 2. (a) Sc atoms on top of C and lower Ti; (b) Sc atoms on top of C and upper Ti; (c) Sc atoms on top of lower Ti and upper Ti.

优化最后的吸附点位均为 C 顶位, 形成能分别为 -12.01 eV, -12.81 eV, -12.40 eV, 上述 3 种多金属修饰体系的形成能均为负值. 多金属修饰体系的计算结果更加全面地验证了金属 Sc 修饰 Ti₂CO₂ 体系是稳定的. 因此本文将继续使用金属 Sc 修饰 Ti₂CO₂ 体系做研究.

本征 Ti₂CO₂ 优化后 O—Ti 键长为 1.975 Å, Ti—C 键长为 2.181 Å, 晶格常数为 3.036 Å. 通过图 3 能带图可以看出, Ti₂CO₂ 的带隙为 0.327 eV, 呈现半导体性质, 即 Ti₂C 表面吸附 O 原子后 Ti₂C 由金属转变为半导体. 这些数据与文献 [19] 的报道符合.

由于 Sc 原子的 3d 轨道和周围 Ti 原子的杂化作用, Sc-Ti₂CO₂ 相比 Ti₂CO₂ 有更多的能带与费米能级相交, 说明金属 Sc 吸附后的 Ti₂CO₂ 具有更好的导电性能及更强的催化活性, 且使 Ti₂CO₂ 的能带调控具有可行性. 吸附后的 Ti₂CO₂ 的能带曲线变得更加密集, 费米能级上升到导带, 增大电子的浓度, 更多的电子被激发到导带中. 这可能导致材料的导电性质更加明显, 表现出 n 型掺杂的特征. Sc-Ti₂CO₂ 可能表现出更高的电子浓度, 从而增强了对电子丰富气体的吸附能力.

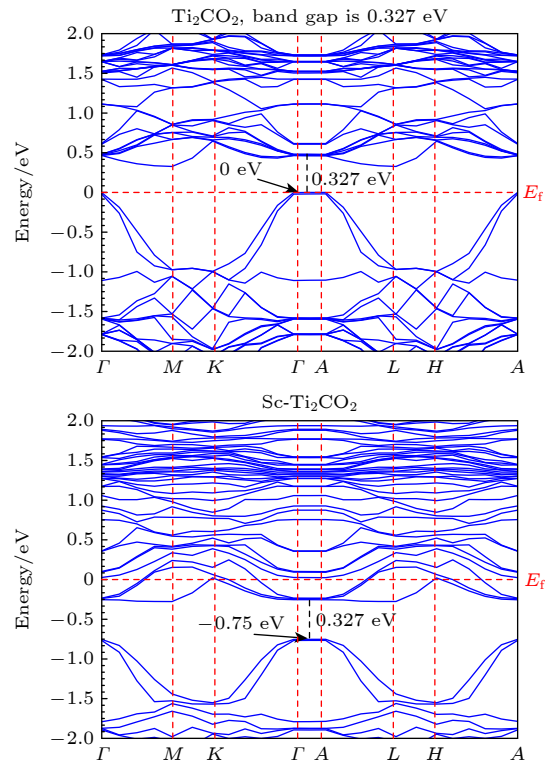


图 3 Ti₂CO₂ 和 Sc-Ti₂CO₂ 能带图

Fig. 3. Ti₂CO₂ and Sc-Ti₂CO₂ energy band map.

为了确定气体分子在 Ti_2CO_2 上的最佳吸附位点, 考虑图 4 中 3 个不同的吸附位点, 分别是上层 Ti 原子顶位 A 点 (上层 Ti 原子上方)、下层 Ti 顶位 B 点 (下层 Ti 原子上方) 以及 C 原子顶位 (C 原子上方), 将气体分子放置在各个吸附位点上, 调整合适的吸附距离, 通过自动优化的方法对吸附体系进行计算.

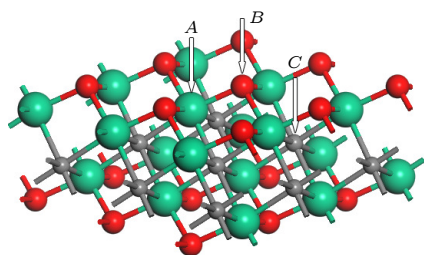


图 4 3 个不同吸附位点

Fig. 4. Three different adsorption sites.

3.2 气体分子吸附特性

3.2.1 吸附结构及吸附能

不同气体分子在 Ti_2CO_2 模型上的最优吸附位点如图 5 所示, NO 与 Ti_2CO_2 的吸附很微弱, 吸附位点为 N 原子在表层 Ti 原子上方 3.128 Å 处, 吸附能为 -0.026 eV. CO 在上层 Ti 顶位吸附效果最好, 距离上层 Ti 原子 3.816 Å, 吸附能为 -0.238 eV, 属于物理吸附. NH_3 在上层 Ti 原子顶位吸附效果最好, 与表面的 Ti 原子距离 2.344 Å, 吸附能为 -0.108 eV, 属于物理吸附. SO_2 在下层 Ti 原子顶位吸附效果最好, SO_2 的 O 原子在材料表面 O 原子上方 2.997 Å 处, 吸附能为 -0.314 eV, 属于物理吸附. CH_4 在上层 Ti 原子顶位吸附效果最好, 距离表面的 Ti 原子 4.359 Å, 吸附能为 -0.291 eV. H_2S 在上层 Ti 原子顶位吸附效果最好, S 原子距离表面 Ti 原子 3.880 Å, 吸附能为 -0.140 eV. 这些结果与文献 [21, 31–34] 报道大致相符.

不同气体分子在 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 模型上的最优吸附位点如图 6 所示. 在 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 吸附 NO 模型上可以看到 NO 与 Sc 原子形成共价键, N—Sc 键长 2.146 Å, O—Sc 键长 2.088 Å, 吸附能为 -1.421 eV, 属于化学吸附. 在吸附 CO 的模型上 CO 的 C 原子向 Sc 原子方向靠近, 并且形成了共价键, 键长为 2.418 Å, 吸附能为 -0.735 eV, 介于物理吸附和化学吸附之间. 在 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 吸附 NH_3 模型上可以看到 NH_3 的 N 原子与 Sc 原子形成共价键, 键长

为 2.310 Å, 吸附能为 -1.385 eV, 属于化学吸附. 在吸附 SO_2 的模型中 S 原子和 O 原子都与 Sc 原子形成共价键, 吸附能为 -2.043 eV, 属于化学吸附, O—Sc 键长 2.165 Å, S—Sc 键长 2.766 Å. CH_4 吸附在 Sc 原子的斜上方, 其 C 原子距离 Sc 原子 2.643 Å, 吸附能为 -0.537 eV, 属于物理吸附. H_2S 吸附在 Sc 原子的上方, 其 S 原子与 Sc 原子形成共价键, S—Sc 键长 2.812 Å, 吸附能为 -0.898 eV, 属于物理吸附和化学吸附之间.

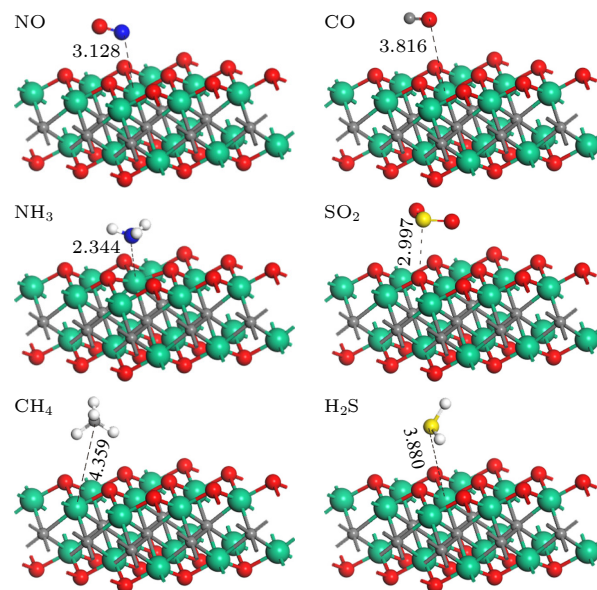


图 5 不同气体在 Ti_2CO_2 上的吸附图

Fig. 5. Adsorption diagram of different gases on Ti_2CO_2 .

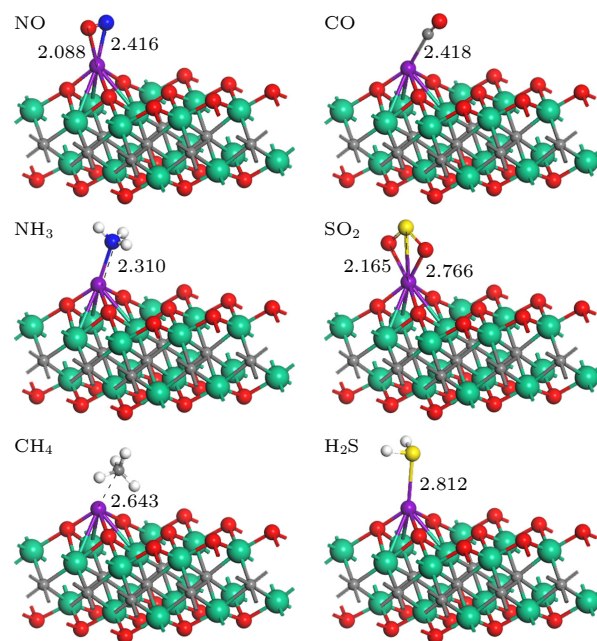


图 6 不同气体在 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 上的吸附图

Fig. 6. Adsorption diagram of different gases on $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$.

由于在实际的环境中存在 O_2 , 金属 Sc 修饰后的 Ti_2CO_2 表现出更高的电子浓度, 从而增强了对电子丰富气体的吸附能力, 氧气是一个常见的电子丰富气体, Sc- Ti_2CO_2 对其是敏感的, 吸附能为 -1.25 eV. 但是由于吸附过后并未对 Sc- Ti_2CO_2 表面的结构产生影响, 且并未产生对 O_2 的解离, 吸附位点如图 7 所示, 其并不会对其他气体的吸附产生影响.

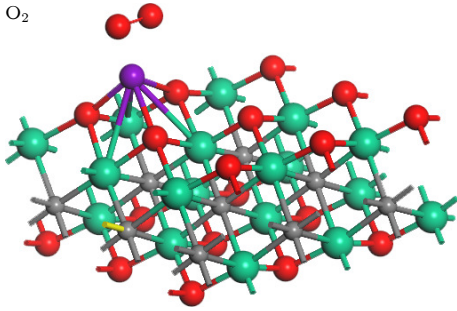


图 7 O_2 在 Sc- Ti_2CO_2 上的吸附图

Fig. 7. Adsorption diagram of O_2 on Sc- Ti_2CO_2 .

从上述数据可看出, 大部分气体对 Ti_2CO_2 是敏感的, 这有利于 Ti_2CO_2 作为气体传感器, 但是考虑到大部分气体对本征的 Ti_2CO_2 的吸附都是弱物理吸附^[21,31-34], 作为气体传感器的话容易脱附, 不利于准确地检测出气体. 在对 Ti_2CO_2 做金属 Sc 修饰后, 吸附效果都得到了明显的增强, 吸附能相比之前都有所增加, 最大的值是 Sc- Ti_2CO_2 吸附 SO_2 气体, 值为 -2.043 eV, 这表明修饰后的材料对 SO_2 最为敏感, 而且对于 -2.043 eV 吸附能并不是特别难进行脱附. 对于活跃的气体分子, 例如 CO 和 O_2 等, Sc- Ti_2CO_2 对其吸附后, 气体并未产生氧化还原和气体的解离, 没有产生催化作用. Sc- Ti_2CO_2 在吸附气体后, 表面的结构也并未有发生明显的改变, 这有利于材料的重复利用. 综上所述, Sc- Ti_2CO_2 有望成为检测 CO, NH_3 , NO, SO_2 , CH_4 和 H_2S 等气体的气敏材料.

3.2.2 电荷转移

电荷转移表示气体分子与衬底相互作用的灵敏度和强度. 为了明确气体与衬底之间的电子转移情况, 本文采用 Hirshfeld 方法计算衬底与吸附物之间的电荷量变化, 进而得到电荷转移量. 一般来说吸附能越强, 转移电荷越多. 表 1 总结了所研究的气体在 Ti_2CO_2 和 Sc- Ti_2CO_2 表面的吸附能以及电荷转移量.

表 1 不同气体与 Ti_2CO_2 和 Sc- Ti_2CO_2 单层间的吸附能和电荷转移

Table 1. Adsorption energy and charge transfer between different gases and Ti_2CO_2 and Sc- Ti_2CO_2 monolayer.

基底材料	吸附气体	E_{ad}/eV	CT(e)
Ti_2CO_2	NO	-0.026	0.12
	CO	-0.238	0.04
	NH_3	-0.108	0.20
	SO_2	-0.314	0.04
	CH_4	-0.291	0.00
	H_2S	-0.140	0.04
Sc- Ti_2CO_2	NO	-1.421	-0.150
	CO	-0.735	-0.130
	NH_3	-1.385	0.310
	SO_2	-2.043	-0.170
	CH_4	-0.537	-0.380
	H_2S	-0.898	0.320

从表 1 可以看到, 本征 Ti_2CO_2 吸附气体的体系转移电荷只有正电荷, 表明气体分子将电子转移到了衬底上, 气体分析失去了电子, 而 Ti_2CO_2 吸附 CH_4 的体系并未发生电荷转移. Sc- Ti_2CO_2 吸附气体的体系电荷转移量都比本征 Ti_2CO_2 吸附气体的体系转移电荷量大, 表明在引入了 Sc 金属后, 使材料对气体更加敏感, 吸附效果更稳定, 从电荷转移的角度证实了上述结论的准确性.

3.2.3 恢复时间

为了保证气体传感器可以重复使用, 在吸附完气体要考虑气体脱附的时间, 即恢复时间. 通过过渡态理论, 可以将恢复时间 τ 和吸附能 E_{ad} 联系起来^[35], 恢复时间定义为

$$\tau = A^{-1}e^{-E_{ad}/(K_bT)},$$

其中, A 是尝试频率 ($A = 10^{12} s^{-1}$), E_{ad} 是吸附能, K_b 是玻尔兹曼常数 ($8.62 \times 10^{-5} eV/K$), T 是温度.

为了保证气体传感器的吸附效果, 这就要求在室温条件下气体分子不能轻易脱附, 并且对于气体分子的脱附来说, 过小或过大的恢复时间都不理想. 图 8 给出了 3 种吸附体系在不同温度下的恢复时间. 当温度上升到 210 K 时, CH_4 在 Sc- Ti_2CO_2 材料上的恢复时间为 7.6 s; 当温度上升到 300 K 时, CO 在 Sc- Ti_2CO_2 材料上的恢复时间为 2.2 s; 当温度上升到 360 K 时, H_2S 在 Sc- Ti_2CO_2 材料上的恢复时间为 3.7 s; 当温度上升到 540 K 时, NH_3

在 Sc-Ti₂CO₂ 材料上的恢复时间为 8.4 s; 当温度上升到 560 K 时, NO 在 Sc-Ti₂CO₂ 材料上的恢复时间为 6.1 s; 当温度上升到 800 K 时, SO₂ 在 Sc-Ti₂CO₂ 材料上的恢复时间为 7.4 s. 说明 Sc-Ti₂CO₂ 材料可以通过控制材料温度的方式来调整气体分子的恢复时间, 这有利于材料的重复利用, 也可以利用温度对控制对不同的气体进行选择性的吸附. 金属 Sc 修饰的 Ti₂CO₂ 有望成为一种优秀的气敏材料用于 CO, NH₃, NO, SO₂, CH₄ 和 H₂S 的检测.

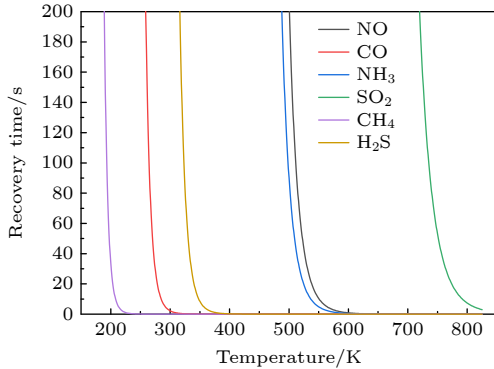


图 8 气体分子在不同温度下的恢复时间

Fig. 8. Recovery time of gas molecules at different temperatures.

3.2.4 态密度分析

总态密度 (TDOS) 和分波态密 (PDOS) 图常用于分析杂质、气体分子以及 MXene 之间的相互作用. 图 9 为 Sc-Ti₂CO₂ 的态密度图, 可以看出 Ti 原子 3d 轨道有助于在费米能级附近形成 Ti₂CO₂ 的 MXene 状态, 而碳原子 2p 轨道在费米能级处的贡献很少. 和大多数 MXene 材料一样, Ti₂CO₂ MXene 的费米能级位于 M 元素 (这里是 Ti 原子) 的 3d 带附近.

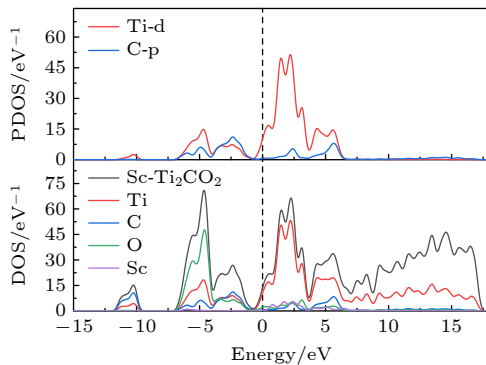


图 9 Sc-Ti₂CO₂ 的态密度和分态密度图

Fig. 9. Plot of state density and fractal density of Sc-Ti₂CO₂.

为了进一步探究底物材料吸附 CO, NH₃, NO, SO₂, CH₄ 和 H₂S 气体分子后电学性质的变化, 图 10 为 Ti₂CO₂ 和 Sc-Ti₂CO₂ 吸附气体时的态密度图. 从图 10 可以看出, 经过金属 Sc 修饰后相比本征的 Ti₂CO₂ 的 TDOS 图变化不大, 在费米能级处由于引进了 Sc 的能级, 所以 Sc-Ti₂CO₂ 在 0—5 eV 之间的峰值高于 Ti₂CO₂. 这说明 Sc 修饰主要影响 Ti₂CO₂ 表面的电子结构, 而不会引起明显的电子重新分布和能带结构的改变. 金属 Sc 修饰可以在 Ti₂CO₂ 表面引入额外的电子态, 扩展材料的能带结构, 这些额外的电子态可以提供更多的吸附位点, 增强吸附气体分子与表面的相互作用. Sc-Ti₂CO₂ 吸附气体的态密度图变化相对较小. 在吸附位点附近能观察到一些局部的能级变化, 整体的态密度图变化不会显著. 如果作为一个气体检测器, 需要要求能长时间地重复运用, 态密度变化小就表明吸附材料表面的结构性质没有发生不可逆的改变, 使得材料二次使用, 提升了其长期稳定运用的能力, 而且变化减小有利于简化材料设计和优化的难度.

从图 10(a), (b) 的 PDOS 图可以看出, CO 的 p 轨道和 NH₃ 的 p 轨道和 s 轨道与 Ti 的 d 轨道和 Sc 的 d 轨道存在不同程度的杂化作用, 加强了 Ti 离子、Sc 离子和 CO, NH₃ 分子间的静电作用, 增强了 Sc-Ti₂CO₂ 对 CO 和 NH₃ 的吸附作用. 从图 10(c) 可以看出, NO 气体吸附后, 相比于 Ti₂CO₂ 吸附体系, Sc-Ti₂CO₂ 吸附体系的导带略微右移, 这是由于在 3 eV 附近 N 原子的 p 轨道, Ti 原子的 d 轨道和 Sc 原子的 d 轨道相互杂化, 使得 Sc-Ti₂CO₂ 对 NO 分子更加敏感, 吸附能增大. 从图 10(d) 可以看出, 吸附 SO₂ 气体后 TDOS 曲线向高能量方向移动, 位于导带的曲线趋于平缓, S 原子的 p 轨道在费米能级附近提供了一个杂质峰, Sc 原子的 d 轨道的峰值相比于其他气体的吸附体系最高, 表明 Sc-Ti₂CO₂ 体系对 SO₂ 选择性更好, 从态密度角度解释了 Sc-Ti₂CO₂ 吸附 SO₂ 的吸附能最大的原因. 如图 10(e) 所示, Ti₂CO₂ 和 Sc-Ti₂CO₂ 吸附 CH₄ 完后, TDOS 图变化不大, 说明这两种吸附体系与 CH₄ 作用相对较弱, 符合物理吸附特征. 如图 10(f) 所示, Sc-Ti₂CO₂ 吸附体系的导带略微左移, 在 0—2.5 eV 处, S 原子的 p 轨道, H 原子的 s 轨道, Ti 原子的 d 轨道和 Sc 原子的 d 轨道相互杂化, 使得 Sc-Ti₂CO₂ 对 H₂S 的吸附效果增强. 综合

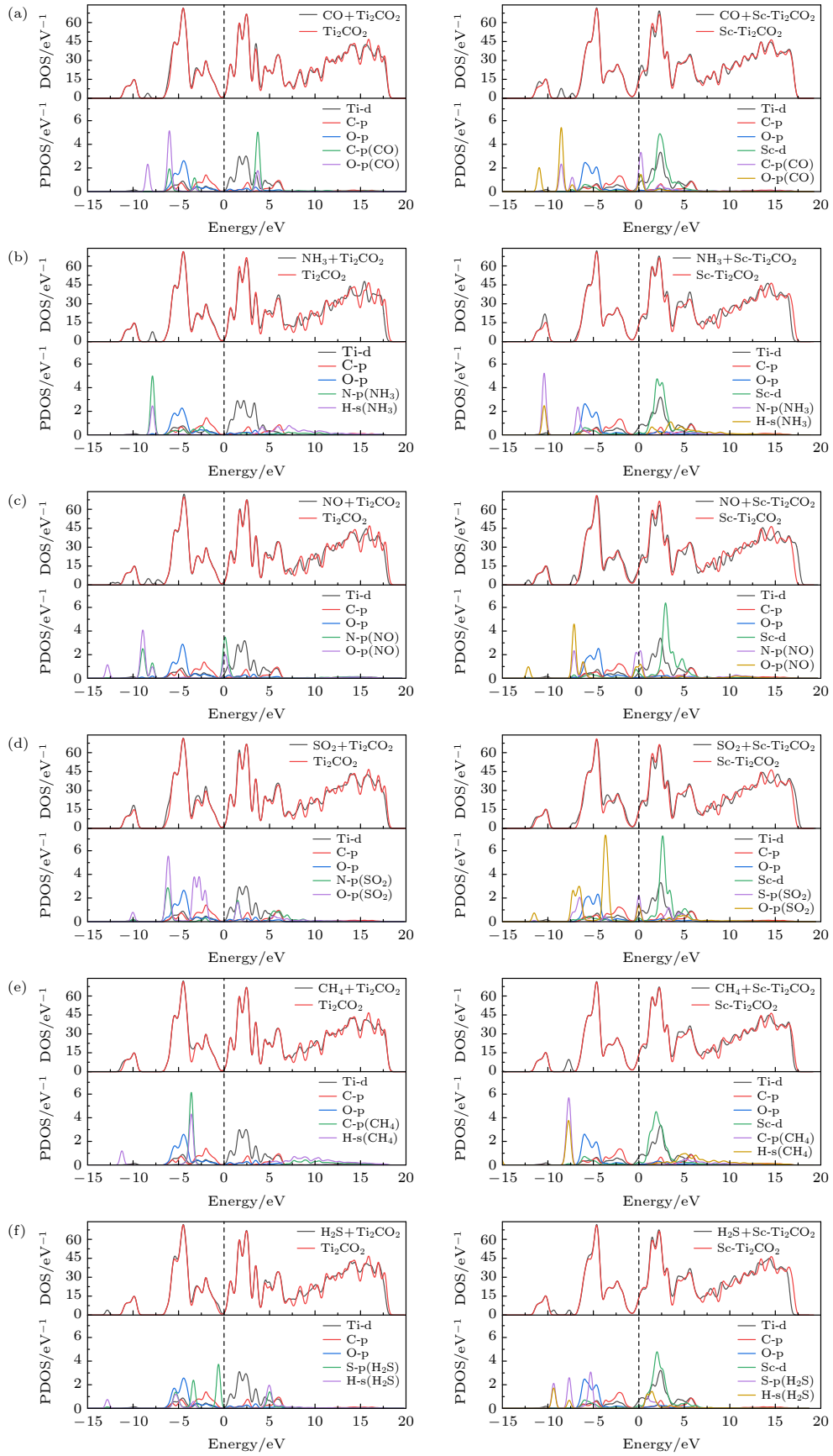


图 10 不同气体吸附在本征 Ti_2CO_2 表面和 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 表面的态密度和分态密度图 (a) CO; (b) NH_3 ; (c) NO; (d) SO_2 ; (e) CH_4 ; (f) H_2S
 Fig. 10. State densities and fractal densities of different gases adsorbed on the surface of intrinsic Ti_2CO_2 and $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$: (a) CO; (b) NH_3 ; (c) NO; (d) SO_2 ; (e) CH_4 ; (f) H_2S .

所述,与本征的 Ti_2CO_2 吸附体系相比 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 吸附体系的态密度在导带处的变化相对更为明显. 表明引入金属 Sc 后与气体分子之间相互作用较强,能够更有效吸附气体分子. 这可以提高 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 材料的吸附能力,有助于从气体中去除污染物或捕获目标分子.

3.2.5 功函数分析

功函数 (work function, WF) 是指电子从材料表面移出到真空所需的最小能量,反映了材料释放电子的能力. 同时气体吸附过程通常会引起材料表面电势的变化,该变化程度可由气体吸附前后体系的功函数变化量来体现,由此反映吸附作用的强弱,功函数的变化可以决定传感器的性能. 另外,功函数还能反映出气体分子和材料表面之间的接触势垒. 基于功函数变化的气体传感器已经被设计出来,包括金属绝缘体半导体 (MIS) 肖特基二极管、金属氧化物半导体 (MOS) 电容器和金属氧化物半导体场效应晶体管 (MOSFET),下文研究了 Ti_2CO_2 和 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 吸附气体功函数的变化. 文中进行了功函数分析,用以评估 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 作为传感材料的应用潜力.

从图 11 可以看出,相比于金属 Sc 修饰前, $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 吸附体系的功函数都有所降低,这与文献 [21] 理论研究一致. 这表明,金属 Sc 原子的修饰提高了 Ti_2CO_2 体系的载流子密度和载流子迁移率,从而降低了 Ti_2CO_2 表面的电子亲和性,使电子更容易从 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 表面移除. 表 1 的电荷转移分析也表明 CO , NO , SO_2 气体在 Ti_2CO_2 吸附体系中失去电子, CH_4 在 Ti_2CO_2 吸附体系中未有电子得失,而在 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 吸附体系中, CO , NO , SO_2

和 CH_4 均得到电子,且电子的转移量比 Ti_2CO_2 吸附体系多,表明金属 Sc 原子的修饰提高了体系的化学反应活性.

4 总结

本文基于第一性原理密度泛函理论的计算方法,研究了金属 Sc 修饰的 Ti_2CO_2 材料对不同气体 (CO , NH_3 , NO , SO_2 , CH_4 , H_2S) 的吸附结构、吸附能、电荷转移、态密度和功函数. 结果表明, $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 相比 Ti_2CO_2 对气体更加敏感. 金属修饰前材料对 CO , SO_2 , CH_4 敏感,只是弱物理吸附. 金属 Sc 修饰后吸附构型对所有气体的吸附都有不同程度的加强. 大部分为化学吸附,只有 CH_4 气体是物理吸附, CO , H_2S 可能同时具有物理吸附和化学吸附两种性质. 从结构上来看 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 的表面的结构在吸附气体后并未有发生明显的改变,这有利于材料的重复利用. 从电荷转移来看所有气体对 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 的电荷转移都有明显的增加,除了 NH_3 , H_2S 是失去的电子更多,其他都从原来的失去电子变成了得到电子. 从功函数看, $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 吸附体系的功函数都有明显的降低,这也证明金属 Sc 原子的修饰提高了 Ti_2CO_2 体系的载流子密度和载流子迁移率,有利于气体和基底材料之间的电荷转移;并且通过恢复时间来分析,预测可以控制温度来实现 $\text{Sc-Ti}_2\text{CO}_2$ 对气体的选择性吸附,有利于在复杂环境下对单独气体的检测. 综上所述,金属 Sc 修饰的 Ti_2CO_2 有望成为一种优秀的气敏材料用于 CO , NH_3 , NO , SO_2 , CH_4 和 H_2S 的检测.

参考文献

- [1] Xu Q, Duan K, Xie H, Zhang Q R, Liang B Q, Peng Z K, Li W 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 157101 (in Chinese) [徐强, 段康, 谢浩, 张秦蓉, 梁本权, 彭祯凯, 李卫 2021 *物理学报* **70** 157101]
- [2] Ding C, Li W, Liu J Y, Wang L L, Cai Y, Pan P F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 213102 (in Chinese) [丁超, 李卫, 刘菊燕, 王琳琳, 蔡云, 潘沛锋 2018 *物理学报* **67** 213102]
- [3] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Heon M, Barsoum M W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4248
- [4] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 1
- [5] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, Gogotsi Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 992
- [6] Verger L, Natu V, Carey M, Barsoum M W 2019 *Trends Chem.* **1** 656
- [7] Alhabeb M, Maleski K, Anasori B, Lelyukh P, Clark L, Sin S, Gogotsi Y 2017 *Chem. Mater.* **29** 7633
- [8] Chen J, Chen K, Tong D Y, Huang Y J, Zhang J W, Xue J

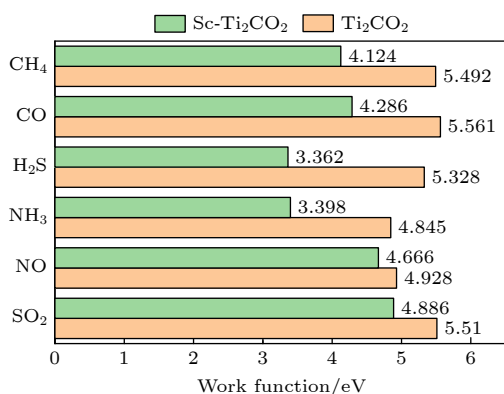


图 11 不同吸附体系的功函数

Fig. 11. Work functions of different adsorption systems.

- M, Chen T 2015 *Chem. Commun.* **51** 314
- [9] Xu B Z, Zhu M S, Zhang W C, Zhen X, Pei Z X, Xue Q, Zhi C Y, Shi P 2016 *Advanced Materials.* **28** 3411
- [10] Li N, Chen X, Ong W J, MacFarlane D R, Zhao X, Cheetham A K, Sun C 2017 *Acs Nano* **11** 10825
- [11] Azofra L M, Li N, MacFarlane D R, Sun C 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2545
- [12] Ren C E, Zhao M Q, Makaryan T, Halim J, Boota M, Kota S, Gogotsi Y 2016 *Chem. Electro. Chem.* **3** 689
- [13] Huang K, Li Z, Lin J, Han G, Huang P 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 5109
- [14] Lee E, ValidMohammadi A, Prorok B C, Yoon Y S, Beidaghi M, Kim D J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 37184
- [15] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, Presser V, Lu J, Hultman L, Barsoum M W 2012 *ACS Nano* **6** 1322
- [16] Tang Q, Zhou Z, Shen P W 2012 *J. Am. Chem. So.* **134** 16909
- [17] Xie Y, Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, Gogotsi Y, Yu X, Kent P R 2014 *J. Am. Chem. So.* **136** 6385
- [18] Zhang Y Q, Zha X H, Luo K, Qiu N X, Zhou Y H, He J, Chai Z F, Huang Z R, Huang Q, Liang Y X, Du S Y 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 6802
- [19] Li X H, Zhang R Z, Cui H L 2020 *ACS Omega* **5** 18403
- [20] Zhang X, Zhang Z H, Li J L, Zhao X D, Wu D H, Zhou Z 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 12899
- [21] Yu X F, Li Y C, Cheng J B, Liu Z B, Li Q Z, Li W Z, Xiao B 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 13707
- [22] Xie H, Li W, Ren Q Y, Zheng J J, Xie Q Y, Wang X F 2023 *Micronanoelectron. Tech.* **60** 549 (in Chinese) [谢浩, 李卫, 任青颖, 郑加金, 解其云, 王祥夫 2023 *微纳电子技术* **60** 549]
- [23] Zhao J, Li W, Feng Y, Li J, Bai G, Xu J 2020 *Appl. Phys. A* **126** 1
- [24] Zhu C, Liang J X, Wang Y G, Li J 2022 *Chin. J. Catal.* **43** 1830
- [25] Hussain T, Vovusha H, Kaewmaraya T, Karton A, Amornkitbamrung V, Ahuja R 2018 *Nanotechnology* **29** 415502
- [26] Segall M D, Lindan P J, Probert M A, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys-Cond. Mat.* **14** 2717
- [27] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [28] Zhou Q X, Wang L, Ju W W, Zhao Z H, Hou J, Yong Y L, Miao H Y 2023 *Phys. Lett. A* **477** 128919
- [29] Sun Q, Wang Q, Jena P, Kawazoe Y 2005 *J. Am. Chem. So.* **127** 14582
- [30] Philipsen P H T, Baerends E J 2006 *Phys. Rev. B* **54** 5326
- [31] Wang Y R, Wang L F, Yuan D Y, Kong Y Y, Ma S H 2019 *J. Atom. Mol. Phys.* **36** 568 (in Chinese) [王怡然, 王丽芳, 袁东玉, 孔月月, 马淑红 2019 *原子与分子物理学报* **36** 568]
- [32] Li X H, Cui H L, Zhang R Z, Li S S 2020 *Vacuum* **179** 109574
- [33] Ali S, Xie Z, Xu H 2021 *Chem. Phys. Chem.* **22** 2352
- [34] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, Ranjbar A, Liang Y, Yunoki S 2015 *Phys. Rev. B* **92** 075411
- [35] Peng S, Cho K, Qi P, Dai H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **387** 271

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti_2CO_2 *

Wu Yu-Yang¹⁾ Li Wei^{1)2)†} Ren Qing-Ying¹⁾
Li Jin-Ze²⁾ Xu Wei¹⁾ Xu Jie²⁾

1) (*College of Electronic and Optical Engineering & College of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

2) (*School of Integrated Circuit Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

(Received 4 September 2023; revised manuscript received 4 December 2023)

Abstract

MXene materials have received increasing attention due to their unique properties and potential applications. Ti_2CO_2 , as a typical MXene material that has been prepared, has been widely studied. The adsorption characteristics of two-dimensional materials for gas molecules can be significantly improved through transition metal modification. However, there are few studies on the use of transition metals to modify Ti_2CO_2 . In this work, the adsorption processes of different harmful gases (CO , NH_3 , NO , SO_2 , CH_4 , H_2S) on the surfaces of these two materials, i.e. Ti_2CO_2 and metal Sc modified Ti_2CO_2 , are studied and analyzed based on first-principles density functional theory and generalized gradient method. The geometric optimization calculation of the metal-modified adsorption harmful gas structure is carried out, and the kinetic energy cutoff energy of the plane wave basis set is taken as 450 eV. The calculation results show that the structure in which Sc atoms are located above the C atoms in the hollow position has a large binding energy, but it is smaller than the experimental value of the cohesive energy of solid Sc (3.90 eV). Sc atoms can effectively avoid clustering. Surface Sc metal provides active sites for gas adsorption. By analyzing the optimal adsorption points, adsorption energy and other parameters of different gases, the adsorption effects of metal Sc-modified Ti_2CO_2 on these gases are analyzed. Among them, the adsorption effect of SO_2 is better, the adsorption energy is increased from -0.314 eV to -2.043 eV, and the adsorption effects of other gases are improved. Due to the introduction of new atoms on the surface of Ti_2CO_2 , the carrier density and carrier mobility of the material are increased, thereby improving the charge transfer on the surface of the material, which is beneficial to its sensitivity to gas molecules. The results of density of states and work function further verify that the carrier density and carrier mobility of Sc- Ti_2CO_2 are increased, which is beneficial to gas adsorption. It is expected that the metal Sc-modified Ti_2CO_2 becomes an excellent gas-sensing material for the detection of CO , NH_3 , NO , SO_2 , CH_4 and H_2S , and the present work can provide a reference for theoretically studying the gas-sensing performance of metal Sc-modified Ti_2CO_2 materials.

Keywords: MXene, first-principles, metal modification, gas sensors

PACS: 31.15.-p, 31.15.E-, 31.15.es

DOI: [10.7498/aps.73.20231432](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432)

* Project supported by the Major Project of Natural Science Research in Universities of Jiangsu Province, China (Grant No. 20KJA510001), the "Six Talents" High-level Talent Program of Jiangsu Province, and the Young and Middle-aged Academic Leader Program of Jiangsu University Blue Project, China.

† Corresponding author. E-mail: liw@njupt.edu.cn

金属Sc修饰Ti₂CO₂吸附气体分子的第一性原理研究

吴宇阳 李卫 任青颖 李金泽 许巍 许杰

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti₂CO₂

Wu Yu-Yang Li Wei Ren Qing-Ying Li Jin-Ze Xu Wei Xu Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 073101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231432

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于第一性原理的二维材料黑磷砷气体传感器的机理研究

First-principle study on gas sensor mechanism of black-AsP monolayer

物理学报. 2021, 70(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201952>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

二维材料WTe₂用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two-dimensional WTe₂-based gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642>

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K₂Ti₆O₁₃)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

单原子Pt吸附于不同原子暴露终端BiOBr{001}面的第一性原理研究

First-principles study of single-atom Pt adsorption on BiOBr{001} surface with different atomic exposure terminations

物理学报. 2021, 70(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201572>

BaF₂高压相变行为的第一性原理研究

First-principles study of phase transition of BaF₂ under high pressure

物理学报. 2022, 71(1): 017102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211163>