

## Density Functional Theory Study of MXene with Oxygen Functional Group (M-Ti, Y) for CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS Gas Sensors\*

DONG Huaqing, ZHUO Han, DENG Shengwei, YAO Zihao, FENG Feng\*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310014, China)

**Abstract:** Two-dimensional materials have great potential as toxic gas sensors due to their high specific surface area. By using first-principles calculation based on density functional theory, the adsorption properties of MXenes series of two-dimensional materials covered by oxygen functional groups for CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and COS are investigated. The calculation results show that there is chemical adsorption between CO<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, and the values of charge transfer are 0.30 e and 0.31 e respectively. There is chemical adsorption between COS and Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, and the values of charge transfer are 0.16 e and 0.18 e respectively, and the current changes caused by these adsorption and charge transfer are clearly detected in the calculation. In addition, by analyzing the charge localization density map and the density of state map, it can be found that among the same metal-based MXene materials covered by oxygen functional groups, the high conductive MXene material is more suitable for gas sensors.

**Key words:** gas sensor; density functional theory; two-dimensional material; MXene

EEACC: 7230L

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2025.06.004

## 含氧官能团 MXene (M-Ti, Y) 材料用于 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS 气体传感器的密度泛函理论研究\*

董华青, 卓涵, 邓声威, 姚子豪, 丰枫\*

(浙江工业大学化工学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 二维材料因其高比表面积而具有作为有毒气体传感器的巨大潜力。采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了被氧官能团覆盖的 MXenes 系列二维材料对 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 和 COS 的吸附性能。计算结果显示, CO<sub>2</sub> 与 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 之间存在化学吸附, 电荷转移的分别为 0.30 e 和 0.31 e。COS 与 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 之间存在化学吸附, 电荷转移的分别为 0.16 e 和 0.18 e, 计算中明显检测到这些吸附和电荷转移引起的电流变化。此外, 通过分析电荷局域密度图和态密度图可以发现在被氧官能团覆盖的相同金属基 MXene 材料中, 导电性强的 MXene 材料更适合做气体传感器。

**关键词:** 气体传感器; 密度泛函理论; 二维材料; MXene

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2025)06-0977-06

### 1 背景介绍

由于纳米结构材料具有较大的表面积、丰富的表面活性位点和较高的表面活性, 因此被认为是气敏应用的理想材料<sup>[1]</sup>。它们主要用于监测空气质量、环境状况和人体呼吸。通常情况下, 大气污染物包括二氧化氮(NO<sub>2</sub>)、一氧化二氮(NO)、氨(NH<sub>3</sub>)、硫化氢(H<sub>2</sub>S)、二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)和挥发性有机化合物(VOCs)等。而在工业生产中, 除了上述常见的污染物外, 还产生一些特定污染气体, 例如羰基硫(COS)是工业生产中

的副产物, 对工业生产、生态环境以及人体健康具有很大危害<sup>[2]</sup>。当这些污染物超过了建议的暴露上限时, 会对环境和人类健康产生负面影响。因此, 开发能够同时检测不同气体的高效气体传感器是十分必要的, 这类传感器应具有高灵敏度、选择性、体积小、成本低、功耗低(<10 mW)等特点<sup>[3]</sup>。

固态传感器如金属氧化物半导体(MOSs)<sup>[4]</sup>, 金属硫化物半导体<sup>[5]</sup>和碳基纳米材料(CNMs)<sup>[6]</sup>被广泛用于气体检测研究。自1962年, Taguchi 申请首个氧化物基气体传感器专利后, 该类传感器发展十分迅速。但金属氧化物半导体设备的工作温度通

**项目来源:** 浙江省高校实验室工作研究项目(ZB202202); 国家自然科学基金(U22B20138); 中国高等教育科学研究规划课题(22SY0223)

收稿日期: 2023-07-23

修改日期: 2023-09-19

常较高(100 °C ~ 300 °C),高功耗限制其进一步应用<sup>[7]</sup>。而金属硫化物基传感器可在室温下工作,具有较低的功耗,使其优于金属氧化物半导体基传感器<sup>[8]</sup>。并且金属硫化物其带隙较大且可调,这使得此类材料适用于晶体管应用,表现出独特的传感行为<sup>[9]</sup>。如 MoS<sub>2</sub> 气体传感器对于 NO<sub>2</sub> 气体的检测下限能达到 20×10<sup>-9</sup><sup>[10]</sup>。石墨烯及其衍生物和碳纳米管(CNTs)具有介孔性质、大比表面积和增强电子输运等特性,也被广泛研究用作化学气体传感器的可能性<sup>[11]</sup>。研究发现还原氧化石墨烯(rGO)可以检测 NH<sub>3</sub> 和 NO<sub>x</sub><sup>[12]</sup>,表面经过功能修饰的还原氧化石墨烯如(rGO/ZnO, rGO/Pt, rGO/Ni)可以检测 VOCs (如丙酮、苯酚和硝基苯)<sup>[13]</sup>。

在传感器领域,传统技术逐渐达到传感器性能极限,寻找取代碳基纳米材料和金属合金等传统传感器材料的材料愈发重要。近年来具有类石墨烯结构的 MXenes 新材料体系受到人们的广泛关注。MXenes 是一种基于过渡金属碳化物和氮化物的新兴二维导电材料。这种新型材料具有优异的电、力学和生物性能,包括其高导电性、水分散性、大比表面积、抗菌活性、高效电磁干扰屏蔽和高能量容量<sup>[14-16]</sup>。同时, MXenes 存在表面官能团,具有丰富的表面化学性质和优秀的光学、机械、电子和热性能<sup>[17]</sup>,这些活性位点对各种外部刺激有高度响应。MXenes 还具有良好的水分散性,便于其加工和应用<sup>[16]</sup>。因此, MXenes 是一种极有前途的传感器替代材料,能够实现高灵敏度、低检测极限和被分析物的最低可检测量。

二维 MXenes 材料在制备过程中通常需要采用 HF 酸进行蚀刻,过程中该材料会与 -F、-OH 或 -O 等多种官能团结合<sup>[14,18]</sup>。研究表明当 MXene 表面被 O 覆盖时 MXene-O 表现出半导体性质, MXene、MXene-F<sub>2</sub> 和 MXene(OH)<sub>2</sub> 表现出金属性质<sup>[19]</sup>。因此,从其半导体性质来看,被 O 官能团覆盖的 MXene 可能比其他官能团覆盖的 MXene 具有更大的潜在应用价值<sup>[20]</sup>。

气体分子在纳米材料表面进行物理或化学吸附。吸附能越高,表明气体分子与金属分子间的吸附相互作用越强<sup>[21]</sup>。通过密度泛函理论(DFT)来计算气体原子在化学键合过程中的行为和材料中电子的运动,从而在原子尺度上理解系统的行为,已成为评价二维纳米材料传感性能的一种有效方法<sup>[22]</sup>。一般研究中使用 DFT 计算主要参数如气体和 MXenes 材料表面的吸附能( $E_{ad}$ )、电荷转移(DQ)、气体的带隙( $E_g$ )、电荷密度差(CDD)、电子局域化

函数(ELF)和态密度(DOS)来评估材料的传感性能、气体分子和金属系统的动力学<sup>[23-26]</sup>。比如在 Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 上进行氨吸附,计算出 -0.37 eV 的高吸附能,可以归因于 N-Ti 键形成导致的 0.174e 的电荷转移<sup>[25]</sup>。Sc<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 相较于其他含氧官能团 MXene 对于 SO<sub>2</sub> 具有较强的吸附能和明显的电荷转移能力<sup>[26]</sup>。基于之前对不同表面官能团类型的 MXenes 气体传感器的研究,我们认为通过筛选含氧官能团 MXenes 对 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS 这三种气体的吸附以及相关参数,来寻找 MXenes 中具有作为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS 气体传感器的潜力材料。

## 2 计算方法

密度泛函理论下的第一原理计算是使用 Vienna ab-initio 模拟包(VASP)完成的<sup>[27]</sup>。采用了 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)方法来描述电子交互相关作用,交换能和相关能用广义梯度近似(GGA)来描述<sup>[28]</sup>。用投影缀加平面波方法(PAW)方法表征了核电子对价电子密度的影响<sup>[29]</sup>。设置平面波基组的截止能量为 400 eV,采用共轭梯度法进行弛豫计算,力容差为 0.01 eV/Å,每个原子的能量容差为 1×10<sup>-5</sup> eV。布里渊区用 Monkhorst-Pack 网表示<sup>[30]</sup>, K 点设置为 3×3×1,对应的超晶胞为 3×3×1 个单元胞。为了消除非物理周期性偶极相互作用,在 Z 轴上插入了一个 15 Å 的真空空间。分别计算了气体分子在材料表面的桥式、线式吸附,并且后续计算中,都选取了能量最低最稳定的构型。

根据式(1)计算了气体分子在含氧官能团 MXene 上的吸附能( $E_{ad}$ ):

$$E_{ad} = E_{gas*} - E_{gas} - E_{support} \quad (1)$$

式中: $E_{gas*}$ 为吸附物在载体上结合的总能量, $E_{gas}$ 为气体在气相中的总能量, $E_{support}$ 为 MXene 表面覆盖 O 官能团的总能量。

## 3 结果与讨论

气体传感器作用的本质是材料对不同气体的吸附能差异,通过吸附强弱来达到甄别气体种类的目的。因此,我们以 MXene 作为研究体系,先考虑了所有表面 O 官能团覆盖的 MXene 对 CO<sub>2</sub>、COS、H<sub>2</sub>S 的吸附能,如表 1 所示。发现 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 对 CO<sub>2</sub> 有化学吸附作用, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 对 COS 有化学吸附作用,以及所有筛选材料对 H<sub>2</sub>S 均没有吸附作用。Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 和 V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 这五种材料对 CO<sub>2</sub>、COS 和 H<sub>2</sub>S 具有不同吸附能力,有作为这类气体传感器的可能。

表 1 所有表面 O 官能团覆盖的 MXene 对 CO<sub>2</sub>、COS、H<sub>2</sub>S 的吸附能 单位:eV

support	gas			support	gas		
	CO <sub>2</sub>	COS	H <sub>2</sub> S		CO <sub>2</sub>	COS	H <sub>2</sub> S
Cr <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	0.013	0.146	-0.180	Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0.019	0.911	-0.066
Hf <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	0.008	-0.006	-0.026	V <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.078	-0.007	-0.036
Mo <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	0.013	-0.012	-0.129	W <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.011	-0.005	-0.047
Nb <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	-0.037	-0.006	-0.027	Y <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.140	-0.030	-0.138
Sc <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	-0.035	0.576	0.119	Zr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.003	-0.007	-0.036
Ta <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	0.011	-0.006	-0.026	Cr <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.013	-0.028	-0.227
Ti <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	0.013	-0.005	-0.028	Hf <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.003	-0.008	-0.033
V <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	0.014	-0.007	-0.375	Mo <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.012	-0.009	-0.089
W <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	0.014	-0.006	-0.078	Nb <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.013	-0.006	-0.026
Y <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	-0.062	-0.078	-0.152	Sc <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-0.007	-0.019	-0.058
Zr <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	0.004	-0.008	-0.036	Ta <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.010	-0.006	-0.025
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.012	-0.031	-0.226	Ti <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-0.008	0.994	-0.053
Hf <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.006	-0.007	-0.033	V <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.012	1.195	-0.040
Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.012	-0.006	-0.095	W <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.011	-0.006	-0.040
Nb <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.010	-0.005	-0.029	Y <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.120	0.259	-0.134
Sc <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.024	-0.033	-0.045	Zr <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.003	-0.008	-0.048
Ta <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.006	-0.012	-0.036				

从能量角度分析了 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 和 V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 五种材料作为气体传感器的可能性后,通过电子结构分析能够更好地理解相同金属不同层数的 MXene 对气体吸附的影响,将 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 对 CO<sub>2</sub> 的吸附拿出来单独进行对比,如图 1 所示。Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 对 CO<sub>2</sub> 的吸附能分别为-0.06 eV,0.14 eV,

0.12 eV。通过电荷转移计算,CO<sub>2</sub> 分子各个原子所带电荷数如表 2 所示,在 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 上,CO<sub>2</sub> 整体所带电荷数为 0,说明 CO<sub>2</sub> 在 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 上吸附时与 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 没有发生电荷转移。另一方面,CO<sub>2</sub> 在 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 上吸附时分别有 0.30e 以及 0.31e 的电荷从 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 上转移到了 CO<sub>2</sub> 上,这和吸附结果比较一致。

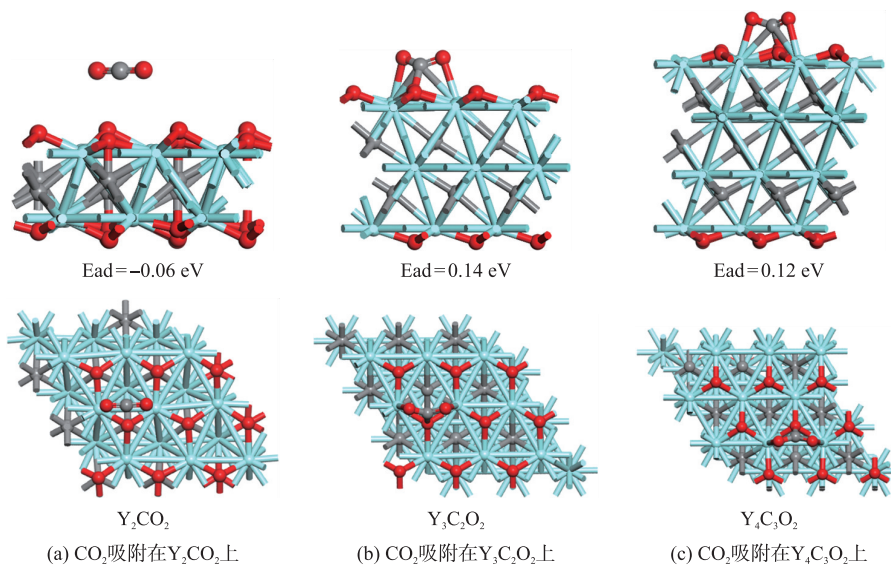


图 1 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 对 CO<sub>2</sub> 的吸附和吸附能

表 2 吸附气体在载体上的 bader 电荷

Bader charge	C	O	S	O1	O2
Ti <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	0.57e	-1.03e	0.46e		
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.20e	-1.07e	0.03e		
Ti <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1.18e	-1.04e	0.04e		
Y <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	2.10e			-1.05e	-1.05e
Y <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.04e			-1.17e	-1.17e
Y <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2.03e			-1.17e	-1.17e

由图 2 电荷局域密度图也可以看到 CO<sub>2</sub> 与 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 之间不存在局域电子云,而 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 之间存在明显的局域电子云。ELF 分析结果与 Bader 电荷计算一致,说明 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 之间基本不存在电荷转移导致了其较弱的吸附能(-0.06 eV),相较而言,Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 都与 CO<sub>2</sub> 之间存在较强的电荷转移,提高了它们对 CO<sub>2</sub>

的结合能力。这也为后续  $Y_3C_2O_2$  以及  $Y_4C_3O_2$  作为  $CO_2$  气体传感器的应用提供了基础。

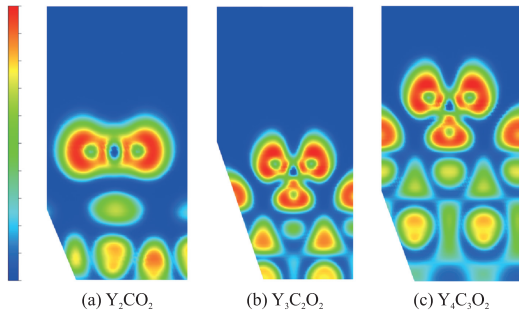


图 2  $Y_2CO_2$ 、 $Y_3C_2O_2$  以及  $Y_4C_3O_2$  吸附  $CO_2$  的电荷局域密度图

参照 Y 基 MXene 作为  $CO_2$  气体传感器可能性的分析方法,将  $Ti_2CO_2$ 、 $Ti_3C_2O_2$  以及  $Ti_4C_3O_2$  对 COS 的吸附拿出来单独进行对比,如图 3 所示。 $Ti_2CO_2$ 、 $Ti_3C_2O_2$  以及  $Ti_4C_3O_2$  对 COS 的吸附能分别为 0.01 eV,0.91 eV,0.99 eV。通过电荷转移计算,COS 气体分子各个原子所带电荷数如表 2 所示,在  $Ti_2CO_2$  上,COS 整体所带电荷数为 0,说明 COS 在  $Ti_2CO_2$  上吸附时与  $Ti_2CO_2$  没有发生电荷转移。另一方面,COS 在  $Y_3C_2O_2$  以及  $Y_4C_3O_2$  上吸附时分别有 0.16e 以及 0.18e 的电荷从 COS 转移到了  $Ti_3C_2O_2$  和  $Ti_4C_3O_2$  上。

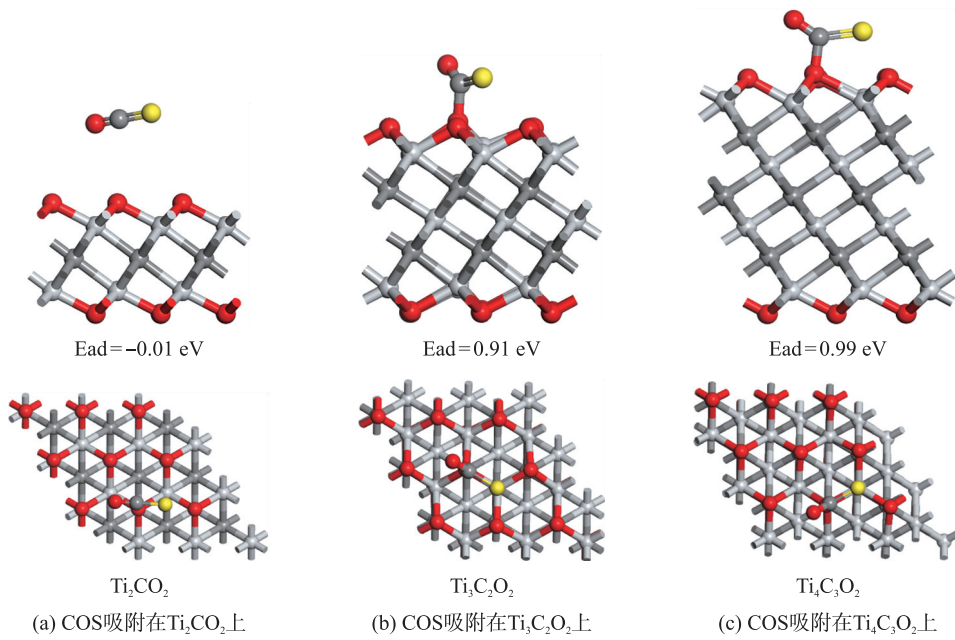


图 3  $Ti_2CO_2$ 、 $Ti_3C_2O_2$  以及  $Ti_4C_3O_2$  对 COS 的吸附结构图和吸附能

如图 4 所示,与图 2 分析类似,Ti 基 MXene 的 21 层状结构  $Ti_2CO_2$  与 COS 的吸附能较弱归因于两者之间无局域电子云分布,从而导致了 O 表面与 C

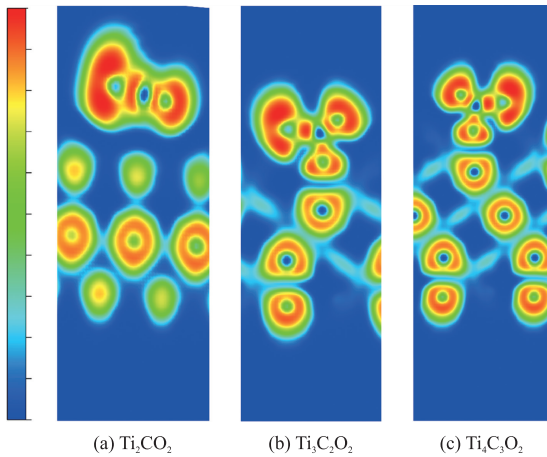


图 4  $Ti_2CO_2$ 、 $Ti_3C_2O_2$  以及  $Ti_4C_3O_2$  吸附 COS 的电荷局域密度图

原子的结合能力较差。与之相反,32 和 43 层状结构对 COS 有较强的吸附能力,是源自于 O-C 之间的局域电子云。吸附能和电子结构分析表明  $Ti_3C_2O_2$  和  $Ti_4C_3O_2$  能成为 COS 气体传感器材料。

除了气体吸附能差异之外,导电性能也是评估能否成为气体传感器材料的重要依据。通过观察含氧官能团 MXene 的 DOS 图,可以发现不同的 MXene 呈现出不同的导电性能。图 5(a)、图 6(a)中  $Ti_2CO_2$ 、 $Y_2CO_2$  的电子轨道没有穿过费米能级,表现出了半导体的性质。而图 5(b)、图 5(c)以及图 6(b)、图 6(c)中  $Ti_3C_2O_2$ 、 $Ti_4C_3O_2$ 、 $Y_3C_2O_2$  和  $Y_4C_3O_2$  的电子轨道穿过了费米能级,表现出了金属的性质,说明它们拥有作为优秀的气体传感器材料潜力。同时,含氧官能团 MXene 吸附气体后的 DOS 图也说明图 5(a)与图 6(a)中  $Ti_2CO_2$  吸附 COS、 $Y_2CO_2$  吸附  $CO_2$  前后峰没有重叠,说明 MXene 和气体之间没有相互作用。

而图 5(b) 与图 5(c) 以及图 6(b) 与图 6(c) 中 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 在吸附 COS、Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 在吸附 CO<sub>2</sub> 前后两者峰高度重叠,也能说明 MXene 和气体之间有强相互作用。

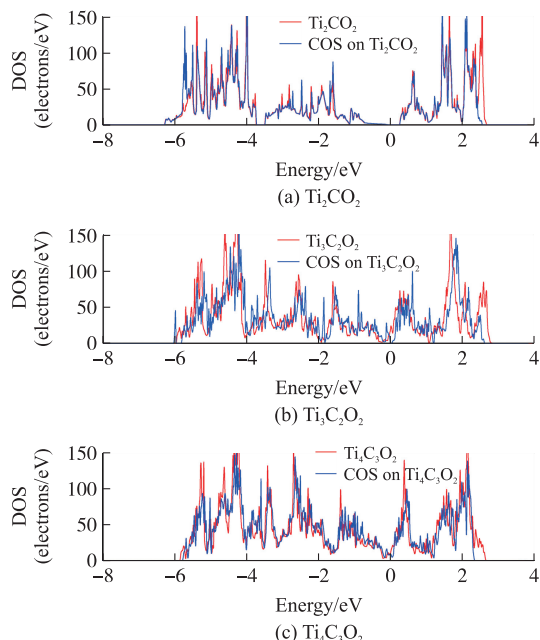


图 5 COS 吸附在 Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 上的态密度图

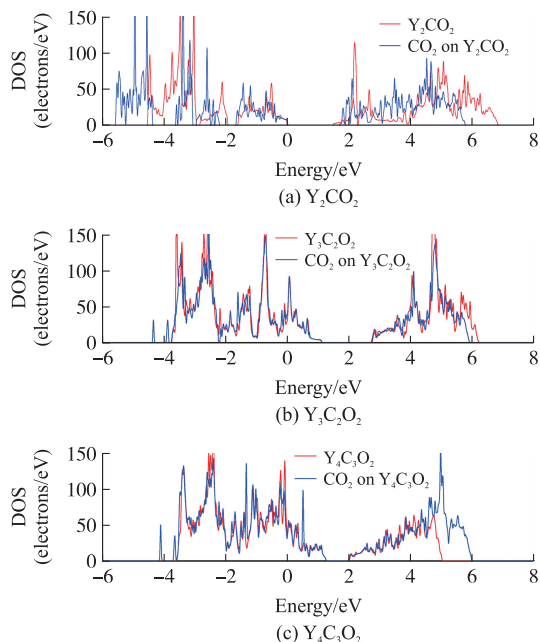


图 6 CO<sub>2</sub> 吸附在 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 上的态密度图

#### 4 结论

本研究通过 DFT 计算筛选含氧官能团 MXenes 类材料是否能作为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 以及 COS 气体传感器材料。结果表明含氧官能团的 MXenes 不能够吸附 H<sub>2</sub>S 气体。Y 基 MXenes 具有作为 CO<sub>2</sub> 气体传感器的潜力而 Ti 基

MXenes 具有作为 COS 气体传感器的潜力。

在三种 Y 基 MXenes (Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) 中,发现只有 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 可以较好地吸附 CO<sub>2</sub>,而 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 不能。这是由于气体吸附在 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 上分别有 0.30e 以及 0.31e 的电荷转移,在 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 上没有电荷转移。通过 DOS 计算发现 Y<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 展现出半导体的性质,而 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 展现出金属的性质,使得 Y<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Y<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 具有可作为 CO<sub>2</sub> 的气体传感器的潜力。

在三种 Ti 基 MXenes (Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) 中,发现同样只有 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 可以较好地吸附 COS,而 Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 不能。这归因于气体吸附在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 上分别有 0.16e 以及 0.18e 的电荷转移,而在 Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 上没有电荷转移。通过 DOS 计算更进一步发现 Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 展现出半导体的性质,Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 表现出金属的性质,有作为 COS 气体传感器的潜力。

通过以上数据对比,M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以及 M<sub>4</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 类型的含氧官能团 MXenes 相比于 M<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 更有作为气体传感器的潜力。本工作为 MXenes 作为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 以及 COS 的潜在气体传感器材料的研究提供一定理论上的参考。

#### 参考文献:

- [1] Zhang J, Liu X, Neri G, et al. Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(5): 795–831.
- [2] 李新学,刘迎新,魏雄辉. 羰基硫脱除技术[J]. *现代化工*, 2004, 24(8): 19–22.
- [3] Feng S, Farha F, Li Q, et al. Review on Smart Gas Sensing Technology[J]. *Review on Smart Gas Sensing Technology*, 2019, 19(17): 3760.
- [4] Korotcenkov G. Metal Oxides for Solid-State Gas Sensors: What Determines Our Choice? [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, 139(1): 1–23.
- [5] Kim T H, Kim Y H, Park S Y, et al. Two-Dimensional Transition Metal Disulfides for Chemoresistive Gas Sensing: Perspective and Challenges [J]. *Chemosensors*, 2017, 5(2): 15.
- [6] Sacco L, Forel S, Florea I, et al. Ultra-Sensitive NO<sub>2</sub> Gas Sensors Based on Single-Wall Carbon Nanotube Field Effect Transistors: Monitoring from ppm to ppb Level [J]. *Carbon*, 2020, 157: 631–639.
- [7] Deng Y H. Sensing Mechanism and Evaluation Criteria of Semiconducting Metal Oxides Gas Sensors [A]// *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing* [M]. Singapore: Springer, 2019. 23–51.
- [8] Lee E, Yoon Y S, Kim D J. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Metal Oxide Hybrids for Gas

- Sensing[J]. ACS Sensors, 2018, 3(10):2045–2060.
- [9] Lai C H, Lu M Y, Chen L J. Metal Sulfide Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications in Energy Conversion and Storage[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(1):19–30.
- [10] Donarelli M, Prezioso S, Perrozzi F, et al. Response to NO<sub>2</sub> and Other Gases of Resistive Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub>-Based Gas Sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 207:602–613.
- [11] Gabal E, Chatterjee S, Ahmed F K, et al. 7-Carbon Nanomaterial Applications in Air Pollution Remediation[A]// Abd-El salam K A. Carbon nanomaterials for Agri-Food and environmental Applications[M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020:133–153.
- [12] Minitha C R, Anithaa V S, Subramaniam V, et al. Impact of Oxygen Functional Groups on Reduced Graphene Oxide-Based Sensors for Ammonia and Toluene Detection at Room Temperature [J]. ACS Omega, 2018, 3(4):4105–4112.
- [13] Kubendhiran S, Sakthinathan S, Chen S M, et al. Green Reduction of Reduced Graphene Oxide with Nickel Tetraphenyl Porphyrin Nanocomposite Modified Electrode for Enhanced Electrochemical Determination of Environmentally Pollutant Nitrobenzene [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 497(1):207–216.
- [14] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials[J]. Advanced Materials, 2014, 26(7):992–1005.
- [15] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(2):16098.
- [16] Ho D H, Choi Y Y, Jo S B, et al. Sensing with MXenes: Progress and Prospects[J]. Advanced Materials, 2021, 33(47):2005846.
- [17] Nan J, Guo X, Xiao J, et al. Nanoengineering of 2D MXene-Based Materials for Energy Storage Applications [J]. Small, 2021, 17(9):1902085.
- [18] Naguib M, Gogotsi Y. Synthesis of Two-Dimensional Materials by Selective Extraction[J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(1):128–135.
- [19] Kurtoglu M, Naguib M, Gogotsi Y, et al. First Principles Study of Two-Dimensional Early Transition Metal Carbides [J]. MRS Communications, 2012, 2(4):133–137.
- [20] Come J, Naguib M, Rozier P, et al. A Non-Aqueous Asymmetric Cell with a Ti<sub>2</sub>C-Based Two-Dimensional Negative Electrode[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(8):1368–1373.
- [21] Wu P, Huang M, Yin N, et al. The Modulation Effect of MoS<sub>2</sub> Monolayers on the Nucleation and Growth of Pd Clusters: First-Principles Study[J]. Nanomaterials, 2019, 9(3):395.
- [22] Chen L, Liu Z, Guo Z, et al. Regulation of Intrinsic Physicochemical Properties of Metal Oxide Nanomaterials for Energy Conversion and Environmental Detection Applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(34):17326–17359.
- [23] Choudhury R K, Bhagat B R, Mali K H, et al. Effect of Surface Functional Group over Tungsten Carbide MXene for Efficient NH<sub>3</sub> Gas Sensing Using Density Functional Theory[J]. Applied Surface Science, 2022, 603(30):154426.
- [24] Hajian S, Khakbaz P, Moshayedi M, et al. Impact of Different Ratios of Fluorine, Oxygen, and Hydroxyl Surface Terminations on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene as Ammonia Sensor: A First-Principles Study [C]//2018 IEEE SENSORS, New Delhi, India, 2018:1–4.
- [25] Yu X F, Li Y C, Cheng J B, et al. Monolayer Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>: A Promising Candidate for NH<sub>3</sub> Sensor or Capturer with High Sensitivity and Selectivity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(24):13707–13713.
- [26] Ma S, Yuan D, Jiao Z, et al. Monolayer Sc<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>: A Promising Candidate as a SO<sub>2</sub> Gas Sensor or Capturer[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(43):24077–24084.
- [27] Kresse G, Furthmüller J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16):11169–11186.
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18):3865–3868.
- [29] Blöchl P E. Projector Augmented-Wave Method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24):17953–17979.
- [30] Monkhorst H J, Pack J D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12):5188–5192.



董华青(1979—),男,博士,副研究员,研究方向为理论计算、实验室安全管理, dhq98@zjut.edu.cn;



丰枫(1982—),男,通讯作者,博士,浙江工业大学副教授,研究方向为催化新材料, ffeng@zjut.edu.cn.