文章编号: 1001-3555(2021)04-0343-10

## 金属修饰 $Ti_2N$ MXene 吸附分解 $H_2S$ 的第一性原理计算

于书敏,王 岚,齐礼磊,邢盈盈,张淑洁,吕晓静,李晓璐,王军凯\*

(河南理工大学材料科学与工程学院,河南省深地材料科学与技术重点实验室,河南焦作454003)

**摘要**: 通过第一性原理计算研究了 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> MXene 对 H<sub>2</sub>S 的吸附、分解行为. Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 对 H<sub>2</sub>S 气体分子的吸附结果表明, 两者之间为弱的物理吸附, Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 无法有效吸附 H<sub>2</sub>S 气体.采用过渡金属(Se、V)修饰 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 的研究结果表明, Se 和 V 可以在 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面上稳定存在, 不易发生团聚, 其最稳定吸附位为 N 原子上方.进一步研究了 Se、V 修饰的 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 对 H<sub>2</sub>S 气体分子的吸附行为,结果表明金属修饰后其吸附 H<sub>2</sub>S 的能力明显提高.此外还发现, H<sub>2</sub>S 分子可以在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 和 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面直接解离为 HS<sup>\*</sup>和 H<sup>\*</sup>, 而后 HS<sup>\*</sup>中的 H 原子再与 H<sup>\*</sup>进一步结合形成 H<sub>2</sub>, S 原子则与过渡金属成键.HS<sup>\*</sup>在 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面解离的势垒为 1.69 eV, 低于在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面的 2.08 eV, 表明 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 有望成为吸附、分解 H<sub>2</sub>S 气体的理想候选材料.

关键词:Ti,NO,Mxene;金属修饰;H,S;第一性原理计算

中图分类号: X511 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.04.005

硫化氢(H<sub>2</sub>S)作为典型的硫化物气体,是毒性 最强、腐蚀性最高的废气之一,主要起源于煤化工、 生物质气化、天然气开采、原油加氢脱硫等各种工 业过程<sup>[1-2]</sup>.硫化氢作为一种恶臭和有毒物质,已经 对人类健康产生危害,暴露于微量的硫化氢(约 300 mg/m<sup>3</sup>)可使人失去意识.此外,在许多化学工程中 生成 H<sub>2</sub>S 是不可避免的.消除 H<sub>2</sub>S 气体引起了包括 化学工程、材料和环境科学等各个科学领域的持续 关注.因此,研究 H<sub>2</sub>S 在材料表面的吸附分解行为 具有十分重要的意义.

MXene 作为一种新的二维过渡金属碳化物、氮 化物,自 2011 年首次发现以来<sup>[3]</sup>,由于其独特的 物理和化学特性,引起了极大的兴趣和广泛的研究 与应用<sup>[4-5]</sup>.其化学通式为  $M_{n+1}X_nT_x$  (n = 1, 2, 3), M 代表早期过渡金属,如 Ti、Zr、V、Mo 等,X 代 表 C 或 N 元素,  $T_x$  为表面官能团,通常为-OH,-O, -F 和 -Cl<sup>[6-10]</sup>. 然而,最近的研究表明,在高温处 理下,-F 被消除<sup>[11-12]</sup>、-OH 被转化为-O<sup>[13]</sup>,因此, 含 O 的官能团可以在 MXene 表面稳定存在.目前, MXene 已广泛应用于气体传感<sup>[14]</sup>、生物传感<sup>[15]</sup>、 催化<sup>[16-17]</sup>、储能<sup>[18-19]</sup>、氢生成<sup>[20]</sup>和水净化<sup>[21]</sup>等领 域.此外 MXene 材料由于具有高导电性、较大的比 表面积、大量的表面基团、可控的层间距等优点, 被广泛应用于气体传感器<sup>[22-24]</sup>. 由于 MXene 材料 的吸附能力良好,近年来,已经有部分学者研究了 MXene 材料对一些气体的吸附行为. Lee 等<sup>[25]</sup>报 道了Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>T,在挥发性有机化合物气体传感器中的 首次应用,用Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>传感器检测C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O、CH<sub>3</sub>OH、 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O 和 NH<sub>3</sub>,其中 NH<sub>3</sub> 的响应最高, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O 的响应 最低,表明Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>对氨具有较高的敏感性.Wang 等[26]通过实验制备出了大的比表面积和高容量的 插层 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>4</sub>, 大大提高了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>4</sub> MXene 对 CO<sub>2</sub> 的 吸附能力.Yu等<sup>[27]</sup>发现Ti<sub>2</sub>CO,可以作为NH,的 高灵敏传感器. Zhang 等<sup>[28]</sup>通过密度泛函理论计算 发现室温下甲醛分子可以在Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>上稳定吸附, 同时通过热处理可以将甲烷释放,表明Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可 以作为去除室内甲醛的理想材料. Choi 等<sup>[29]</sup>报道 了 TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 传感器对 NO<sub>2</sub> 的灵敏度比原始的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene 高出 13.7 倍, 表明 TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene 对 NO<sub>2</sub> 气体有比较强的吸附作用. Wang 等<sup>[30]</sup>的研究发现, 在外加电场的作用下, Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>对 H<sub>2</sub>S 气体的吸附能 力显著增强. 与碳化物 MXene 材料相比,氮化物由

收稿日期: 2021-05-30;修回日期: 2021-06-28.

基金项目:河南省科技攻关计划(212102210589),河南理工大学博士基金(B2019-40) (Science and Technology Program of Henan Province (212102210589), Doctor Foundation of Henan Polytechnic University (B2019-40)).

作者简介: 于书敏(1997-), 女, 在读硕士, 从事第一性原理计算研究, E-mail: ysmmsy8@163.com (YU Shu-min(1997-), female, postgraduate, Engage in first-principles computing, E-mail: ysmmsy8@163.com).

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail: jkwang@hpu.edu.cn.

于其较高的电子导电性,过渡金属氮化物被认为有 希望应用于等离子体、电化学电容器、光学和超导 器件<sup>[31-33]</sup>. 由于氮化物 MXene 的一些良好特性,不 少科研人员研究了氮化物 MXene 材料对气体的吸 附能力. Li 等<sup>[34]</sup>采用第一性原理计算研究了 Ti<sub>2</sub>N 和  $Ti_2NT_2$  (T=O、F、OH)单分子层的储氢性能. 在 对 H<sub>2</sub> 的吸附和解吸过程中, Ti<sub>2</sub>N和 Ti<sub>2</sub>N(OH)<sub>2</sub>表 现良好,可以作为常温常压下良好的可逆储氢候选 材料. Raul 等<sup>[35]</sup>的研究表明, CO<sub>2</sub> 在 M<sub>2</sub>N (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo 及 W)上的吸附能要比在 M<sub>2</sub>C 上的吸附能值显著增大,这表明氮化物 MXene 比碳化物 MXene 更适合吸附 CO2 气体. 然而, 与 碳化物 MXene 相比,氮化物 MXene 的实验制备相 对比较困难,目前关于气体分子在氮化物 MXene 上吸附的研究还相对较少, H-S 气体分子在氮化物 MXene 上的吸附行为尚未见报道.

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能. Ma 等<sup>[36]</sup>通过密度 泛函理论对比研究了 NO2、NH3、CO 及 O2 等气体分 子在原始石墨烯和 Pd 掺杂的石墨烯上的吸附行为. 结果表明,经过 Pd 修饰的石墨烯对上述气体分子 为化学吸附,相较于原始石墨烯,吸附能力更强. Hussain 等<sup>[37]</sup>的研究发现, 单独的 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 CO<sub>2</sub> 气 体的吸附能力一般,而经过渡金属原子(Sc、Ti、V、 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及Zn)修饰的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对CO<sub>2</sub> 的吸附能力则显著增强. Xu 等<sup>[38]</sup>通过理论计算 研究了原始C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和 Mo 嵌入的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对 HCN、SO<sub>2</sub>、 H<sub>2</sub>S 及 NO 等气体的吸附行为. 实验数据表明, 与 原始 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, 以上气体分子在 Mo 嵌入 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上 的吸附能更大,电荷转移更多.然而,目前关于金 属修饰 MXene (特别是氮化物 MXene)对气体分子 吸附的研究却鲜有报道.

基于此,采用第一性原理计算的方法分别研究 了  $H_2S$  分子在  $Ti_2NO_2$  MXene 和过渡金属 Sc、V 修 饰的  $Ti_2NO_2$  MXene 表面的吸附、分解行为.相关研 究结果对设计高效的  $H_2S$  气体吸附、分解材料,减 少  $H_2S$  气体的危害具有一定的理论指导和现实意义.

## 1 计算方法

所有计算采用 Dmol<sup>3</sup> 软件包进行.交换相关 泛函和基组分别采用 GGA-PBE 和 DNP.内核电子 采用 DSPPs 方法处理.范德华力的影响采用了基 于 Grimme 的 DFT-D 方法进行校正.最大位移和原 子间作用力的收敛标准分别为 5×10<sup>-4</sup> nm 和 0.02 Ha•nm<sup>-1</sup>.为了加速收敛,采用 0.005 Ha 的拖尾值.

采用 Complete LST/QST 和 NEB 方法研究 H<sub>2</sub>S 在 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面的最优解离路径.计算时采用  $3 \times 3 \times 1$ 的 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 超晶胞.为消除周期性层间相 互作用的影响,该晶胞的 C 轴尺寸设置为 4 nm. 几 何优化和态密度计算时, k 点网格分别为  $3 \times 3 \times 1$ 和  $5 \times 5 \times 1$ .采用 Hirshfeld 电荷分布分析电荷转移 情况.

金属原子在  $Ti_2NO_2$  表面的结合能( $E_b$ )及  $H_2S$  在  $Ti_2NO_2$  表面的吸附能( $E_{ads}$ )将通过以下公式计算:

$$E_b = E_{metal/MXene} - E_{MXene} - E_{metal} \tag{1}$$

$$E_{ads} = E_{system} - E_{substrate} - E_{adsorbate}$$
(2)

式(1)中的 $E_{metal/MXene}$ 、 $E_{MXene}$ 和 $E_{metal}$ 分别代 表表面修饰了金属原子的Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>的总能量、单独 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>体系以及单独金属原子的总能量.而式(2) 中的 $E_{system}$ 、 $E_{substrate}$ 以及 $E_{adsorbate}$ 则分别代表表面含 金属原子的Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>吸附H<sub>2</sub>S后的总能量、表面含金 属原子的Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>的能量以及H<sub>2</sub>S分子的能量.

用式(3)和式(4)来计算反应过程中的反应热 ( $\Delta E$ )和反应势全( $E_{bar}$ ):

$$\Delta E = E_{FS} - E_{IS} \tag{3}$$

$$E_{bar} = E_{TS} - E_{IS} \tag{4}$$

其中的 E<sub>Is</sub>、E<sub>rs</sub> 及 E<sub>Fs</sub> 分别代表体系的初始状态能量、过渡态能量以及终态能量.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 H<sub>2</sub>S分子在单层Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的吸附

为了研究 H<sub>2</sub>S 分子在单层 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的吸附状态,首先研究了 H<sub>2</sub>S 分子在单层 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上最稳定的吸附构型.考虑了 H<sub>2</sub>S 分子的 5 种不同的取向(见图 1): S – H 键垂直于基底所在平面朝下(a); S – H 键垂直于基底所在平面朝上(b); H<sub>2</sub>S 分子所形成的平面与基底平行,即 3 个原子都在同一水平面上(c); H<sub>2</sub>S 分子所形成的平面垂直于基底所在平面呈"V"字型(d); H<sub>2</sub>S 分子所形成的平面垂直于基底所在平面呈倒"V"字型(e).同时考虑到 H<sub>2</sub>S 分子在Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上不同吸附位点的吸附行为可能会有所不同,还研究了 H<sub>2</sub>S 分子在 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面上不同的吸附位置的表现状态,如图 2 所示.其中位点"1"位于单层 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上 3 个相邻官能团的 O 原子中心,即 N

原子正上方;位点"2"位于 O 原子的正上方;位点 "3"则位于 Ti 原子的正上方.表1列出了 H<sub>2</sub>S 分子 在单层 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的吸附能以及 Hirshfeld 电荷分布. 从表中可知, c 取向的吸附能绝对值相较于其他取 向最大,这表明 H<sub>2</sub>S 分子更容易以平行的取向吸附 于基底表面.分析表1的数据可以得出结论:当硫 化氢分子吸附在位点"3"时, H<sub>2</sub>S 分子的吸附能结 果最负,为 -0.349 eV,这表明位点"3"是硫化氢气 体分子的最佳吸附位置.以上计算结果虽然表明硫 化氢气体分子可以在 $Ti_2NO_2$ 表面进行吸附,但其吸 附能数值均比较小,说明 $H_2S$ 分子在单层 $Ti_2NO_2$ 上 的吸附为较弱的物理吸附.这与 $H_2S$ 分子在二维层 状 AsP(-0.144 eV)<sup>[39]</sup>、硅烯(-0.19 eV)<sup>[40]</sup>、GeSe (-0.208 eV)<sup>[41]</sup>及锡烯(-0.471 eV)<sup>[42]</sup>上吸附强度 接近.



Fable 1	Adsorption energy	Eat	) and Charge tran	sfer (C <sub>T</sub>	<sub>T</sub> ) of H <sub>2</sub> S with dif	ferent configurations of	on the Ti <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	monolayer
		> a08			2			

Adsorption site	Adsorption configuration	$E_{ads}/eV$	C <sub>T</sub> /e
	a	-0.258	0.103
	b	-0.278	0.095
1	с	-0.341	0.112
	d	-0.225	0.067
	e	-0.314	0.119

Adsorption site	Adsorption configuration	$E_{ads}/eV$	C <sub>T</sub> /e
	a	-0.249	0.1
	b	-0.248	0.078
2	с	-0.337	0.113
	d	-0.189	0.055
	е	-0.258	0.108
	a	-0.313	0.122
2	b	-0.288	0.092
3	с	-0.349	0.109
	d	-0.230	0.072
	e	-0.311	0.122

#### 2.2 Sc与V在Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的稳定性

众多文献研究结果表明,通过金属原子修饰/ 掺杂可以显著提高材料的吸附性能<sup>[36-38,43]</sup>.由于 H<sub>2</sub>S分子在单层 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上属于弱的物理吸附,因此 我们考虑采用过渡金属 Sc和V对Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>进行修饰, 进一步研究其对H<sub>2</sub>S分子的吸附行为.首先研究了 Sc和V在Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>表面的稳定性.考虑了Sc和V在 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>表面的3个摆放位点,如图2所示.

为了研究过渡金属原子在基底 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的稳定性,计算了金属 Sc 和 V 原子与 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 的结合能和 Hirshfeld 电荷分布,同时将结合能分别与金属 Sc 和 V 的内聚能进行了对比(见表 2).从表 2 中可知:1)与位点"2"和"3"相比,Sc 和 V 在"1"位点的结合能数值最负,分别为-6.948和-4.781 eV,这表明位点"1"(N 原子的正上方)是 Sc 和 V 原子最稳定的吸附位点.2)Sc (V)吸附在位点"1"时,其与基底 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>的结合能数值小于(大于)Sc (V)金属的内聚能,这表明,金属 Sc 原子可以在

Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> MXene 表面稳定存在, 而金属 V则存在着团 聚的可能.

虽然热力学的研究结果表明金属 V 原子在 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> MXene 表面可能会发生团聚,但原子是否 在 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> MXene 发生团聚还要考虑动力学的影 响.因此,采用过渡态搜索的方法研究了金属原子 在 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面上的扩散过程.计算的结果见图 3. Sc 原子从最稳定的吸附位点"1"(图 3 中的 IS 状态)扩散到距离最近的另一个位点"1"(图 3 中的 FS 状态)时,需要先途径临近的吸附位点"3"(图 3 中 MS 状态).V 原子的扩散路径与 Sc 类似.从图 中可以看出两个原子的扩散都是一个吸热过程,原 子扩散时需要跨越的能全分别高达 1.03 eV (Sc 原 子)和 0.93 eV (V 原子),这表明从动力学角度来 看,Sc 和 V 原子很难在 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面发生扩散,形 成团簇.综上所述,可以认为,Sc 和 V 原子能够在 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> MXene 表面稳定存在.

#### 表2 Sc(V)与Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>之间的结合能(eV)、Hirshfeld电荷分布(|e|))以及原子的内聚能

Table 2 The Binding energie (eV), Hirshfeld charge (lel) from Sc(V) to Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> and the Cohesive energy of the atom

		$E_{\rm b}$ /eV			Hi	rshfeld charge	e/e	Cohesive energy
	1	2	3	-	1	2	3	
Sc/Ti <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	-6.948	-3.985	-6.473	-	+0.7869	+0.6974	+0.8163	-4.518
$V/Ti_2NO_2$	-4.781	-2.756	-3.849		+0.4884	+0.4849	+0.5649	-5.603

续表1:





为了更为详细地了解 Sc 原子和 V 原子与单层 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>的相互作用关系,进行了 PDOS 分析.图4(a) 是 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> MXene 表面上与 Sc 原子成键的 3 个氧原 子的 O-2*p* 轨道和 Sc 原子的 3*d* 轨道 PDOS 图,从 图中可以明显地看到,Sc-3*d* 轨道和 O-2*p* 轨道在-6、 -0.5和 0.7 eV 左右的位置有明显的重叠峰,这表明 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面与过渡金属 Sc 原子之间的相互作用较 强,Sc 原子能稳定存在于 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面上.以同样的 方式分析 V-3d 轨道与 O-2p 轨道可知, 其在 -5、-1 和 0.5 eV 附近 V-3d 轨道与 O-2p 轨道有明显的重 叠峰(见图 4b). d带中心理论表明, 金属原子的 d 轨道越靠近费米能级.则金属原子与气体分子之间 的相互作用越强, 反之, 距离费米能级越远, 则它 们之间的相互作用就越弱.由于 V 原子的 3d 轨道 的主峰更接近费米能级, 因此, V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 分 子之间的相互作用可能会较强.



图4 Sc(a)和V(b)原子与Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>之间相互作用的O(2*p*), Sc(3*d*), V(3*d*)部分PDOS图 Fig.4 The PDOS plot of O(2*p*), Sc(3*d*), V(3*d*) of the interaction between Sc(a) and V(b) with Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>

#### 2.3 H<sub>2</sub>S在Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>和V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的吸附

为了研究 H<sub>2</sub>S 在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 和 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的吸附行为, H<sub>2</sub>S 的初始取向与其在原始 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的吸附取向一致(见图 1),吸附位置为 Sc 和 V 原子的上方.表 3 列出了不同构型的 H<sub>2</sub>S 分子在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>和 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的吸附能(E<sub>ads</sub>)与电荷转移(C<sub>T</sub>)数值.可以看出,无论是 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>还是 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>,其对不同构型 H<sub>2</sub>S 分子的吸附能均为负值,这表明硫化氢气体分子的这 5 种吸附构型和 3 个吸附位点在基底表面均能存在.对比单层 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>(无金属原子修饰)与 H<sub>2</sub>S 分子之间的相互作用可以看出,经 Sc 和

V 修饰的 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 对 H<sub>2</sub>S 分子的吸附能远高于单层 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 对 H<sub>2</sub>S 的吸附能(-0.3 eV 左右).这进一步 表明, Sc 和 V 的修饰明显提高了 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 对 H<sub>2</sub>S 的 吸附能力.此外还可以发现, c 构型的 H<sub>2</sub>S 吸附在 基底时的吸附能是最负的,即 H<sub>2</sub>S 分子的 3 个原子 在同一水平面时,最容易吸附.更值得关注的是, c 取向的 H<sub>2</sub>S 分子吸附在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 和 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面 时,进行结构优化后 H<sub>2</sub>S 分子可以直接解离成 HS<sup>\*</sup> 和 H<sup>\*</sup>,其中 HS<sup>\*</sup> 与 Sc 或 V 结合, H<sup>\*</sup> 与基底表面的 氧官能团结合,形成 OH 基团.

表3 不同构型的 $H_2S$ 在基底上的吸附能( $E_{ads}$ ).	与电荷转移(C <sub>T</sub> )
--	------------------------

Table 3	Adsorption energy	$(E_{ads})$ and Charge	$e$ transfer ( $C_T$ ) of	$H_2S$ with different	configuration on substrates
	* 01		-	=	

Metal	Adsorption configuration	$E_{ads}/eV$	C <sub>T</sub> /e
	a	-1.872	0.086
	Ь	-1.872	0.086
Sc	с	-1.873	0.087
	d	-0.759	0.186
	е	-0.206	0.114
	a	-0.279	0.178
V	b	-0.821	0.290
V	с	-1.917	0.252
	d	-0.821	0.291
	e	-0.343	0.140

#### 2.4 H<sub>2</sub>S分子在Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>和V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>上的解离

为了研究 H<sub>2</sub>S 分子在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 和 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表 面上的解离情况,采用过渡态搜索的方法来定位 H,S分子在Sc/Ti,NO,和V/Ti,NO,表面上解离为S 和 H<sub>2</sub> 的最小能量路径,并绘制了相关的势能分布 图(如图 5). H<sub>s</sub>S 分子解离路径中每个状态的结构 图见图 6. 从图 5 和图 6 中可知, H<sub>2</sub>S 分子在 Sc(V) 修饰的 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 基底表面上自动解离为 HS<sup>\*</sup> 和 H<sup>\*</sup> 并 释放出 -1.87 eV (-1.92 eV)的热量,进入 IS 状态. 而后在 Sc (V)/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面上, HS<sup>\*</sup>中的 H - S 键 断裂,其中的H原子逐渐与之前分离出来的H<sup>\*</sup>相 结合形成 H<sub>2</sub>, S 原子则被过渡金属原子捕获 . 从 IS 到FS的过程中, H<sub>2</sub>S分子在Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>和V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面上进一步解离需要跨越的能垒分别为 2.07 和 1.69 eV. 同时还发现, H,S 分子在 Sc/Ti,NO, 和表面 分解时吸收的能量为 1.34 eV, 而在 V/Ti<sub>2</sub>NO2 表面时 吸收的能量仅为 0.26 eV. 因此,  $H_2S$  分子在 V 修饰 的 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面分解要比在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 上更容易.此 外, H<sub>2</sub>S 气体在 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面分解所需的能量(1.69

eV) 远低于文献报道的 Fe/Graphene (1.95 eV)<sup>[43]</sup> 体系.综上所述, V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>分解 H<sub>2</sub>S 的能力较高, 有望作为分解 H<sub>2</sub>S 的材料.







图6 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>(a-c)和V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>(d-f)表面H<sub>2</sub>S分子解离的反应路径示意图

Fig.6 Reaction pathways of the views of top and side of H2S dissociation on Sc/Ti2NO2 (a-c) and V/Ti2NO2 (d-f)

## 表4 H<sub>2</sub>S分子在Sc(V)/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> MXene表面上IS状态时的吸附能(eV), Sc(V) 与硫原子之间的键长(nm) 以及氢原子和硫原子之间的键长(nm)

Table 4 The Adsorption energies ( $E_{ads}$ ), the Bond length between the Sc(V) and S atom and the Bond length of the H–S of H<sub>2</sub>S molecule in IS state on Sc(V)/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> MXene surface

	$E_{ads}/eV$	L <sub>S-Metal</sub> /nm	L <sub>S-H</sub> /nm
$H_2S$	-	_	0.136
H <sub>2</sub> S-Sc/Ti <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	-1.873	0.245	0.136
$H_2$ S-V/ $Ti_2NO_2$	-1.917	0.228	0.136

为更为详细地了解 Sc (V)原子与 H – S 键之 间的相互作用,我们研究了 H<sub>2</sub>S 分子在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 和 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 的 自动 解离为 H<sup>\*</sup>和 H – S 键 时 的 PDOS 图,如图 7 所示.从图 7 (a)中可以看出: H<sub>2</sub>S 分子中的 H – S 键的成键轨道主要来源于 H-1s 和 S-3p 轨道的相互杂化作用.对比研究各原子轨 道在 H<sub>2</sub>S 分子、HS<sup>\*</sup> 吸附在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>和 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 的 PDOS 图(图 7),从图中可以看出,H-1s 轨道 在 Sc 原子的作用下,相比于气体分子向左偏移了 约 0.5 eV,在 V 原子的作用下相比于 H<sub>2</sub>S 分子中的 H-1s 轨道向左偏移了约 0.7 eV. 在 V 原子的作用下, V-3d 轨道与 S-3p 轨道在 -3、-2.2、-1 以及 0.5 eV 附近有明显重叠峰,而在 Sc 原子作用下, Sc-3d 轨 道仅在 -2.5 eV 附近与 S-3p 轨道有一个重叠峰.此 外,在费米能级附近,在金属峰的作用下, S-3p 轨 道也被激活,并且 V 原子的金属峰相较于 Sc 的金 属峰来说,更加靠近费米能级.因此,相较于 Sc/ Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 中的 S 原子相互作用更强, V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 更有利于 H - S 键的断裂,从而有利于 H<sub>2</sub>S 分子解离过程的进行.







Energy/eV

## 3 结论

采用第一性原理计算的方法研究 H<sub>2</sub>S 气体分子 在 Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>和 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>表面的吸附和解离行为. 主要研究结论如下:

4.8 (a)

3.6

2.4 1.2 0.0

(b)

1)H<sub>2</sub>S气体在Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>表面的吸附属于物理吸 附, Ti,NO, 无法有效吸附 H,S 气体;

2) Sc 和 V 可以在 Ti,NO, 表面上稳定存在, 不 易发生团聚,其最稳定吸附位点为N原子上方;

3) Sc、V 修饰可以显著提高 Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 对 H<sub>2</sub>S 的 吸附性能.H<sub>2</sub>S分子在Sc/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>和V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>表面 直接解离为 HS\* 和 H\*, 而后 HS\* 中的 H 原子再与上 步分解出的 H\*进一步结合形成 H2, S 原子则与过渡 金属成键:

4) HS<sup>\*</sup> 在 V/Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 表面解离的势垒为 1.69 eV, 低于在 Sc/Ti,NO, 表面的 2.08 eV, 表明 V/Ti,NO, 有 望成为吸附、分解 H<sub>2</sub>S 气体的理想候选材料.

#### 参考文献:

- [1] Shen L J, Cao Y N, Du Z J, et al. Illuminate the active sites of gamma-FeOOH for low-temperature desulfurization[ J ]. Appl Surf Sci, 2017, 425: 212-219.
- [2] a. Zhang X, Tang Y Y, Qu S Q, et al. H<sub>2</sub>S-selective catalytic oxidation: Catalysts and processes[J]. ACS

Catal, 2015, 5(2): 1053-1067.

b. Sun Hou-xiang(孙厚祥), Zhang Hua-bing(张化冰). Research on properties of Sn and Si doped AlPO<sub>4</sub>-5 molecular sieve and its hydrodesulfurization reaction (Sn 和 Si 掺杂 AlPO<sub>4</sub>-5 分子筛及其加氢脱硫反应性能 研究)[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2020, 34 (5): 446–453.

c. Zhang Liang-liang(张亮亮), Wang Lei(汪 镭), Chen Xiao(陈 霄), et al. Synthesis of Co2Si@C and its catalytic performance in the hydrodesulphurization of dibenzothiophene(Co<sub>2</sub>Si@C催化剂的合成及其加氢脱 硫性能) [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2020, **34**(2): 116–124.

- [3] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-Dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> [J]. Adv Mater, 2011, 23: 4248-4253.
- [4] Verger L, Natu V, Carey M, et al. MXenes: An introduction of their synthesis, select properties, and applications[ J ]. Trends Chem, 2019, 1(7): 656-669.
- [5] Alhabeb M, Maleski K, Anasori B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>r</sub>MXene) [J]. Chem Mater, 2017, 29 (18): 7633-7644.
- [6] Srimuk P, Kaasik F, Kr ü ner B, et al. MXene as a novel intercalation-type pseudocapacitive cathode and anode for capacitive deionization J]. J Mater Chem A, 2016, 4:

18265-18271.

- [7] Zhao X, Zha X J, Tang L S, et al. Self-assembled coreshell polydopamine@MXene with synergistic solar absorption capability for highly efficient solar-to-vapor generation[J]. Nano Res, 2020, 13(1): 255-264.
- Bian R J, Lin R Z, Wang G L, et al. 3D assembly of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-MXene directed by water/oil interfaces [J]. Nanoscale, 2018, 10(8): 3621–3625.
- [9] Hu M M, Cheng R F, Li Z J, et al. Interlayer engineering of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>MXenes towards high capacitance supercapacitors[J]. Nanoscale, 2020, 12(2): 763-771.
- [10] Balakrishnan K, Mugilan N, Jun Y, et al. Construction of heterogeneous 2D layered MoS<sub>2</sub>/MXenenanohybrid anode material via interstratification process and its synergetic effect for asymmetric supercapacitors[J]. Appl Surf Sci, 2020, 534: 147644.
- [11] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> [J]. Adv Mater, 2011, 23(37): 4248–4253.
- [12] Zha X H, Luo K, Li Q W, *et al.* Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes[J]. *Europhys Lett*, 2015, 111(2): 26007.
- [13] Xie Y, Naguib M, Mochalin V N, et al. Role of surface structure on Li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(17): 6385–6394.
- [14] Chen J, Chen K, Tong D Y, et al. CO<sub>2</sub> and temperature dual responsive "Smart" MXene phases [J]. Chem Commun, 2015, 51(2): 314-317.
- [15] Xu B Z, Zhu M S, Zhang W C, et al. Ultrathin MXenemicropattern-based field-effect transistor for probing neural activity[J]. Adv Mater, 2016, 28: 3333-3339.
- [16] Li N, Chen X Z, Ong W J, et al. Understanding of electrochemical mechanisms for CO<sub>2</sub> capture and conversion into hydrocarbon fuels in transition-metal carbides (MXenes) [J]. ACS Nano, 2017, 11(11): 10825–10833.
- [17] Azofra L M, Li N, MacFarlane D R, et al. Promising prospects for 2D d<sup>2</sup>-d<sup>4</sup> M<sub>3</sub>C<sub>2</sub> transition metal carbides (MXenes) in N<sub>2</sub> capture and conversion into ammonia[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(8): 2545–2549.
- [ 18 ] Ren C E, Zhao M Q, Makaryan T, et al. Porous twodimensional transition metal carbide (MXene) flakes for high-performance Li-ion storage[ J ]. ChemElectroChem, 2016, 3(5): 689–693.
- [19] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y. 2D metal carbides

and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, **2**(2): 16098.

- [ 20 ] She Z W, Fredrickson K D, Anasori B, et al. Twodimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution [ J ]. ACS Energy Lett, 2016, 1(3): 589–594.
- [21] Zhang Q R, Teng J, Zou G D, et al. Efficient phosphate sequestration for water purification by unique sandwichlike MXene/magnetic iron oxide nanocomposites[J]. Nanoscale, 2016, 8(13): 7085–7093.
- [22] Zhang Y J, Wang L, Zhang N N, et al. Adsorptive environmental applications of MXene nanomaterials: A review[J]. RSC Adv, 2018, 8(36): 19895–19905.
- [23] Kim S J, Koh H J, Ren C E, et al. Metallic Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene gas sensors with ultrahigh signal-to-noise ratio[J]. ACS Nano, 2018, 12(2): 986–993.
- [ 24 ] Yang Z J, Liu A, Wang C L, et al. Improvement of gas and humidity sensing properties of organ-like MXene by alkaline treatment[ J ]. ACS Sens, 2019, 4(5): 1261– 1269.
- [25] Lee E, Mohammadi A V, Prorok B C, et al. Room temperature gas sensing of two-dimensional titanium carbide (MXene) [J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9 (42): 37184–37190.
- [26] Wang B X, Zhou A G, Liu F F, et al. Carbon dioxide adsorption of two-dimensional carbide MXenes[J]. J Adv Ceram, 2018, 7(3): 237–245.
- [ 27 ] 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 Appl Mater Inter, 2015, 7(24): 13707–13713.
- Zhang Y J, Zhou Z J, Lan J H, et al. Prediction of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
  MXene as an effective capturer of formaldehyde[ J ].
  Appl Surf Sci, 2019, 469: 770-774.
- [ 29 ] Choi J, Kim Y J, Cho S Y, et al. In situ formation of multiple schottky barriers in a Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene film and its application in highly sensitive gas sensors[ J ]. Adv Funct Mater, 2020, 30(40): 2003998.
- [30] Wang Yi-ran(王怡然), Wang Li-fang(王丽芳), Ma Shuhong(马淑红), et al. Adsorption of molecular H<sub>2</sub>S on monolayer Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>: A first-principles study(二维Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>单 层吸附H<sub>2</sub>S分子的第一性原理研究)[J]. J Atom Mol Phys(原子与分子物理学报), 2019, **36**(4): 568-573.
- [31] Morel A, Borjon-Piron Y, Porto R L, et al. Suitable conditions for the use of vanadium nitride as an electrode for electrochemical capacitor[J]. J Electro Chem Soc, 2016, 163(6): 1077–1082.

- [ 32 ] Wang D S, Gao Y, Liu Y H, et al. First-principles calculations of Ti<sub>2</sub>N and Ti<sub>2</sub>NT<sub>2</sub> (T = O, F, OH) monolayers as potential anode materials for lithium-ion batteries and beyond[ J ]. J Phys Chem C, 2017, 121: 13025-13034.
- [ 33 ] Urbankowski P, Anasori B, Makaryan T, et al. Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (MXene) [ J ]. Nanoscale, 2016, 8: 11385–11391.
- [ 34 ] Li Y M, Guo Y L, Chen W G, et al. Reversible hydrogen storage behaviors of Ti<sub>2</sub>N MXenes predicted by firstprinciples calculations[ J ]. J Mater Sci, 2019, 54: 493– 505.
- [35] Raul M S, Angel M G, Francesc V, et al. Two-dimensional nitrides as highly efficient potential candidates for CO<sub>2</sub> capture and activation [J]. Phys ChemChem Phys, 2018, 20(25): 17117–17124.
- [36] Ma L, Zhang J M, Xu K W, et al. A first-principles study on gas sensing properties of graphene and Pd-doped graphene[J]. Appl Surf Sci,2015, 343: 121-127.
- [37] Hussain T, Vovusha H, Kaewmaraya T, et al. Graphitic carbon nitride nano sheets functionalized with selected transition metal dopants: An efficient way to store CO<sub>2</sub>
  [J]. Nanotechnology, 2018, 29(41): 415502.

- Xu Y, Jiang S X, Yin W J, et al. Adsorption behaviors of HCN, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and NO molecules on graphitic carbon nitride with Mo atom decoration [J]. Appl Surf Sci, 2020, 501: 144199.
- [39] Zhang Y Y, Tan C J, Yang Q, et al. Arsenic phosphorus monolayer: A promising candidate for H<sub>2</sub>S sensor and NO degradation with high sensitivity and selectivity[J].
   *IEEE Electron Device Lett*, 2017, 38(9): 1321–1324.
- [40] Hussain T, Kaewmaraya T, Chakraborty S, et al. Defect and substitution induced silicene sensor to probe toxic gases[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(40): 25256– 25262.
- [41] Liu L, Yang Q, Ye H, et al. Adsorption of gases on monolayer GeSe: A first principle study [R]. Procedia: 2017 18th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE), 2017.
- [42] Chen X P, Tan C J, Yang Q, et al. Ab initio study of the adsorption of small molecules on stanine[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(26): 13987–13994.
- [43] Zhang H, Luo X, Song H, et al. DFT study of adsorption and dissociation behavior of H<sub>2</sub>S on Fe-doped graphene
   [J]. Appl Surf Sci, 2014, 317: 511-516.

# Adsorption and Decomposition of H<sub>2</sub>S on Metal-modified Ti<sub>2</sub>N MXene: A First Principle Calculation

YU Shu-min, WANG Lan, QI Li-lei, XING Ying-ying, ZHANG Shu-jie, LU Xiao-jing,

LI Xiao-lu, WANG Jun-kai<sup>\*</sup>

(Henan Key Laboratory of Materials on Deep-Earth Engineering,

School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract**: First-principles calculations are used to study the adsorption and decomposition behavior of  $H_2S$  on  $Ti_2NO_2$  MXene. The adsorption results of  $H_2S$  gas molecules on  $Ti_2NO_2$  show that the adsorption belongs to weak physical adsorption, and the  $H_2S$  gas can not be adsorbed effectively by  $Ti_2NO_2$ . The results of the modification of  $Ti_2NO_2$  by transition metals (Sc, V) show that Sc and V can stably anchor on the surface of  $Ti_2NO_2$  and are not easy to agglomerate, and the most stable adsorption site is the top of N atom. The adsorption behavior of  $H_2S$  gas molecules on Sc and V modified  $Ti_2NO_2$  arefurther studied. The results show that the adsorption strength of  $H_2S$  was significantly improved on the transition-metal modified  $Ti_2NO_2$ . In addition,  $H_2S$  molecules can be directly dissociated into  $HS^*$  and  $H^*$  on the surface of  $Sc/Ti_2NO_2$  and  $V/Ti_2NO_2$ , and then the H atom in  $HS^*$  combines with  $H^*$  to form  $H_2$ , and the S atom bonds with the transition metal. The dissociation barrier of  $HS^*$  on the surface of  $V/Ti_2NO_2$  is 1.69 eV, which is lower than the 2.08 eV on the surface of  $Sc/Ti_2NO_2$ , indicating that  $V/Ti_2NO_2$  is expected to be an ideal candidate material for  $H_2S$  gas adsorption and decomposition.

Key words: Ti<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> MXene; metal modification; H<sub>2</sub>S; first principles calculation