碳化钼 MXene 作为检测特定化学战剂的高效纳米传感器

Puspamitra Panigrahi[1*], Yash Pal [2], Thanayut Kaewmaraya[3, 4], Hyeonhu Bae[5], Noushin Nasiri[6],Tanveer Hussain [7*]

[1] 清洁能源与纳米融合中心，印度斯坦理工与科学学院，金奈 603103，印度

[2] 印度斯坦理工与科学学院航空科学学院，金奈 603103，印度。

[3] 孔敬大学理学院物理系，孔敬 40002，泰国

[4] 能源纳米材料研究与创新研究所（IN-RIE），能源纳米材料研究与创新 NANOTEC KKU RNN，孔敬大学，孔敬 40002，泰国

[5] 魏茨曼科学研究所凝聚态物理系，以色列雷霍沃特 7610001

[6]工程学院，理工学院，麦考瑞大学，悉尼，新南威尔士州 2109，澳大利亚

[7]科学与技术学院，新英格兰大学，阿米代尔，新南威尔士州 2351，澳大利亚

通讯作者：puspamitrap@hindustanuniv.ac.in, tanveer.hussain@une.edu.au

摘要：

在国防、化学传感、医疗保健和安全环境监测装置等多个领域，对快速、可靠、廉价、无创、灵敏、紧凑且低功耗的传感器需求日益增长。尤其是，高效检测化学战剂（CWAs）对于人类的安全与保障至关重要。受此启发，我们研究了碳化钼 MXene（Mo_2CT_x；T_x= O、F、S）作为高效传感器，用于检测特定化学战剂，例如胂（AsH_3）、芥子气（$C_4H_8Cl_2S$）、氯化氰（NCCl）和光气（$COCl_2$），涵盖水介质和非水介质。经范德华修正的密度泛函理论（DFT）计算表明，化学战剂与 Mo_2CF_2,和 Mo_2CS_2 单层发生强化学吸附，结合能范围为 −2.33 至 −4.05 eV；而与 Mo_2CO_2 的结合相对较弱，结合能为 −0.29 至 −0.58 eV。我们还报告了吸附

CWAs 后 Mo_2CT_x 的电子性质、静电势和功函数的变化，这些变化证实了高效的传感机制。我们采用统计热力学分析，探究 Mo_2CT_x 在不同温度和压力下的传感特性。我们相信，本研究将为开发新型低成本、可重复使用的传感器铺平道路，以便在空气和水介质中灵敏、选择性地检测高毒性化学战剂。

关键词： 碳化钼 MXene、纳米传感器、战剂、吸附、热力学分析

1. 引言：

化学战剂（CWA）是一大类有毒的挥发性有机分子/化合物（VOCs），由于具有高毒性和致命作用而被广泛用作化学武器 [1,2]。由于化学战剂价格低廉，一些不了解其后果的团体很容易将其用作武器 [2]。化学战剂中的挥发性有机化合物大多是有机化学物质，在通常的室温下具有较高的蒸气压和较低的沸点（BP）。由于沸点低，大多数挥发性有机化合物被称为气体而非液态化合物，并且很容易进入周围环境，因此难以监测。在常见的化学战剂中，胂（AsH_3）是一种无色、易燃且剧毒的气体，具有类似大蒜的气味，在浓度达到 0.5 ppm 及以上时即可被检测到。这种对人体具有致癌性的 AsH_3 过去曾被用作军用毒气。氯化氰（NCCl）是另一种有机化合物，属于剧毒血液毒剂，与眼睛或呼吸器官接触后会立即造成损伤。它甚至能够穿透防毒面具中的过滤器，有时还具有爆炸性。剧毒的光气（$COCl_2$）曾在第一次世界大战期间被用作化学武器。 接触 $COCl_2$ 会导致严重的呼吸系统损伤，甚至死亡。同样，淡黄色且剧毒的芥子气（$C_4H_8Cl_2S$）也曾在第一次世界大战期间被使用。它会腐蚀眼睛、皮肤和肺部，导致失明、皮肤起疱，并有时造成呼吸系统损伤。

这些化学战剂通常无色无味，有时可溶于水，因此必须快速、准确地检测，以保护不同环境中的生物。为了实现化学战剂的实时传感，目前的研究重点是开发可逆的

传感设备，这些设备稳定且灵敏度高，能够在空气和水中以高选择性检测 ppb级的化学战剂。为此，人们开发了多种灵敏技术，例如离子迁移谱 [3,4], 质子转移反应 [5], 和拉曼光谱 [6] ，用于识别空气中的不同化学战剂。然而，上述技术大多需要精密、固定且昂贵的设备，只能用于高端实验室，而且检测化学战剂还需要耗时的样品制备 [7]。目前迫切需要一种真正适用于现场、坚固耐用、便携、快速、操作简便且价格低廉的检测方法，以便在水介质和非水介质中选择性地识别化学战剂。

由于储量丰富且灵敏度优异，许多研究也致力于纳米结构金属氧化物半导体（MOS），以开发用于检测化学战剂和各种挥发性有机化合物的传感器 [8–11]。据报道，一种由氧化铜纳米颗粒和氧化锌花状结构构成的异质结，对某些化学战剂具有较高的检测灵敏度 [10]。近期，研究人员基于铝掺杂氧化锌量子点开发出一种便携式化学战剂分析仪，具有出色的实时选择性检测性能 [12]。得益于适宜的物理化学性质和环保特性，MoO_3 纳米结构已用于检测各种挥发性有机化合物 [13,14]。

二维（2D）纳米结构具有较大的表面积体积比、独特的光学性质、化学稳定性、高电子电导率以及易于功能化等特点，为气体传感领域提供了一个极具前景的平台 [15,16]。在高灵敏度和选择性传感方面，研究人员探讨了氮化碳（C_2N）片作为电化学传感器，用于识别多种化学战剂 [17]。此外，研究人员还广泛探索了肖特基接触二硫属化物 [18,19] 和非碳基铋烯型 [20] 纳米片，以检测各种有毒气体，但对其用于挥发性有机化合物传感的研究较少。近期，研究人员利用第一性原理模拟，考察了各种碳基二维异质结构 [21] 和铂修饰的磷烯片 [22] 对各种挥发性有机化合物的传感特性[23–26]。

MXene是一类独特的层状二维材料，通式为$M_{n+1}X_nT_x$，其中M为早期过渡金属，X为C或N，T_x 表示表面终止基团，如-H、-OH、-S、-F或–Cl，因其在各种应用中的潜力而备受关注 [27]。具有增强的机械柔性、可拉伸性和离子电导率的MXene在可穿戴传感器领域有广泛的应用 [28]。具有丰富局域态且这些态位于费米能级附近的Ti基和钼基MXene（Ti_2CT_x、Mo_2CT_x）已被用于有毒气体传感研究 [29–31]。然而，其中一个

大多数气体传感器面临的关键问题是其在有水存在时的传感性能 [28],，因为在潮湿空气中检测目标气体与在干燥条件下截然不同 [32]。由于气体传感过程与表面反应密切相关，MXene的灵敏度也会随影响表面反应的因素而变化，例如含水传感层的微观结构 [33,34]。此外，定向电场也会影响电子相互作用的结果，从而改变目标气体分子与传感材料之间的传感特性和吸附强度 [35]。只要电场方向与电子流方向一致，就可以通过施加外电场来调节催化反应的速率和选择性 [36]。多种二维材料在外电场作用下表现出卓越的传感能力 [37,38]。

在此，我们利用第一性原理模拟，研究了 Mo_2CT_x (T_x: O、S、F) 在水介质和非水介质中对高毒性化学战剂的传感倾向，包括胂 (AsH_3)、芥子气 ($C_4H_8Cl_2S$)、氯化氰 (NCCl) 和光气 ($COCl_2$)。我们还进一步探究了各种表面官能团对 Mo_2CT_x 传感机制的作用。

2. 方法

所有第一性原理密度泛函理论（DFT）计算均使用维也纳从头算模拟软件包（VASP）[39]执行。采用投影缀加波（PAW）方法[40], ，结合广义梯度近似（GGA）和Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）[39,41–43] 处理交换-相关泛函。Kohn-Sham轨道采用平面波基组展开，其收敛截断能为500 eV。通过构建3 × 3 × 1超胞对所提出的三层Mo_2CT_x 单层进行建模，同时沿垂直方向设置20 Å的真空层，以避免周期性映像之间的相互作用。为获得自旋极化基态结构并揭示电子性质，计算分别在布里渊区内采用（3 ×3 × 1）以及更密集的（5 × 5 × 1）k点网格进行采样，均使用Monkhorst-Pack方案[44]。利用拟牛顿算法，将所有结构充分弛豫，直至每个离子上所有不受约束的原子力收敛至0.001 eV $Å^{-1}$ 。在整个自洽计算过程中，将能量收敛标准设定为10^{-6} eV。为准确估算非共价键结合的化学战剂与Mo_2CT_x之间的结合能，在所有计算中均采用Grimme[43] 提出的范德华（vdW）色散校正DFT-D3方法。

通过Bader电荷分析[45,46] 量化化学战剂吸附至所提出的Mo_2CT_x 过程中电荷云的损失或获得。

Mo_2CT_x 对化学战剂的吸附能计算如下：

$$E_{ads} = [E(Mo_2CT_x@CWAs) - E(Mo_2CT_x) - E(CWAs)] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

其中，第一、第二和第三项分别表示吸附了化学战剂的 Mo_2CT_x、裸 Mo_2CT_x以及孤立的化学战剂分子的总能量。

此外，为施加静态外电场，采用了 Neugebauer 和 Scheffler [47], 提出并在 VASP 中实现的方法。其原理是在垂直的 Z方向上产生均匀电场。为此，需要沿 Z方向设置足够的真空层，以避免 Mo_2CT_x 与人工偶极层之间的电荷密度重叠。反之，若真空层厚度过大，费米面附近的电子会被强电场拉走，从而导致场发射 [36,47]。如先前所述，当表面与人工偶极层之间的距离超过 $\emptyset/E_f$ 时，电子便可隧穿进入真空，其中 ϕ 和 E_f 分别为功函数和所施加的电场。

3. 结果与讨论：

3.1 Mo_2CT_x的结构和电子性质

首先，我们将讨论 Mo_2CT_x 的结构和电子性质。图 1(a-f) 展示了基态结构及其对应的自旋极化态密度（SPDOS）。SPDOS图显示，在费米能级附近态密度较高，且自旋向上态与自旋向下态呈现对称性，这表明 Mo_2CT_x 单层具有金属性和非磁性（图 1. d-f）。

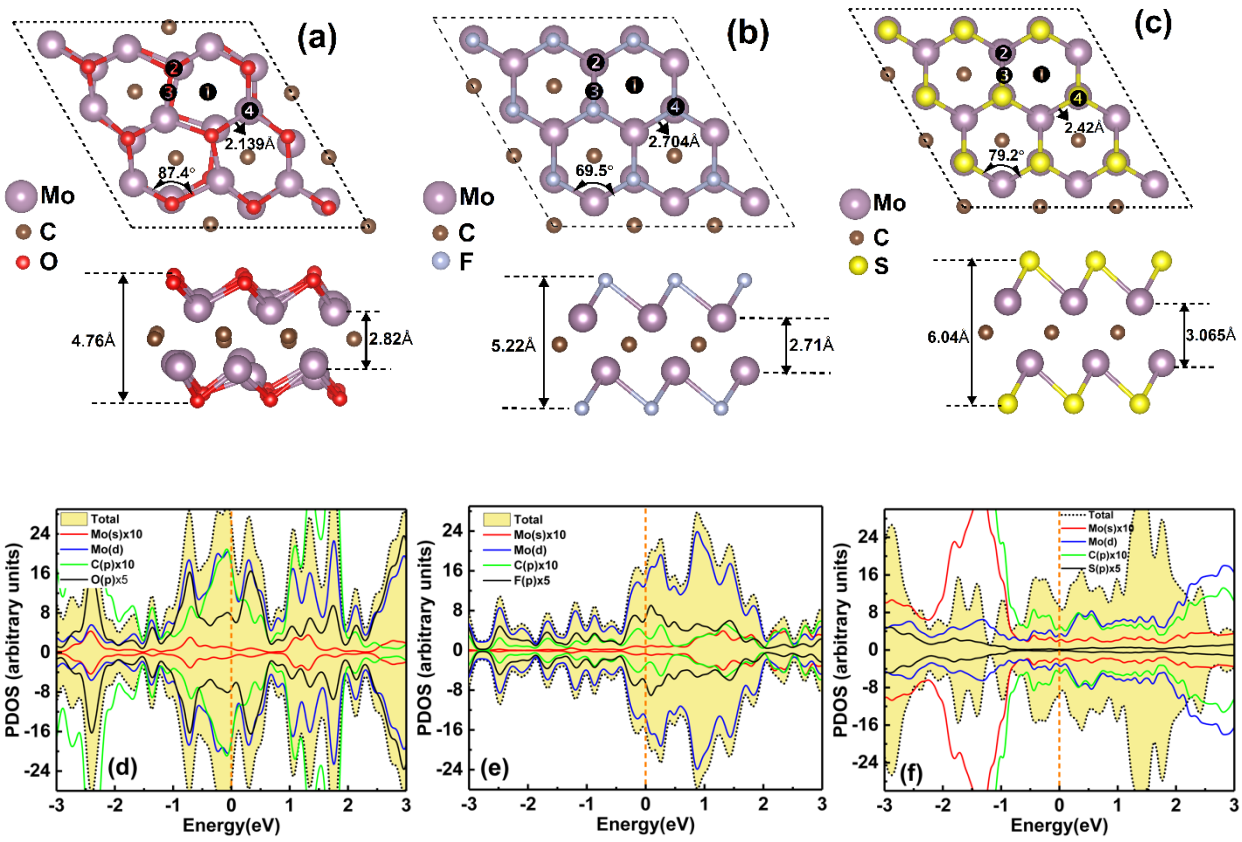


图 1：(a) Mo_2CO_2, 、(b) Mo_2CF_2, 、(c) Mo_2CS_2 的俯视图和侧视图，并标注了键长、屈曲参数和键角；(d–f)分别为其对应的自旋极化分波态密度（PDOS）。虚线表示费米能级。

3.2 CWAs在Mo_2CT_x上的吸附

如前所述，我们确定了四种重要的化学战剂：AsH_3, $C_4H_8Cl_2S$、NCCl 和 $COCl_2$,，并将利用 Mo_2CT_x 对其进行选择性检测。为揭示所选化学战剂在 Mo_2CT_x 上的确切吸附位点，我们考察了不同的结合位点（图 1a-c 中的位点 1、2、3、4）。此外，每种化学战剂均以三种可能的取向与每个单层接触。例如，为确定 AsH_3，的最佳吸附取向，我们分别将 H 位点和 As 位点朝向 Mo_2CT_x。研究的化学战剂在所有可能取向下于 Mo_2CT_x 上的吸附能汇总于表 S1（补充信息）。化学战剂吸附在 Mo_2CT_x 上（Mo_2CT_x@CWAs）的放热过程及其最佳可能吸附构型汇总于表1，并用于后续研究. Mo_2CT_x@AsH_3， 、Mo_2CT_x@$C_4H_8Cl_2S$、Mo_2CT_x@NCCl 的基态结构及对应的 SPDOS，以及

Mo_2CT_x@$COCl_2$ 见图2、图3和图4(a-c)。相应的结合能和平衡距离列于表1。

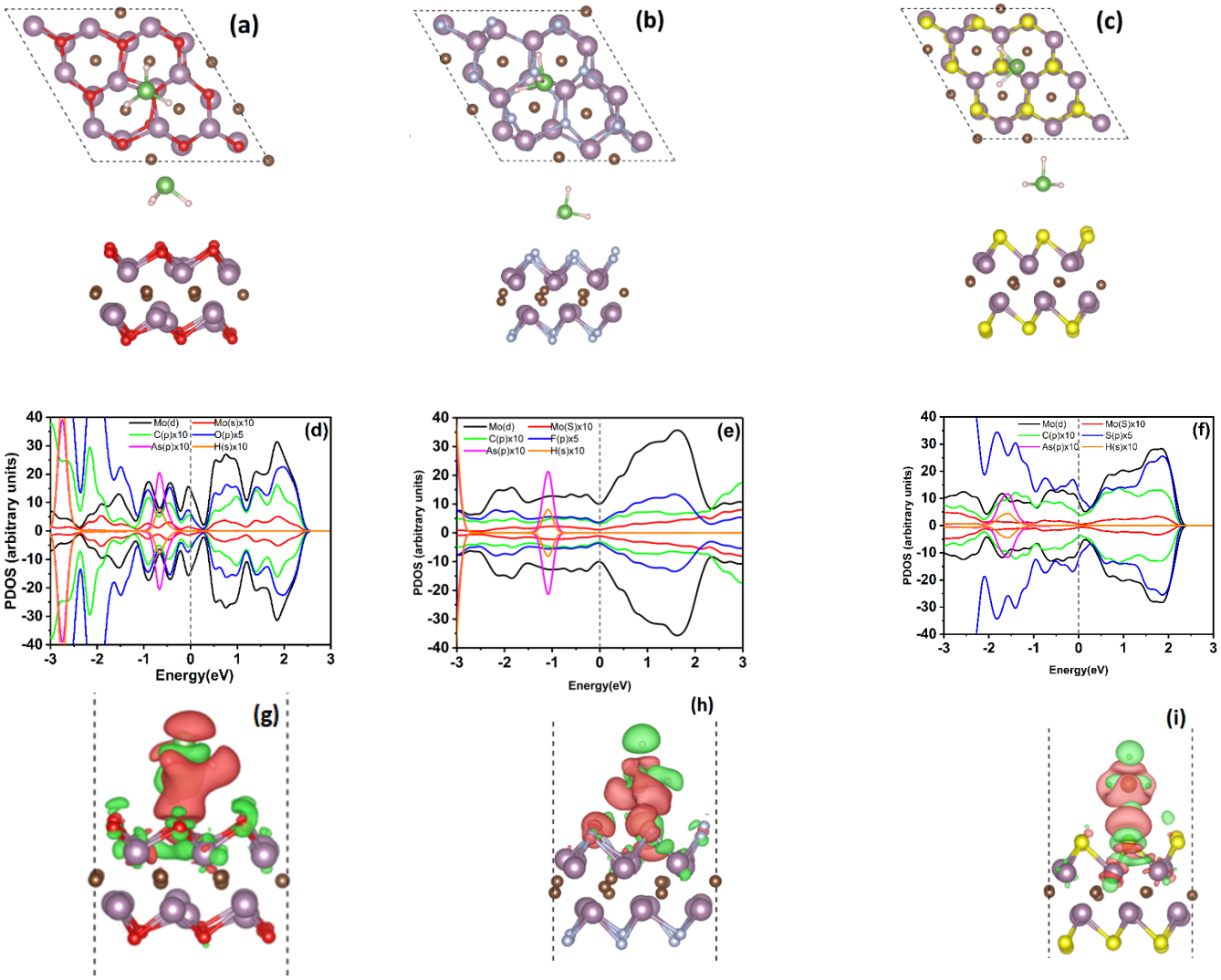


图 2：分别为 AsH_3 吸附于 Mo_2CO_2, Mo_2CF_2, 和 Mo_2CS_2, 上的（a–c）优化结构的俯视图和侧视图、（d–f）相应的分波态密度，以及（g–i）等值面电荷密度图。（红色：电荷耗尽；绿色：电荷积累，等值为 =0.001 玻尔 $^{-3}$）。

表1. Mo_2CT_x@化学战剂的结合距离（Δd）、吸附能（E_{ads}）和净电荷转移（Δρ）。正（负）值表示电子从各化学战剂转移至 Mo_2CT_x 单层，即电子损失（获得）。

CWAs	Mo_2CT_x@化学战剂								
	Mo_2CO_2			Mo_2CF_2			Mo_2CS_2		
	Δd (Å)	E_{ads} (eV)	Δρ (e)	Δd (Å)	E_{ads} (eV)	Δρ (e)	Δd (Å)	E_{ads} (eV)	Δρ (e)
AsH_3	2.86	-0.29	-2.67	2.85	-4.05	-2.41	3.10	-1.98	-2.11
$C_4H_8Cl_2S$	2.66	-0.38	-2.40	1.48	-3.07	-2.33	2.90	-2.54	-2.20
NCCl	2.92	-0.58	-2.58	2.83	-3.93	-2.77	2.89	-2.02	-2.82
$COCl_2$	2.81	-0.40	-2.37	2.07	-4.12	-2.48	2.25	-1.99	-2.38

从图2(a-c)可以明显看出，AsH_3 以“H”原子指向Mo_2CO_2, 的方式稳定吸附；而在 Mo_2CF_2 和Mo_2CS_2 上则观察到倾斜构型，其中“A”原子指向片层。AsH_3 在Mo_2CO_2, 、Mo_2CF_2, 和Mo_2CS_2, 上的优化距离分别为2.86、2.85和3.10 Å。Mo_2CO_2@AsH_3 的SPDOS图（图2d）显示，C-2p和O-2p与As-4p态之间存在强杂化。在Mo_2CF_2@AsH_3 中（图2e），费米面附近可见H-1s与F-2p/S-3p态之间的杂化。对于Mo_2CS_2@AsH_3, ，在价带区域内从-0.1 eV至费米能级边缘处，主要贡献来自AsH_3 ；而大部分Mo-4d能带则向导带区域移动，如图2f所示。

图3（a-c）展示了 Mo_2CT_x@$C_4H_8Cl_2S$ 的最低能量构型。此处，$C_4H_8Cl_2S$ 中的“H”原子朝向 Mo_2CT_x 单层。$C_4H_8Cl_2S$ 分别以 2.66、1.48 和 2.90 Å 的优化距离吸附在 Mo_2CO_2, 、Mo_2CF_2, 和 Mo_2CS_2, 上。Mo_2CO_2@$C_4H_8Cl_2S$ 的投影态密度图显示，$C_4H_8Cl_2S$ 的 H-1s 和 Cl-3p态与 Mo_2CO_2的 O-2p 和 C-2p态发生杂化。在 Mo_2CF_2@$C_4H_8Cl_2S$ 中，Mo_2CF_2的 F-2p 和 C-2p态与 $C_4H_8Cl_2S$ 的 S-3p态发生杂化。同样，在 Mo_2CS_2@$C_4H_8Cl_2S$ 中，可以看到 Mo_2CS_2 的 C-2p 和 S-3p态与 $C_4H_8Cl_2S$ 的 Cl-3p 和 H-1s态发生杂化。值得一提的是，在 Mo_2CO_2@$C_4H_8Cl_2S$ 中，费米能级（E_f）边缘 -0.05 eV 范围内的价带区域呈现尖锐峰值，其中 S-3p 和 H-1s态与 Mo-4d态发生杂化。对于 Mo_2CF_2@$C_4H_8Cl_2S$，C-2p 和 Cl-3p态均向

导带区域移动。在 $Mo_2CS_2@C_4H_8Cl_2S$ 中，E_f 边缘 -0.08 eV 范围内的价带区域主要由 $C_4H_8Cl_2S$ 的态构成，这些态与 Mo-4d态发生杂化。

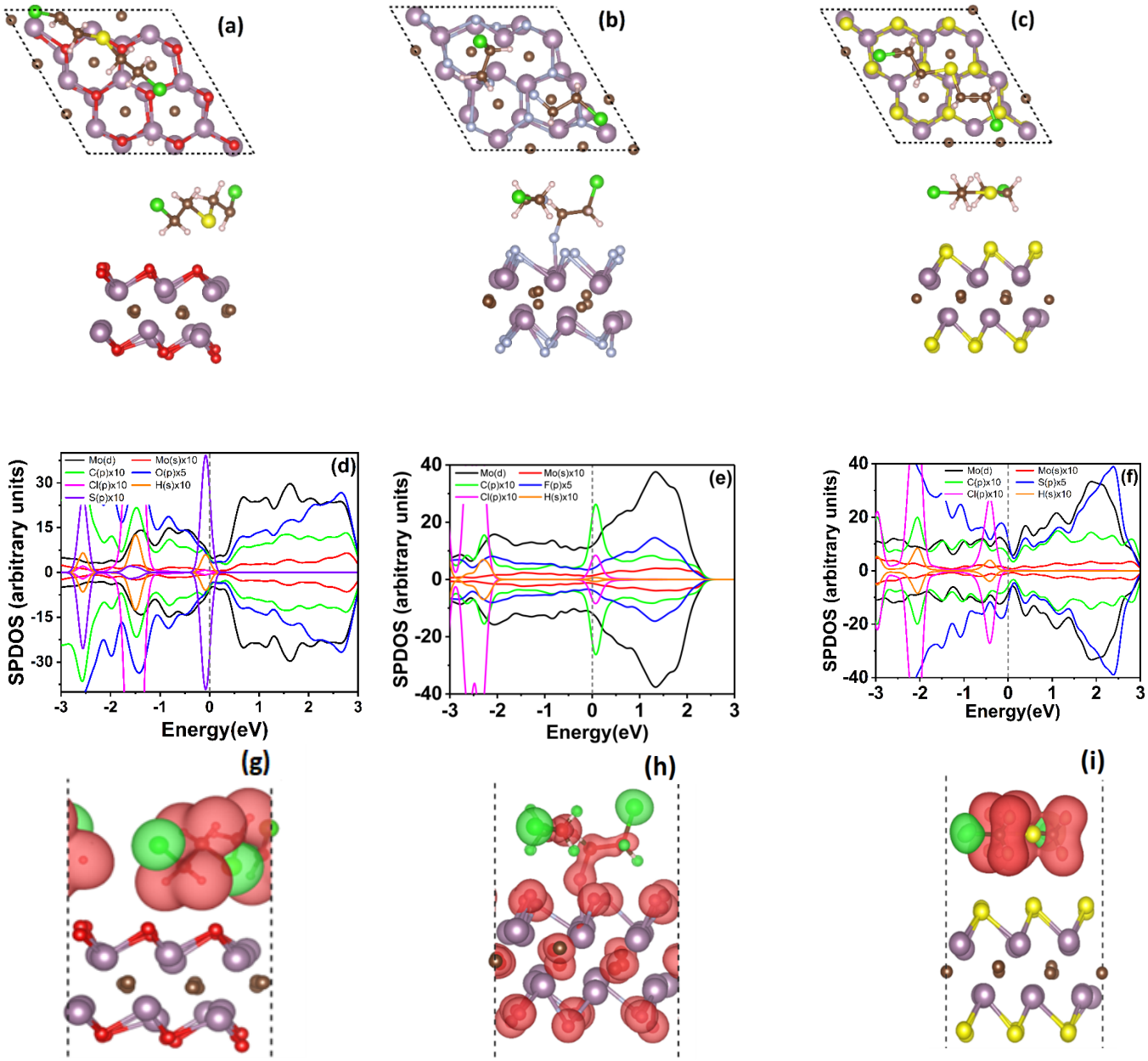


图3： (a-c) 优化结构的俯视图和侧视图，(d-f) 对应的分波态密度，以及 (g-i) 分别为吸附了 $C_4H_8Cl_2S$ 的 Mo_2CO_2, Mo_2CF_2，和 Mo_2CS_2, 的等值面电荷密度图。（红色：电荷耗尽；绿色：电荷积累，等值为 =0.001 玻尔 $^{-3}$）。

与 Mo_2CO_2, 相比，NCCl更倾向于呈水平几何构型；然而，如图 4 (a-c) 所示，在 Mo_2CF_2, 和 Mo_2CS_2 单层上观察到了氢定向构型。NCCl在 Mo_2CO_2, 、Mo_2CF_2, 和 Mo_2CS_2, 上的优化距离分别为 2.92、2.83 和 2.89 Å。

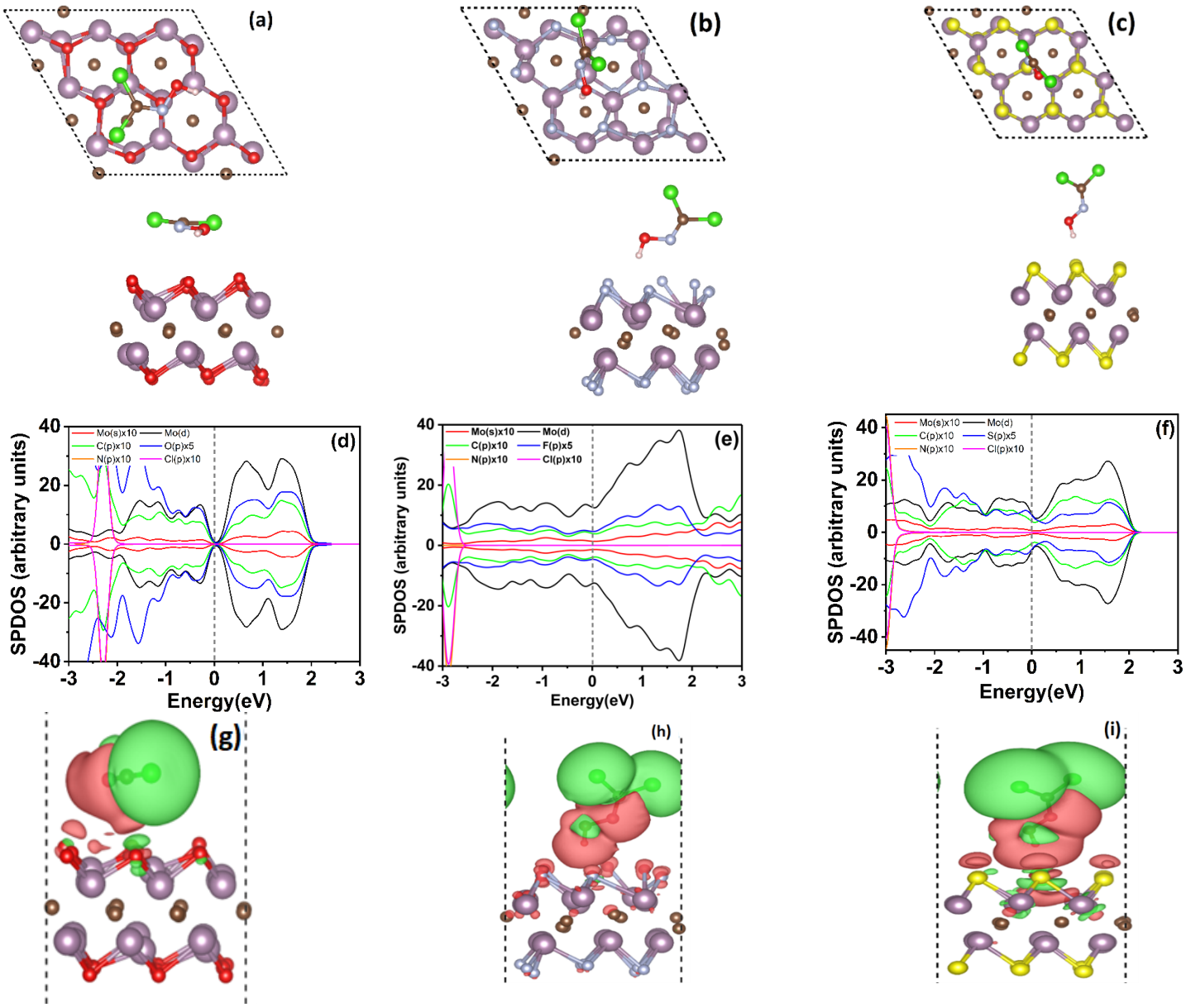


图4：分别为 NCCl 吸附于 Mo_2CO_2, Mo_2CF_2, 和 Mo_2CS_2, 上的优化结构的(a-c)俯视图和侧视图、相应的(d-f)分波态密度，以及(g-i)等值面电荷密度图。（红色：电荷耗尽；绿色：电荷积累，等值为=0.001 玻尔 $^{-3}$）。

与 AsH_3 和 $C_4H_8Cl_2S$ 相比，NCCl的吸附使 Mo_2CT_x的电子结构发生了显著畸变。对于 Mo_2CO_2@NCCl （图 4d ），SPDOS 图显示，E_f 区域附近存在类似尖锐谷地的特征。E_f 附近价带顶端的 Mo-*4d*态与 O-*2p*态发生杂化，而导带尾部主要由 Mo-4d空态贡献。对于 Mo_2CF_2@NCCl 和 Mo_2CS_2@NCCl，图 4 (e, f) 显示，Mo-*4d*态向导带区域移动，表明发生了显著的电荷转移；价带则主要由与主体片层杂化的吸附质态构成。

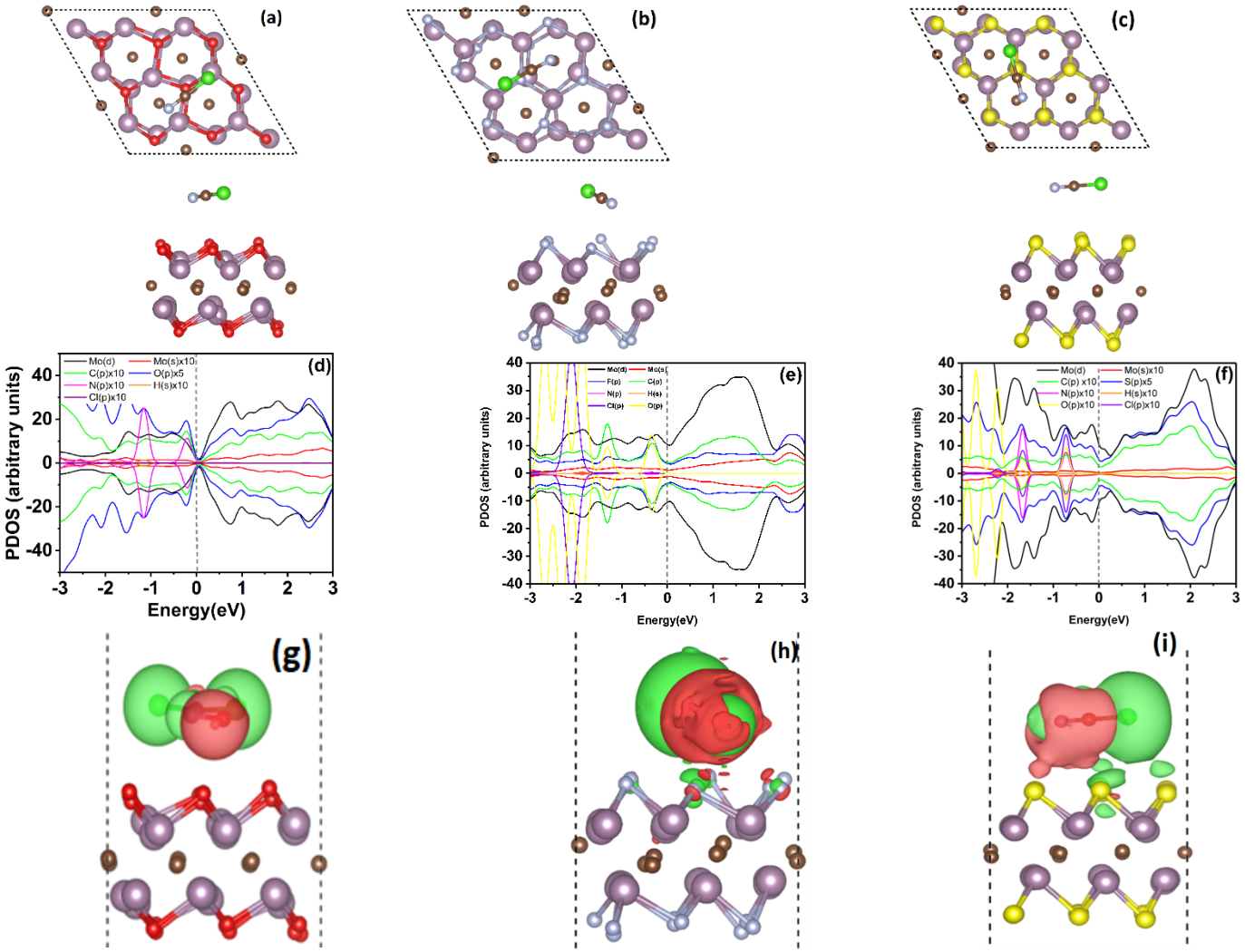


图 5： (a-c) 优化结构的俯视图和侧视图，(d-f) 对应的分波态密度，以及 (g-i) $COCl_2$ 吸附的 Mo_2CO_2, Mo_2CF_2, 和的等值面电荷密度图

Mo_2CS_2, 分别。（红色：电荷耗尽；绿色：电荷积累，等值面值为 =0.001 玻尔 $^{-3}$）。

如图5（a-c）所示，Mo_2CT_x@$COCl_2$ 的基态几何结构显示，$COCl_2$ 几乎水平地排列在所研究的单层上。$COCl_2$ 在 Mo_2CO_2, 、Mo_2CF_2, 和 Mo_2CS_2, 上的优化距离分别为 2.81、2.07 和 2.25 Å。相应的投影态密度图（图5（d-f））表明，$COCl_2$ 与 Mo_2CT_x之间存在强烈杂化，这进一步体现了 N-*2p*、C-*2p*和 O-*2p* 态之间强烈的轨道相互作用，证实了其较大的 E_{ads} 值。通过 Bader电荷分析进一步阐明了 CWAs 在 Mo_2CT_x 上的结合机制。电荷分析表明，除 CWAs 与 Mo_2CT_x之间发生电荷转移外，Mo_2CT_x单层内部也存在电荷交换。所有所研究体系的电荷转移汇总于表1，相应的电荷重分布图见图2、3、4和5（g-i）。与 Mo_2CO_2, 相比，显著的电荷重分布解释了 CWAs 在 Mo_2CS_2 和 Mo_2CF_2 单层上的强吸附。

3. 3 静电势和功函数

吸附化学战剂后，Mo_2CT_x 中的电荷重新分布受到扰动，表明单层的电阻发生了明显变化。由于传感材料（此处为 Mo_2CT_x）的电阻变化是实现高效传感机制的重要参数，因此计算静电势（Vz）的平面平均值至关重要 [19,20]。按照下列公式（2）计算 Mo_2CT_x 和 Mo_2CT_x@CWAs 的 Vz 值，结果见图6（a-c）。

$$\bar{V}(z) = \frac{1}{A}\iint_{cell} V(x,y,z)\,dxdy \qquad (2)$$

此处，A 是所建模的 Mo_2CT_x 的面积。将 $\bar{V}(z)$ 绘制为z的函数后，可以提取 $V(\infty)$，即真空中的静电势。值得注意的是，与费米能级附近相比，Mo_2CT_x@CWA 体系在吸附每种 CWA 后，其 Vz 均明显增强。

与裸 Mo_2CT_x 的 Vz 相比，Mo_2CF_2@CWA 体系中增强的面外电场解释了其对 CWA 的强吸附。

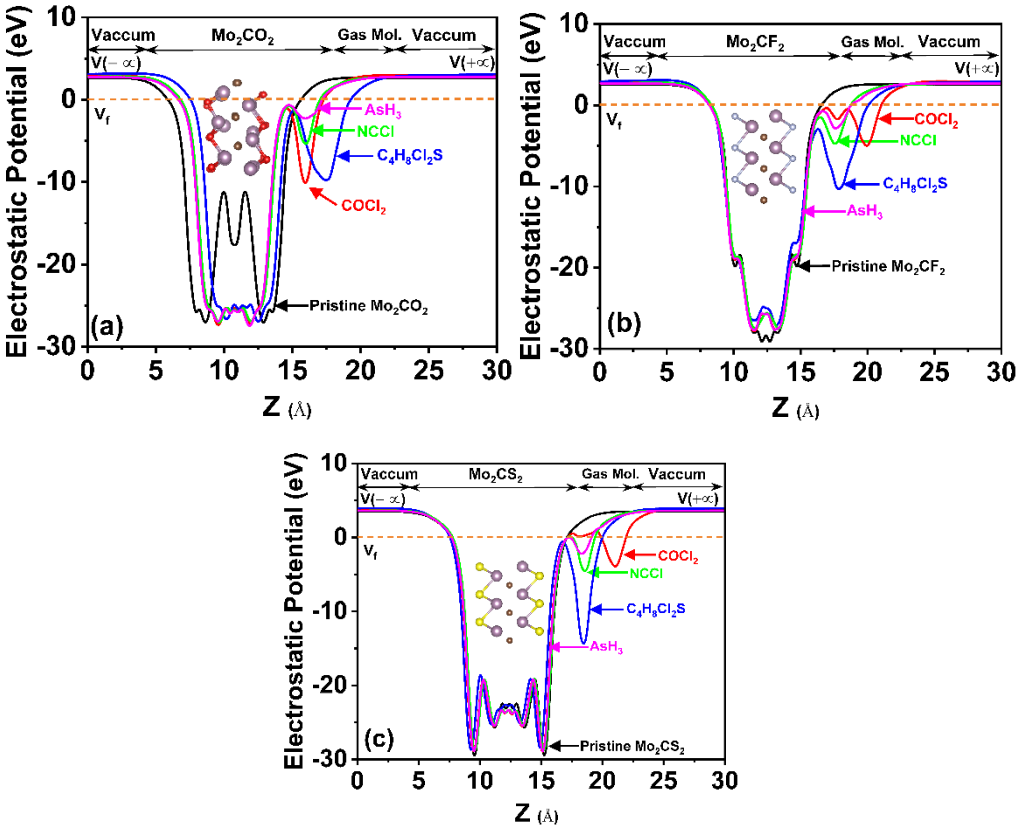


图6 裸露及吸附化学战剂后的（a）Mo_2CO_2、（b）Mo_2CF_2, 和（c）Mo_2CS_2的静电势平面平均值。

同样，功函数（ø）表示从材料中逸出一个电子所需的能量，也描述了电阻率变化时电子的迁移率。在气体吸附反应过程中，ø 的变化可用于识别传感器检测特定气体[48–50]时的灵敏度响应。以下关系式用于计算ø

$$\emptyset = V(\infty) - \varepsilon_f \qquad (3)$$

这里，$V(\infty)$和ε_f 分别表示远离目标表面（真空）处的静电势以及系统的费米能级。

为了识别电阻率的显著变化，从而选择性地检测目标气体分子，我们计算了Mo_2CT_x和Mo_2CT_x@CWAs体系的ø，结果见图7（a-c）。从图7可以明显看出，裸Mo_2CT_x 的ø 在吸附CWAs后会发生变化，这表明其电导率发生了变化。

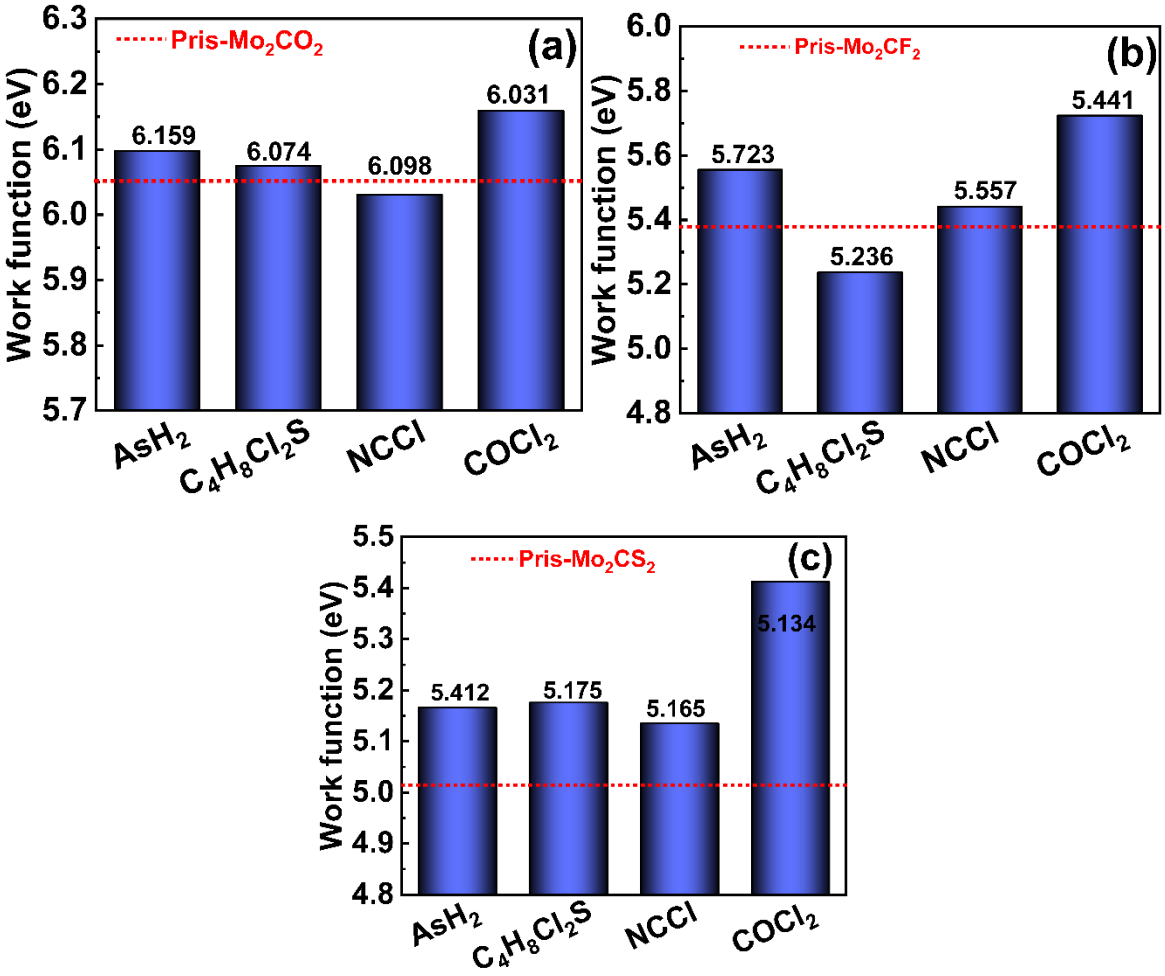


图7 Mo_2CT_x 吸附化学战剂体系的计算功函数（ø），(a)Mo_2CO_2,(b)Mo_2CF_2,(c) Mo_2CS_2。虚线表示未处理 Mo_2CT_x的ø 。

3.4 外电场的影响

我们进一步研究了外电场作用下CWAs在Mo_2CT_x上的传感机制，所得E_{ads}值列于表2。电场强度可根据计算得到的Moω_f CT_x的ω_f 及其与人工

偶极子之间的距离来选择。Yeh等人[38] 将其表示为：$\exp(-\sqrt{\emptyset})$，其中z为距Mo_2CT_x的垂直距离。此外，Mo_2CT_x 表面与人工偶极子之间的距离不应超过$\emptyset/E_f$。由于计算得到的Mo_2CT_x 和Mo_2CT_x@化学战剂的$\emptyset$ 范围为5.01至6.01，且真空层为18.5 Å，因此本研究取E_f 为+ 0.2 V/Å至- 0.2 V/Å。由表2可见，即使存在外加电场，官能团（-O、-S、-F）仍在CWAs吸附中发挥关键作用。对于Mo_2CO_2，AsH_3 和$COCl_2$的E_{ads} 值变化较小。然而，$C_4H_8Cl_2S$的E_{ads} 值在负、正电场下均大幅升高。相反，施加电场会削弱NCCl的结合。对于Mo_2CF_2,，施加电场会显著降低E_{ads} 值。无电场时，CWAs在Mo_2CF_2, 上发生强烈化学吸附；但引入电场后，E_{ads} 值降至物理吸附范围。同样，对于Mo_2CS_2,，施加电场在使E_{ads} 从强烈化学吸附转变至理想的物理吸附范围方面发挥了重要作用。外电场下Mo_2CT_x @CWAs的基态构型见图S1-5（补充信息）。

表2：电场对不同化学战剂在 Mo_2CT_x 上计算所得吸附能（E_{ads}）的影响汇总。

电场强度 (V/Å)	E_{ads} (电子伏特)								
	Mo_2CO_2			Mo_2CF_2			Mo_2CS_2		
	+0.2	0	-0.2	+0.2	0	-0.2	+0.2	0	-0.2
AsH_3	-0.27	-0.29	-0.26	-0.25	-4.05	-0.23	-0.29	-1.98	-0.22
$C_4H_8Cl_2S$	-0.86	-0.38	-0.94	-0.04	-3.07	-0.17	-1.27	-2.54	-1.31
NCCl	-0.31	-0.58	-0.35	-0.44	-3.93	-0.49	-0.26	-2.02	-0.27
一氧化碳 Cl_2	-0.40	-0.40	-0.37	-0.32	-4.12	-0.24	-0.29	-1.99	-0.25

3. 5 水介质中的吸附机制

对于实际应用而言，研究化学战剂与 Mo_2CT_x 在水介质中的相互作用机制十分重要。在溶剂具有特定介电

常数并被视为连续介质的化学过程中，隐式溶剂化方法（ISM）通常是计算溶质-溶剂相互作用能量的现实方法。利用 ISM，我们可以根据溶剂的介电常数预测自由能中的极性贡献。使用 VASP 程序，ISM 用于计算水对化学战剂分子及 Mo_2CT_x晶体表面的影响。此外，ISM 还用于计算相应的反应势垒。在 ISM 中，化学战剂和 Mo_2CX_2 均通过量子力学方法处理。当将溶剂（水）视为连续介质，并在第一性原理水平纳入离子溶液的影响时，电化学界面模拟被认为更加真实。根据公式（4）计算化学战剂在主体 Mo_2CT_x 上的吸附能，并汇总于表 3。Mo_2CT_x@化学战剂在水环境中的优化结构见图 S5（补充信息）。从表 3 可以看出，官能团在化学战剂的结合中起着关键作用，这一点在水介质中尤为显著。在水介质中，Mo_2CT_x对所研究化学战剂的亲和力略有下降，但 $C_4H_8Cl_2S$ 除外。

$$E_{adQ} = E_{S-AAs-Aq} - E_{S-Aq} - E_{AAs} \qquad (4)$$

表 3 水介质中 CWAs 在 Mo_2CT_x 上的吸附能（E_{ads}）。

CWAs	吸附能（eV） E_{ads}		
	Mo_2CO_2	Mo_2CF_2	Mo_2CS_2
AsH_3	-0.25	-1.36	-2.93
$C_4H_8Cl_2S$	-0.88	-1.96	-3.33
NCCl	-0.31	-1.55	-2.98
$COCl_2$	-0.38	-1.37	-3.02

3. 6 热力学分析

所选 CWA 的吸附效率以表面覆盖度表示，通过朗缪尔吸附模型和玻尔兹曼统计进行估算 [51]。均匀气体物种 i 的表面覆盖度 $f(P,T)$ 表示为

$$f(P,T)=\frac{\exp[(\mu_i(P,T)-\varepsilon_i)/k_BT]}{1+\exp[(\mu_i(P,T)-\varepsilon_i)/k_BT]} \qquad (5)$$

其中 μ, 表示气相中气体分子 i 的摩尔吉布斯自由能，该值分别取决于压力 P 和温度 T；ε, 表示通过密度泛函理论计算获得的 E_{ads}。k_B 为玻尔兹曼常数。每种 CWA 种类的摩尔自由能均使用 Gaussian09 软件 [52] 在 ωB97XD/aug-cc-pVTZ [53,54] 理论水平下计算，并由以下方程表示

$$\mu_i(P,T)=k_BT\ln\left[\frac{P}{k_BT}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_BT}\right)^{3/2}\right]+(A+BT) \qquad (6)$$

其中，ħ 和 M 分别为普朗克常数和所选分子的摩尔质量，常数 A 和 B 为拟合参数。这些数值列于表4中。第一项表示单原子理想气体的自由能，第二项表示包含分子运动热效应的超额自由能。在低于 1 atm 的稀薄条件下，压力对超额项的影响可以忽略。

等压和等温环境下的吸附效率如图8所示。在这两种情形中，假设化学战剂的恒定压力为 1 ppb，以考察工作温度范围；设定恒定温度为 300 K，以评估稀释浓度下 CWA 气体的检测能力。我们的结果表明，Mo_2CO_2 不适合作为化学传感器检测化学战剂，因为在实际条件下其吸附是非自发的。相比之下，Mo_2CF_2 和 Mo_2CS_2 在环境温度及更高温度下均表现出完全覆盖，最高温度分别可达

Mo_2CF_2 的 500 K 和 Mo_2CS_2, 的 400 K。此外，在 300 K 下，即使气体压力低至千万亿分之一（ppq），它们仍能保持这一状态。由于吸附能更高，预计 Mo_2CF_2在高温下的化学战剂吸附性能优于 Mo_2CS_2，如图8a所示。该结果表明，Mo_2CF_2 可作为一种可行的化学战剂化学传感器，能够出色地检测稀薄有毒气体，并具有良好的热稳定性。

表4. 式（6）中的拟合参数及其对每种化学战剂的决定系数（R^2）值。

有毒化学战剂	*A* (eV)	*B* (meV/K)	R^2
AsH_3	0.07357	-0.81062	0.9979
$C_4H_8Cl_2S$	0.41946	-3.28274	0.9950
NCCl	0.08199	-0.89061	0.9978
$COCl_2$	0.12723	-1.39444	0.9977

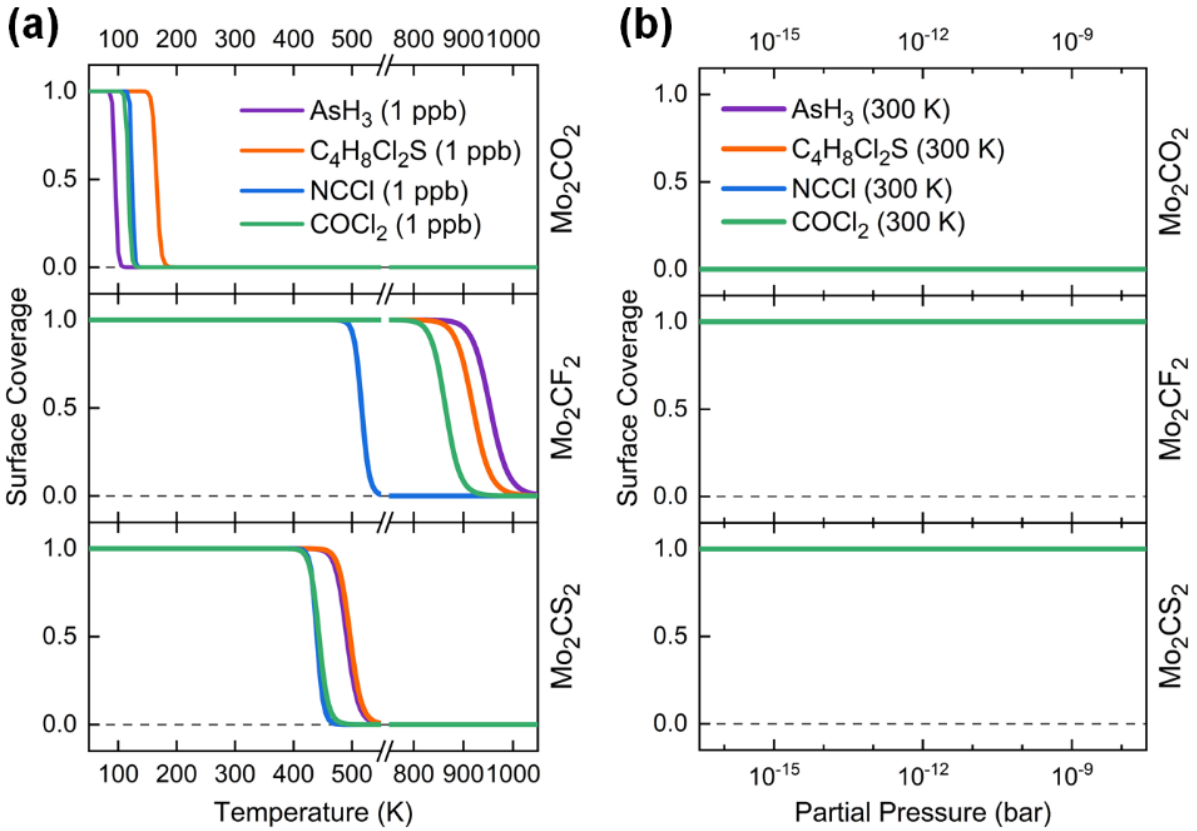


图8 Mo_2CT_x 表面上 CWA 的表面覆盖度表示为：(a) 在分压恒定为 1 ppb 时随温度的变化；(b) 在温度为 300 K 时随分压的变化。(b) 中每种气体的所有表面覆盖度曲线均相互重叠。Mo_2CO_2 基底无法

由于目标气体的吸附是非自发的，因此无法在环境条件下捕获目标气体。另一方面，Mo_2CF_2 和 Mo_2CS_2 即使在约 10^{-15} bar 的稀薄条件下，也能凭借较强的吸附能高效吸附所有目标气体。这表明，基底表面上的所有目标分子在表面完全覆盖之前都能被捕获。

4. 总结：

我们采用自旋极化密度泛函理论计算，研究了基于碳化钼的 MXene（Mo_2CT_x；T_x= O、F、S）对选定化学战剂（CWAs）的结构、电子及传感特性。研究的化学战剂包括胂（AsH_3）、芥子气（$C_4H_8Cl_2S$）、氯化氰（NCCl）和光气（$COCl_2$）；这些物质毒性极强，过去曾被用作化学武器。经范德华校正的能量计算显示，CWAs在Mo_2CF_2, 和Mo_2CS_2单层上的吸附能（E_{ads}）较强，范围为−2.33至−4.05 eV。然而，Mo_2CO_2 对CWAs的吸附较为适中，E_{ads} 值为−0.29至−0.58 eV，表明其传感机制可逆。吸附CWAs后，Mo_2CT_x 的电子结构、静电势和功函数均出现明显变化。这表明Mo_2CT_x 单层对所研究的CWAs具有有效的传感机制。除气相环境外，我们还进行了溶剂化计算，以研究Mo_2CT_x 在水介质中的传感机制. 最后，我们通过统计热力学分析考察了压力和温度对Mo_2CT_x 单层传感特性的影响。研究结果清楚地显示，Mo_2CT_x 单层对选定CWAs具有良好的传感特性，因此为开发用于国防应用的新型可重复使用纳米传感器开辟了道路。

致谢

PP 感谢 CENCON 提供的经费支持。本研究得到孔敬大学基础基金（项目编号 161739）的资助。本研究还获得了国家科学、研究与创新基金（NSRF）的资助。TH 感谢澳大利亚国立大学 NCI国家设施系统通过澳大利亚政府支持的国家计算资源 merit 分配计划提供计算资源。我们也感谢 Pawsey超级计算中心提供的计算资源。

参考文献

[1] B. Picard, I. Chataigner, J. Maddaluno, J. Legros, 化学战剂、相关模拟剂及现代中和方法简介, Org. Biomol. Chem. 17 (2019) 6528–6537. https://doi.org/10.1039/C9OB00802K. [2] K.C. To, S. Ben-Jaber, I.P. Parkin, 爆炸物痕量检测领域的最新进展, ACS Nano. 14 (2020) 10804–10833. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01579. [3] M. Li, S. Wang, C. Xu, H. Ruan, W. Wang, C. Chen, H. Li, 离子迁移谱与离子阱质谱的平行联用，实现危险化学品泄漏的实时警报触发与识别, Anal. Chem. 93 (2021) 11852–11858. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c02647. [4] S. Armenta, F.A. Esteve-Turrillas, M. Alcalà, 采用独立漂移管离子迁移谱分析危险化学品：综述, Anal. Methods. 12 (2020) 1163–1181. https://doi.org/10.1039/C9AY02268F. [5] J. Huang, J. Shu, B. Yang, Y. Guo, Z. Zhang, K. Jiang, Z. Li, 采用热脱附缔合电离飞行时间质谱超灵敏检测痕量化学战剂相关化合物, Talanta. 235 (2021) 122788. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122788. [6] M.S.S. Bharati, V.R. Soma, 用于危险材料检测的柔性表面增强拉曼散射基底：最新进展, Opto-Electron. Adv. 4 (2021) 210048. https://doi.org/10.29026/oea.2021.210048. [7] D. Barreca, C. Maccato, A. Gasparotto, 用于化学战剂检测的金属氧化物纳米系统化学电阻式气体传感器：专题综述, Adv. Mater. Interfaces. 9 (2022) 2102525. https://doi.org/10.1002/admi.202102525. [8] Lee Jun Ho, Lee Hyun-Sook, Kim Wonkyung, Lee Wooyoung, 用于检测化学战剂模拟剂的化学电阻式气体传感器, 센서학회지. 28 (2019) 139–145. https://doi.org/10.5369/JSST.2019.28.3.139. [9] S.C. Lee, H.Y. Choi, W.S. Lee, S.J. Lee, S.Y. Kim, D. Ragupathy, D.D. Lee, J.C. Kim, 提高二氧化锡基厚膜气体传感器对甲基膦酸二甲酯（DMMP）的检测恢复能力, Sens. Lett. 9 (2011) 101–105. https://doi.org/10.1166/sl.2011.1428. [10] R. Yoo, C. Oh, M.-J. Song, S. Cho, W. Lee, 氧化锌纳米颗粒对芥子气模拟剂2-氯乙基乙基硫醚的传感特性, J. Nanosci. Nanotechnol. 18 (2018) 1232–1236. https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14205. [11] J.S. Lee, O.S. Kwon, S.J. Park, E.Y. Park, S.A. You, H. Yoon, J. Jang, 制备用于甲基膦酸二甲酯传感器应用的超细金属氧化物修饰碳纳米纤维, ACS Nano. 5 (2011) 7992–8001. https://doi.org/10.1021/nn202471f. [12] J.H. Lee, H. Jung, R. Yoo, Y. Park, H. Lee, Y.-S. Choe, W. Lee, 采用与气相色谱填充柱联用的铝掺杂氧化锌量子点传感器，实时选择性检测2-氯乙基乙基硫醚（2-CEES）, Sens. Actuators B Chem. 284 (2019) 444–450. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.144.

[13] J. Wang, Q. Zhou, S. Peng, L. Xu, W. Zeng, 《基于钼氧化物的挥发性有机化合物气体传感器：简要综述》, Front. Chem. 8 (2020). https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.00339. [14] W. Jiang, L. Meng, S. Zhang, X. Chuai, Z. Zhou, C. Hu, P. Sun, F. Liu, X. Yan, G. Lu, 《基于镍掺杂三氧化钼纳米花球的高灵敏度、高选择性二甲苯气体传感器设计》, Sens. Actuators B Chem. 299 (2019) 126888. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126888. [15] T. Hussain, P. Panigrahi, R. Ahuja, 《缺陷石墨烷片对一氧化碳、水和二氧化氮的传感倾向》, Nanotechnology. 25 (2014) 325501. https://doi.org/10.1088/0957- 4484/25/32/325501.[16] T. Hussain, P. Panigrahi, R. Ahuja, 《通过掺杂锂吸附原子增强石墨烷片对硫化氢和氨气体的物理吸附》, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 8100–8105. https://doi.org/10.1039/C4CP00128A. [17] M. Yar, M.A. Hashmi, A. Khan, K. Ayub, 《氮化碳二维表面作为V系列神经毒剂的高选择性电化学传感器》, J. Mol. Liq. 311 (2020) 113357. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113357. [18] P. Panigrahi, T. Hussain, A. Karton, R. Ahuja, 《二维过渡金属二硫属化物（二硒化钼和二碲化钼）的元素取代：对增强气体传感的影响》, ACS Sens. 4 (2019) 2646–2653. https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01044. [19] P. Panigrahi, Y. Pal, D. Raval, S.K. Gupta, P.N. Gajjar, H. Bae, H. Lee, S. Mark, R. Ahuja, R. Pandey, T. Hussain, 《调节过渡金属二硫属化物（MoX2：X= Se、Te）对富硫气体的选择性传感特性》, Mater. Today Chem. 26 (2022) 101069. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101069. [20] P. Panigrahi, P.K. Panda, Y. Pal, H. Bae, H. Lee, R. Ahuja, T. Hussain, 《用于选择性检测有毒气体的二维铋烯纳米片》, ACS Appl. Nano Mater. 5 (2022) 2984–2993. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00303. [21] T. Hussain, M. Sajjad, D. Singh, H. Bae, H. Lee, J.A. Larsson, R. Ahuja, A. Karton, 《挥发性有机化合物在二维氮化多孔石墨烯、石墨炔及其异质结构上的传感》, Carbon. 163 (2020) 213–223. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.078. [22] A. Aasi, S.M. Aghaei, B. Panchapakesan, 《铂修饰磷烯：一种适用于室温的挥发性有机化合物气体传感器，可灵敏且选择性地检测醇类》, J. Mater. Chem. C. 9 (2021) 9242–9250. https://doi.org/10.1039/D1TC01510A. [23] V. Nagarajan, R. Chandiramouli, 《香蕉释放的挥发性有机化合物在锡烯纳米片上的相互作用——一项第一性原理研究》, Struct. Chem. 29 (2018) 1321–1332. https://doi.org/10.1007/s11224-018-1114-4. [24] N. Ingale, P. Tavhare, A. Chaudhari, 《Ti功能化苯对有害分子和挥发性有机化合物的传感特性：一项从头算研究》, Sens. Actuators Phys. 342 (2022) 113657. https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113657. [25] Y. Liu, L. Gao, S. Fu, S. Cheng, N. Gao, H. Li, 《基于锂掺杂二胺烯的高效挥发性有机化合物气体传感器》, Appl. Surf. Sci. 611 (2023) 155694. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155694. [26] A. Bayram, A. Farzaneh, M.D. Esrafili, S. Okur, E. Ozdemir, 《空心纳米碳酸钙的挥发性有机化合物传感特性：密度泛函理论计算与实验评估》, Chemosphere. 313 (2023) 137334. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137334. [27] Y. Gogotsi, B. Anasori, 《MXene的崛起》, ACS Nano. 13 (2019) 8491–8494. https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06394.

[28] M. Xin, J. Li, Z. Ma, L. Pan, Y. Shi, 《MXene及其在可穿戴传感器中的应用》, Front. Chem. 8 (2020). https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.00297. [29] R. Bhardwaj, A. Hazra, 《基于MXene的气体传感器》, J. Mater. Chem. C. 9 (2021) 15735–15754. https://doi.org/10.1039/D1TC04085E. [30] W. Guo, S.G. Surya, V. Babar, F. Ming, S. Sharma, H.N. Alshareef, U. Schwingenschlögl, K.N. Salama, 《利用Mo2CTx MXene在室温下选择性检测甲苯》, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 57218–57227. https://doi.org/10.1021/acsami.0c16302. [31] S. Mehdi Aghaei, A. Aasi, B. Panchapakesan, 《基于MXene的气体传感器：实验与理论进展》, ACS Omega. 6 (2021) 2450–2461. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05766. [32] M.C. Carotta, M. Benetti, E. Ferrari, A. Giberti, C. Malagù, M. Nagliati, B. Vendemiati, G. Martinelli, 《用于大气应用的厚膜气体传感器基本原理解析》, Sens. Actuators B Chem. 126 (2007) 672–677. https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.04.016. [33] V. Postica, O. Lupan, A. Gapeeva, L. Hansen, R. Khaledialidusti, A.K. Mishra, J. Drewes, H. Kersten, F. Faupel, R. Adelung, S. Hansen, 《气体传感中长期稳定性提升与湿度效应降低：SiO2超薄层状ZnO柱状薄膜》, Adv. Mater. Technol. 6 (2021) 2001137. https://doi.org/10.1002/admt.202001137. [34] P. Panigrahi, Y. Pal, A. Panigrahi, H. Bae, H. Lee, R. Ahuja, T. Hussain, 《绿色磷烯单层高效传感特定氨基酸生物标志物：病毒智能诊断》, Adv. Theory Simul. 5 (2022) 2200357. https://doi.org/10.1002/adts.202200357. [35] A.C. Aragonès, N.L. Haworth, N. Darwish, S. Ciampi, N.J. Bloomfield, G.G. Wallace, I. Diez-Perez, M.L. Coote, 《Diels–Alder反应的静电催化》, Nature. 531 (2016) 88–91. https://doi.org/10.1038/nature16989. [36] P.J. Feibelman, 《表面扩散机制与电场：Pt/Pt(001)》, Phys. Rev. B. 64 (2001) 125403. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.125403. [37] N. Sathishkumar, S.-Y. Wu, H.-T. Chen, 《通过电荷调控、电场及其协同效应控制五元C2N纳米片上的可切换CO2捕集与分离：一项计算研究》, Chem. Eng. J. 407 (2021) 127194. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127194. [38] C.-H. Yeh, Y.-T. Chen, D.-W. Hsieh, 《外电场对Janus MoSSe单层上挥发性有机化合物传感特性的影响：一项第一性原理研究》, RSC Adv. 11 (2021) 33276–33287. https://doi.org/10.1039/D1RA05764B. [39] G. Kresse, D. Joubert, 《从超软赝势到投影缀加波方法》, Phys. Rev. B. 59 (1999) 1758–1775. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758. [40] P.E. Blöchl, 《投影缀加波方法》, Phys. Rev. B. 50 (1994) 17953–17979. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953. [41] G. Kresse, J. Furthmüller, 《采用平面波基组对金属和半导体进行从头算总能量计算的效率》, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15–50. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0. [42] G. Kresse, J. Furthmüller, 《采用平面波基组进行从头算总能量计算的高效迭代方案》, Phys. Rev. B. 54 (1996) 11169–11186. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169. [43] S. Grimme, 《采用长程色散修正构建的半经验GGA型密度泛函》, J. Comput. Chem. 27 (2006) 1787–1799. https://doi.org/10.1002/jcc.20495.

[44] H.J. Monkhorst, J.D. Pack，布里渊区积分的特殊点，Phys. Rev. B. 13 (1976) 5188–5192。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188。 [45] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson，电荷密度巴德电荷分解的快速稳健算法，Comput. Mater. Sci. 36 (2006) 354–360。https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010。 [46] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman，一种无晶格偏差的基于网格的巴德电荷分析算法，J. Phys. Condens. Matter. 21 (2009) 084204。https://doi.org/10.1088/0953- 8984/21/8/084204。[47] J. Neugebauer, M. Scheffler，Al(111)上Na和钾吸附层的吸附质-基底及吸附质-吸附质相互作用，Phys. Rev. B. 46 (1992) 16067–16080。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.16067。 [48] J.-C. Tung, D.-Y. Wang, Y.-H. Chen, P.-L. Liu，NO2和硫化氢吸附过程中功函数变化对钯掺杂 ZnGa2O4(111) 薄膜的影响：第一性原理研究，Appl. Sci. 11 (2021)。https://doi.org/10.3390/app11115259。 [49] Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, Y. Li，Ga2O3 多纳米线气体传感器对氧气和一氧化碳的传感，Sens. Actuators B Chem. 129 (2008) 666–670。https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.055。 [50] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao，金属氧化物气体传感器：灵敏度和影响因素，Sensors. 10 (2010) 2088–2106。https://doi.org/10.3390/s100302088。 [51] H. Bae, M. Park, B. Jang, Y. Kang, J. Park, H. Lee, H. Chung, C. Chung, S. Hong, Y. Kwon, B.I. Yakobson, H. Lee，金属卟啉类石墨烯选择性捕获二氧化碳的高通量筛选，Sci. Rep. 6 (2016) 21788。https://doi.org/10.1038/srep21788。 [52] M.J. Frisch, G. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, Gaussian 09W，修订版 A. 02，载于：2009。 [53] J.-D. Chai, M. Head-Gordon，具有阻尼原子间色散校正的长程校正杂化密度泛函，Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 6615–6620。https://doi.org/10.1039/B810189B。 [54] J.-D. Chai, M. Head-Gordon，长程校正杂化密度泛函的系统优化，J. Chem. Phys. 128 (2008) 084106。https://doi.org/10.1063/1.2834918。