[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201412121

www.whxb.pku.edu.cn

二维 Ti_2C 与 Ti_3C_2 表面 OH、O、F、Au 的吸附活性

杨建辉^{1,*} 张绍政¹ 计嘉琳² 韦世豪³¹衢州学院教师教育学院, 浙江 衢州 324000; ²衢州学院化学与材料工程学院, 浙江 衢州 324000;³宁波大学理学院微电子科学与工程系, 浙江 宁波 315211)

摘要: 较高的比表面积与稳定性使得二维 Ti_2C 与 Ti_3C_2 结构在贵金属催化剂载体、锂离子电池、储氢材料等领域具有重要的应用前景. 研究 Ti_2C 、 Ti_3C_2 的表面吸附活性有助于认识其表面特征. 第一性原理计算研究显示: Ti_2C 与 Ti_3C_2 对 O、OH、F 具有较强的吸附活性. 通过比较 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 $\text{Ti}(001)$ 、 $\text{TiC}(001)$ 的表面电子结构, 我们发现 Ti_2C 与 Ti_3C_2 较强的表面吸附活性来自于表面 Ti 原子未极化的 3d 轨道. 这使得 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面通常覆盖有 O、F、OH. 吸附了 O、OH 基团的 Ti_2C 与 Ti_3C_2 结构($\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$)对 Au 原子的吸附能随 OH 比例的增大而增大.

关键词: 二维结构; 第一性原理; Ti_2C ; 吸附

中图分类号: O647

Adsorption Activities of O, OH, F and Au on Two-Dimensional Ti_2C and Ti_3C_2 Surfaces

YANG Jian-Hui^{1,*} ZHANG Shao-Zheng¹ JI Jia-Lin² WEI Shi-Hao³¹College of Teacher Education, Quzhou University, Quzhou 324000, Zhejiang Province, P. R. China; ²College of Chemical and Material Engineering, Quzhou University, Quzhou 324000, Zhejiang Province, P. R. China; ³Department of Microelectronic Science and Engineering, Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: Two-dimensional Ti_2C and Ti_3C_2 structures are highly stable and have high specific surface areas, and therefore represent promising materials with potential applications as carriers in transition metal catalysis, Li-ion batteries, and hydrogen storage devices. It was envisaged that investigating the surface adsorption activities of Ti_2C and Ti_3C_2 would provide useful information about their surface properties. The results of a first-principles study showed that the adsorption energies of OH, O, and F on Ti_2C and Ti_3C_2 surfaces were quite high. By comparing the electronic properties of Ti_2C , Ti_3C_2 , $\text{Ti}(001)$, and $\text{TiC}(001)$, we found that the un-polarized Ti-3d orbitals were responsible for the high surface adsorption activities of these materials. The high surface adsorption activities of the Ti_2C and Ti_3C_2 materials caused them to be terminated with O, F, and OH surface groups. The surface adsorption energies of the Au particles on the $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ surfaces increase as the ratio of OH increased.

Key Words: Two-dimensional structure; First-principles; Ti_2C ; Adsorption

1 引言

实验研究发现前过渡金属碳氮化物(Ti_2C 、 Ti_3C_2 、

Ti_3C_2 、 Ti_4C_3 、 V_2C 、 Nb_2C 等)可以形成稳定的、只有3–7层原子厚的二维结构, 称为Mxene.^{1–7}目前的实验

Received: October 17, 2014; Revised: December 12, 2014; Published on Web: December 12, 2014.

*Corresponding author. Email: jianhuiyoung@gmail.com; Tel: +86-570-8026589.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (11347138) and Talent Training Funds of Quzhou University, China (BSYJ201311).

国家自然科学基金(11347138)和衢州学院人才基金(BSYJ201311)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

与计算研究进一步表明它们在电化学电容器、² 锂电池、^{6,8-10} Pb 原子吸附、¹¹ 储氢^{12,13} 和贵金属催化剂载体等领域具有重要的应用前景. Mxene 的化学式为 $M_{n+1}X_n$, 其中 $n=1, 2, 3$; $X=C, N$; M 为前过渡金属. 将三元层状结构 $M_{n+1}AX_n$ (其中 A 为 Al、Si 等) 浸泡在氢氟酸中可以得到 Mxene 结构. 制备过程使得 Mxene 表面通常覆盖有 O、F、OH 基团.¹⁰ Mxene 具有多样性的元素组合. 通过改变组成元素, Mxene 的电子特征可以得到相应调节, 从而使其在电子器件领域具有重要的应用前景.^{5,8} 例如, 表面吸附有氧原子的 Sc_2C 、 Zr_2C 、 Hf_2C 结构是超薄的半导体材料.¹⁴ 再者, Mxene 超薄的特性使得其具有较高的比表面积. 因此, 它们与石墨烯类似, 有望成为贵金属催化剂 (Au、Pt 等) 的载体.¹⁵⁻¹⁷

Mxene 的表面吸附活性也因此成为一个重要的研究课题. 计算与实验研究表明 Ti_2C 和 Ti_3C_2 具有较高的表面吸附活性. 它们极易与空气中的 O_2 反应形成 $Ti_{n+1}C_nO_2$ 结构.^{5,12,18,19} H_2 与 O_2 可以在 Ti_2C 表面直接离解.^{12,18} Ti_3C_2 可以在常温下与 H_2O 发生反应.⁵ 然而, Ti_2C 、 Ti_3C_2 高表面吸附活性的内在原因以及其与电子结构之间的关系尚不明确. 另外, Ti_2C 、 Ti_3C_2 有望和 TiC 、 TiO_2 一样成为 Au 催化剂载体. 因此, 研究其表面 Au 原子的吸附活性有助于促进其在 Au 催化剂载体领域的应用.

在本文中, 我们利用第一性原理方法研究了 Ti_2C 与 Ti_3C_2 表面 O、OH、F 的吸附能, 并将它们与 $Ti(001)$ 、 $TiC(001)$ 表面对比. 较强的吸附能说明 Ti_2C 与 Ti_3C_2 表面通常吸附有 O、F、OH 基团. 电子结构研究显示 Ti_2C 与 Ti_3C_2 表面吸附活性主要来自于表面 Ti 原子未极化的 $3d$ 轨道. 接着, 分析了 $Ti_2CO_{2-2x}(OH)_{2x}$ 、 $Ti_2CO_{2-2x}F_{2x}$ 、 $Ti_3C_2O_{2-2x}(OH)_{2x}$ 、 $Ti_3C_2O_{2-2x}F_{2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 表面 OH、F、O 的电子结构特征. 最后, 计算了 Au 原子在这些二维结构表面的吸附能, 分析了 O、OH、F 电子结构特征与 x 值对 Au 吸附能的影响.

2 晶胞模型与计算方法

我们选择 3×3 的二维 Ti_2C 、 Ti_3C_2 结构的超晶胞为模拟对象, 结构如图 1 所示. 晶格参数为 $3a_0 \times 3a_0 \times 30$, 其中 a_0 是通过能量优化得到的晶格长度. 计算得到 Ti_2C 、 Ti_3C_2 的 a_0 分别是 0.307、0.310 nm, 与先前的研究结果^{3,12} 相吻合. 对于 Ti_2C 、 Ti_3C_2 结构表面的单原子吸附, 其覆盖度为 1/9 ML (monolayer), 此时晶格参数固定不变. 满吸附时, 即吸附原子或基团数

图1 $Ti(001)$ (a)、 $TiC(001)$ (b)、 Ti_2C (c) 和 Ti_3C_2 (d) 的俯视图; Ti_2C (e) 和 Ti_3C_2 (f) 的侧视图

Fig.1 Top views of $Ti(001)$ (a), $TiC(001)$ (b), Ti_2C (c), and Ti_3C_2 (d); side views of Ti_2C (e) and Ti_3C_2 (f)

目等于表面 Ti 原子数目, 晶格参数与原子位置都得到了优化. 计算结果显示满吸附对晶格长度存在较小的影响. H、O、F、OH 在 Ti_2C 表面满吸附时的晶格长度分别是 0.307、0.304、0.306、0.307 nm; 在 Ti_3C_2 表面满吸附时的晶格长度分别是 0.307、0.304、0.308、0.310 nm. 我们选择 5 层 2×2 与 3×3 的超晶胞结构作为 $TiC(001)$ 与 $Ti(001)$ 的表面模型, 其中真空层厚度大于 1.5 nm. 对于 Ti_2C 与 Ti_3C_2 表面原子或基团的吸附位点, 计算了第二层为 Ti 原子的空心位点(A)、Ti 顶位(B)、第二层为 C 原子的空心位点(C)以及桥位(D). 对于 $Ti(001)$ 表面, 计算了 Ti 顶位(B)、Ti 桥位(D)、底部没有原子的空心位(C)以及第二层具有一个 Ti 原子的空心位(A). 对于 $TiC(001)$ 表面, 计算了 Ti 顶位(B)、Ti-C 桥位(D)、C 顶位(F)、空心位(E). 吸附能(E_{ad})的计算方法如下:

$$E_{ad} = (E_1 + mE_2 - E_i) / m \quad (1)$$

其中 E_i 是基底的能量, E_2 是被吸附物气态时的能量. E_i 是吸附体系的总能量, m 是吸附分子数或原子数.

计算采用自旋极化密度泛函理论, 整个计算过程在 VASP 软件包²⁰⁻²² 中完成. 采用 PAW 赝势与 PBE 函数处理交换关联能.²³ 平面波基函数的截断能为 500 eV.^{24,25} 离子弛豫受力收敛标准为 $0.2 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$. K 空间网格采用 M-P 方法²⁶ 设置. 其中 Ti_2C 、 Ti_3C_2 的 K 空间网格为 $3 \times 3 \times 1$, $TiC(001)$ 与 $Ti(001)$ 的 K 空间网格是 $5 \times 5 \times 1$. 研究过程采用 Bader 电荷分析方法²⁷ 计

算原子的电子数.

3 结果与讨论

3.1 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 $\text{Ti}(001)$ 以及 $\text{TiC}(001)$ 的表面 H、O、OH 吸附活性

首先, 通过比较 H、O、F、OH 分别在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 $\text{Ti}(001)$ 以及 $\text{TiC}(001)$ 表面的各种不同吸附位置的能量, 我们寻找到了各吸附物在这四个表面的最稳定吸附位点, 见表 1. H、O、F 以及 OH 在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面的最稳定吸附位点均为空心位点(A). 它们在 Ti_2C 表面的最稳定吸附构型见图 2. 此时, 吸附物与周围 3

表 1 H、O、F、OH 在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 $\text{Ti}(001)$ 以及 $\text{TiC}(001)$ 表面的吸附能(E_{ad})

Table 1 Adsorption energies (E_{ad}) of H, O, F, and OH adsorption on Ti_2C , Ti_3C_2 , $\text{Ti}(001)$, and $\text{TiC}(001)$ surfaces

Adsorption		E_{ad}/eV			
		Ti(001)	Ti_2C	Ti_3C_2	$\text{TiC}(001)$
H	single atom	3.34(A)	3.55(A)	3.45(A)	2.77(F)
	full	3.39	3.54	3.44	2.50
O	single atom	8.77(E)	8.42(A)	8.37(A)	5.42(G)
	full	8.19	7.92	7.79	5.44
F	single atom	6.59(E)	6.61(A)	6.53(A)	3.87(B)
	full	6.55	6.57	6.52	3.49
OH	single atom	5.62(E)	5.62(A)	5.55(A)	2.42(B)
	full	5.34	5.38	5.32	—

The coverage of single atom adsorption on Ti_2C , Ti_3C_2 , and $\text{Ti}(001)$ surfaces is 1/9 ML (monolayer), while it is 1/4 ML on $\text{TiC}(001)$ surface. A, B, E, F, and G in brackets represent the most stable adsorption sites shown in Fig.1.

个 Ti 原子均成键. Ti 顶位(B)与桥位(D)的吸附非常不稳定. 在结构优化过程中, 吸附原子直接迁移到空心位点(A).

众所周知, $\text{Ti}(001)$ 结构具有较强的还原性, 这导致其对 H、O、F、OH 的吸附能较强. Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面这些最稳定吸附位点的吸附能显示: 它们对 H、O、F、OH 的吸附能也非常大, 接近 $\text{Ti}(001)$ 表面, 远高于 $\text{TiC}(001)$ 表面. 以 F 原子的吸附为例, Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面 F 原子的吸附能分别为 6.61、6.53 eV, 与 $\text{Ti}(001)$ 表面的吸附能(6.59 eV)相近, 而 $\text{TiC}(001)$ 表面 F 原子的吸附能则只有 3.87 eV. H、O、OH 的吸附能也具有相类似的趋势. 之后, 将从电子结构角度分析这一现象的内在原因.

其次, O、F、OH 在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面的吸附能均高于 5.50 eV. 其中 O 在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面的吸附能分别高达 8.42、8.37 eV. 当 H、F、O、OH 在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面最稳定吸附位点(A)满吸附时, 吸附构型见图 2, 它们的平均吸附能略小于单原子吸附能. 但 Ti_2C 与 Ti_3C_2 表面的吸附能仍接近 $\text{Ti}(001)$ 表面, 并且 O、F、OH 的吸附能均高于 5.30 eV. 如此高的表面吸附能使得 Ti_2C 、 Ti_3C_2 极易与 O_2 、 H_2O 以及 HF 反应, 最后导致其表面覆盖有 O、F、OH 原子或基团. 同时, H 原子在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面的吸附能小于 O、OH、F. 因此, 在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 与氢氟酸溶液反应的过程中, H 原子极易被后三者取代, 最后形成 H_2 分子脱离 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面.¹⁷

3.2 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 $\text{Ti}(001)$ 以及 $\text{TiC}(001)$ 的电子特征

图 2 H、O、F、OH 在 Ti_2C 表面吸附时, 单原子吸附的俯视图(a1, a2, a3, a4)、满吸附的俯视图(b1, b2, b3, b4)和侧视图(c1, c2, c3, c4)

Fig.2 Top views of single atom adsorption (a1, a2, a3, a4), top views of full adsorption (b1, b2, b3, b4), and side views of full adsorption (c1, c2, c3, c4) for H, O, F, and OH adsorption on Ti_2C surfaces

Ti(001)、Ti₂C、Ti₃C₂、TiC(001)的表面吸附活性与其表面电子结构密切相关. Bader 电荷分析显示 Ti(001)表面 Ti 原子的电子数是 4.39, 其 3*d* 轨道主要聚集在 -3 ~ -1 eV 之间, 没有发生极化现象, 如图 3 所示. 这些费米能级附近未极化的 Ti-3*d* 电子具有较强的还原性, 使得 Ti(001)表面对 O、OH、F 具有较高的表面吸附活性.

与 Ti(001)不同, TiC(001)表面 Ti 原子的电子数是 1.81, 并且 3*d* 轨道发生了明显极化现象. 成键轨道、反键轨道分别聚集在 -4.5 ~ -0.5 eV、0.5 ~ 3.5 eV 之间, 见图 3. C-2*p* 轨道具有与 Ti-3*d* 轨道相似的分布区域(-4.5 ~ -0.5 eV). 这说明 TiC 结构中 C-2*p* 与 Ti-3*d* 轨道之间存在较强的耦合作用. TiC(001)表面 Ti 原子的轨道和电子数都与内部 Ti 原子相似. 这说明 TiC 表面 Ti 原子的悬挂键对其电子结构的影响较小. 事实上, TiC 表面与内部电子结构的差异主要表现在 C 原子上. 表面 C 原子具有 6.08 个电子, 而内部 C 原子则有 6.25 个电子. 因此, 随着 Ti-3*d* 电子被完全极化, TiC(001)表面 Ti 原子对 O、OH、F 的吸附活性较小.

Ti₂C、Ti₃C₂表面 Ti 原子的电子投影态密度介于 Ti(001)与 TiC(001)表面 Ti 原子之间. Ti₂C、Ti₃C₂表面 Ti 原子的电子轨道也都发生了极化, 并在 -5 ~ -2 eV 区域与 C-2*p* 轨道发生了明显共振. 同时, 它们的部分电子轨道在 -2 ~ 1 eV 之间与 Ti(001)表面比较

相似. 因此, Ti₂C、Ti₃C₂与 Ti(001)类似, 其表面的 Ti 原子在费米能级附近具有部分未极化的 3*d* 轨道. TiC(001)表面 Ti 原子的 3*d* 轨道则都被极化. 事实上, Ti(001)、Ti₂C、Ti₃C₂、TiC(001)四种结构的表面 Ti 原子均具有悬挂键. 而 Ti₂C、Ti₃C₂中的 Ti 含量过多, 使得 Ti 原子与 C 原子成键过程中存在部分 Ti-3*d* 轨道未与 C-2*p* 轨道参与耦合作用. 与 Ti(001)表面类似, 正是这些未被极化的 Ti-3*d* 轨道使得 Ti₂C、Ti₃C₂对 O、F、OH 具有较高的表面吸附活性. 然而, TiC(001)表面的 Ti-3*d* 轨道均被极化, 因此, 其对 O、F、OH 的吸附活性较低. 为了验证这些 Ti₂C、Ti₃C₂表面未被极化的 Ti-3*d* 电子轨道的影响, 进一步比较了 O、OH、F 满吸附前后的 Ti 原子的电子结构变化. 当 Ti₂C、Ti₃C₂表面满吸附 O 原子时, 表面 Ti 原子费米能级附近的 3*d* 轨道被完全极化, 成键与反键轨道密度增大, 见图 4. 这使得 Ti₂CO₂成为半导体结构. 由于 OH 与 F 只有一个空轨道, 因此, 当 Ti₂C 与 Ti₃C₂表面满吸附 OH、F 时, 表面 Ti 原子费米能级附近仍存在部分 3*d* 轨道.

总体而言, Ti₂C、Ti₃C₂表面未被极化的 Ti-3*d* 电子轨道使得它们具有较强的还原性, 进而对 O、F、OH 有较高的表面吸附活性, 最后使得它们极易与 O₂、H₂O 发生反应. 因此, 水中或氢氟酸溶液中的 Ti₂C、Ti₃C₂表面通常覆盖有 OH、O、F 基团,^{1,5} 形成了 Ti_{n+1}C_nO_{2-2x}(OH)_{2x}与 Ti_{n+1}C_nO_{2-2x}F_{2x}结构, 其中 0 < x <

图3 Ti(001)、Ti₂C、Ti₃C₂、TiC(001)结构中 Ti、C 原子的投影态密度(PDOS)

Fig.3 Projected density of states (PDOS) of Ti and C atoms in Ti(001), Ti₂C, Ti₃C₂, and TiC(001) structures

图4 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ ($n=1, 2$; $\text{T}=\text{O}, \text{OH}, \text{F}$) 表面 Ti 原子的 PDOSFig.4 PDOS of Ti atoms on $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ ($n=1, 2$; $\text{T}=\text{O}, \text{OH}, \text{F}$) surfaces

1. 在高温作用下, 这些表面基团可以被部分脱离.¹⁹

3.3 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 与 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 表面 O、F、OH 的电子特征

Ti_2C 、 Ti_3C_2 的实验制备过程中, O、OH、F 基团可能同时出现在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面.^{5,10} 为了研究 Ti_2C 在 Au 催化剂载体领域的应用以及 O、F、OH 基团对表面 Au 原子吸附活性的影响, 计算了 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ (其中 $x=k/9$, k 为 1–9 的整数) 的电子结构与 Au 原子的吸附能. 选择 O、OH 或 F 高对称排列的结构作为研究对象, 其相应结构如图 5 所示.

Ti_2CO_2 中 O 原子与 Ti_2CF_2 中的 F 原子的电子数分别是 7.32、7.83. 当 Ti、C、O 或者 F 结合形成 Ti_2CT_2 ($\text{T}=\text{O}, \text{F}$) 时, 电子从 Ti 转移到 O 与 F 原子上, 使得 F、O 的电子轨道填充度增加. $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 结构中, 表面 O 原子的平均电荷数随 x 的增大而单调上升, 见图 6. 随着表面 O 原子比率的减少, 更多的电子聚集到每个 O 原子的电子轨道上. 例如, $\text{Ti}_2\text{CO}_{0.22}(\text{OH})_{1.78}$ 表面 O 原子的电子填充度远高于 Ti_2CO_2 表面 O 原子的电子填充度, 见图 6(a, c). $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}\text{T}_{2x}$ ($\text{T}=\text{OH}, \text{F}$) 也具有类似的变化趋势. 事

图5 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ ($x=k/9$) 结构俯视图Fig.5 Top views of $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ ($x=k/9$) structures

图6 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{T}_{2x}$ ($\text{T}=\text{OH}, \text{F}$) 表面 O 原子的平均电子数 (N_{eO})

Fig.6 Average number of electrons of O atom (N_{eO}) in $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{T}_{2x}$ ($\text{T}=\text{OH}, \text{F}$)

(a), (b), and (c) (insets) are the electron density differences of Ti_2CO_2 , Ti_2CF_2 , and $\text{Ti}_2\text{CO}_{0.22}(\text{OH})_{1.78}$, respectively. The isosurface levels are set to $5 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ for (a) and (c), $28 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ for (b). Yellow and cyan represent electron depletion and accumulation, respectively.

实上, O 原子的价电子数为 6, 低于 OH 与 F 的价电子数(7). 因此, 当 Ti_2CT_2 表面 OH 与 F 的含量增加时, O 原子的电子轨道上的平均电子数也相应增加. F、O 原子较高的电子填充度使得它们变得更为惰性.

3.4 表面原子或基团 O、F、OH 对 Au 原子的吸附活性

我们考虑了 Au 在 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 表面的各种高对称的吸附位点: O 与 F 原子的顶位、桥位与空心位. 计算结果显示 Au 趋向于吸附在 Ti_2CO_2 、 Ti_2CF_2 的 O、F 顶位, 它们的吸附活性非常弱. 如图 7 所示, Au 在 Ti_2CO_2 表面 O 顶位的吸附能只有 0.35 eV, 远低于其在 $\text{TiO}_2(001)$ 表面的吸附能(1.67 eV). Ti_2CF_2 表面 F 原子的活性则更弱, Au 原子的吸附能只有 0.1 eV. 在 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 结构中, 部分 O 被 F 原子取代, Au 的吸附能仍非常小, 介于 Ti_2CO_2 与 Ti_2CF_2 之间.

当 $x < 0.3$ 时, Au 趋向于吸附在 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 的 OH 顶位, 吸附能大于 Ti_2CO_2 . 随着 x 的增大, OH 基团的吸附活性也相应增强. 这时, Au 趋向于吸附在 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 表面的 OH 桥位与空心位. 当 x 从 0.11 变化到 1 时, Au 的吸附能从 0.38 eV 增大到 3.07 eV. 与此同时, 更多的电子从 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 转移到 Au 原子, 使得 Au 原子的电子数从 11.15 增加到 11.67. 这表明 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 的还原性随着 x 的增大而增强. 因此, 可以通过改变 Mxene 表面 OH 的比例调节其表面吸附活性与电子结构. 在表面 O 原子上加 H 就可以将表面 O 原子改变成 OH 基团. 先前的研究²⁸ 也表明在 Pt、Pd 的催化作用下氢分子可以离解到氧

图7 Au 在 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 表面的吸附能(a)以及吸附态下 Au 原子的电子数 (N_{eAu}) (b)

Fig.7 Adsorption energies of Au on $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ and $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ surfaces (a) and the number of electrons of Au atom (N_{eAu}) for the adsorption state (b)

Inset is the electron density difference of Au adsorption on $\text{Ti}_2\text{CO}_{0.22}(\text{OH})_{1.78}$ surface. Isosurface level of the inset panel is set to $5 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$.

化物表面.

与 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 类似, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 表面 F 原子具有较高的电子填充度, 其对 Au 原子的吸附活性也非常弱, Au 原子仍趋向于吸附在 O 顶位; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 表面 OH 对 Au 原子的吸附能随 x 的增大而增大. 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{0.22}(\text{OH})_{1.78}$ 表面, Au 趋向于吸附在 OH 顶位, 吸附能为 0.40 eV. 随着 x 的增大, OH 顶位、桥位、空心位对 Au 的吸附能单调上升, 如图 8 所示. 当 $x=1$ 时 ($\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$), Au 原子的吸附能达到 3.22 eV. 因此, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 一样, 具有一定的还原性, 并且该还原性随 x 的增大而增强.

与 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 与 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 不同, 当 x 较小时 ($x < 0.22$), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 表面 O 原子对 Au 原子的吸附活性较强. 此时, 被吸附的 Au 原子失去电子, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 具有一定的氧化性. 例如, 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 表面, Au 原子趋向于吸附在 O 顶位, 吸附能为 0.63 eV, 大于 Ti_2CO_2 表面的吸附能(0.36 eV). 结构上, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 比 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 、 $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 多一层 TiC, 而它们的

图8 Au在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 表面的吸附能
Fig.8 Adsorption energies of Au on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ surfaces

表面特征一致. 我们先前的研究^{29,30}显示, TiC 是缺电子体系, 其具有一定的氧化性. 因此, TiC 层增强了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ ($x < 0.22$) 的氧化性. 进而导致其表面 O 原子对 Au 原子的吸附活性较强. Bader 电荷分析也显示, 在 Ti_2CO_2 表面, Au 失去 0.32 个电子, 而在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 表面则失去 0.38 个电子.

4 结论

第一性原理计算研究显示 Ti_2C 、 Ti_3C_2 对 O、OH、F 具有较高的表面吸附活性, 接近 $\text{Ti}(001)$ 表面, 远高于 $\text{TiC}(001)$ 表面. 电子结构分析表明 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面活性来自于未极化的 $\text{Ti}-3d$ 轨道, 而非悬挂键. O、OH、F 在 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面的吸附能高于 5.5 eV. 如此高的表面吸附能使得二维 Ti_2C 、 Ti_3C_2 表面通常覆盖有 O、OH、F. $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ 表面 F、O 原子较高的电子填充度使得它们对 Au 原子的吸附能较小, 低于 0.4 eV. $\text{Ti}_2\text{CO}_{2-2x}(\text{OH})_{2x}$ 中 OH 对 Au 的吸附能随 x 的增大而增大. $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面 Au 原子的吸附能高于 3 eV. 因此, 通过改变 Ti_2CT_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 表面的 OH 比例可以调节其电子结构与表面 Au 原子的活性.

致谢: 该计算在宁波大学超算中心完成, 在此表示非常感谢.

References

- (1) Naguib, M.; Halim, J.; Lu, J.; Cook, K. M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15966. doi: 10.1021/ja405735d
- (2) Lukatskaya, M. R.; Mashtalir, O.; Ren, C. E.; Dall'Agnese, Y.; Rozier, P.; Taberna, P. L.; Naguib, M.; Simon, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. *Science* **2013**, *341*, 1502. doi: 10.1126/science.1241488
- (3) Shein, I. R.; Ivanovskii, A. L. *Comput. Mater. Sci.* **2012**, *65*, 104. doi: 10.1016/j.commatsci.2012.07.011
- (4) Mashtalir, O.; Naguib, M.; Dyatkin, B.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 147. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.01.008
- (5) Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4248. doi: 10.1002/adma.201102306
- (6) Mashtalir, O.; Naguib, M.; Mochalin, V.; Dall'Agnese, Y.; Heon, M.; Barsoum, M.; Gogotsi, Y. *Nature Commun.* **2013**, *4*, 1716. doi: 10.1038/ncomms2664
- (7) Naguib, M.; Mashtalir, O.; Carle, J.; Presser, V.; Lu, J.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1322. doi: 10.1021/nn204153h
- (8) Tang, Q.; Zhou, Z.; Shen, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16909. doi: 10.1021/ja308463r
- (9) Come, J.; Naguib, M.; Rozier, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y.; Taberna, P. L.; Morcrette, M.; Simon, P. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, 1368. doi: 10.1149/2.003208jes
- (10) Naguib, M.; Come, J.; Dyatkin, B.; Presser, V.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. *Electrochem. Commun.* **2012**, *16*, 61. doi: 10.1016/j.elecom.2012.01.002
- (11) Peng, Q. M.; Guo, J. X.; Zhang, Q. R.; Xiang, J. Y.; Liu, B. Z.; Zhou, A. G.; Liu, R. P.; Tian, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4113. doi: 10.1021/ja500506k
- (12) Hu, Q. K.; Sun, D. D.; Wu, Q. H.; Wang, H. Y.; Wang, L. B.; Liu, B. Z.; Zhou, A. G.; He, J. L. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 14253. doi: 10.1021/jp409585v
- (13) Hu, Q. K.; Wang, H. Y.; Wu, Q. H.; Ye, X. T.; Zhou, A. G.; Sun, D. D.; Wang, L. B.; Liu, B. Z.; He, J. L. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 10606. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.037
- (14) Khazaei, M.; Arai, M.; Sasaki, T.; Chung, C. Y.; Venkataramanan, N. S.; Estili, M.; Sakka, Y.; Kawazoe, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2185. doi: 10.1002/adfm.v23.17
- (15) Moussa, S.; Abdelsayed, V.; El-Shall, M. S. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *510*, 179.
- (16) Song, E. H.; Wen, Z.; Jiang, Q. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3678. doi: 10.1021/jp108978c
- (17) Zan, R.; Bangert, U.; Ramasse, Q.; Novoselov, K. S. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1087. doi: 10.1021/nl103980h
- (18) Gan, L. Y.; Huang, D.; Schwingenschlogl, U. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13672. doi: 10.1039/c3ta12032e
- (19) Xie, Y.; Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y.; Yu, X.; Nam, K. W.; Yang, X. Q.; Kolesnikov, A. I.; Kent, P. R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6385. doi: 10.1021/ja501520b
- (20) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15. doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0
- (21) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169. doi:

- 10.1103/PhysRevB.54.11169
- (22) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251. doi: 10.1103/PhysRevB.49.14251
- (23) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- (24) Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758
- (25) Blochl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953
- (26) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- (27) Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. *J. Phys. -Condes. Matter* **2009**, *21*, 084204. doi: 10.1088/0953-8984/21/8/084204
- (28) Li, B.; Yim, W. L.; Zhang, Q.; Chen, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3052.
- (29) Yang, J. H.; Chen, Y. X.; Wu, L. H.; Wei, S. H. *Acta Phys. Sin.* **2014**, *63*, 237301. [杨建辉, 陈言星, 吴丽慧, 韦世豪. 物理学报, **2014**, *63*, 237301.]
- (30) Yang, J. H.; Ji, J. L.; Li, L.; Wei, S. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1821. [杨建辉, 计嘉琳, 李林, 韦世豪. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1821.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201408192