

华北电力大学

硕士学位论文

用于多 VOCs 传感的碳基单原子材料筛选与
实验研究

**Screening and experimental study of carbon-based
single-atom materials for multi-VOCs sensing**

2024 年 6 月

国内图书分类号：X
国际图书分类号：620

学校代码：10079
密 级：公开

硕士学位论文

用于多 VOCs 传感的碳基单原子材料筛选与 实验研究

硕 士 研 究 生：

导 师：

企 业 导 师：

申 请 学 位：能源动力硕士

专 业 领 域：能源动力

学 习 方 式：全日制

所 在 学 院：能源动力与机械工程学院

答 辩 日 期：2024 年 6 月

授 予 学 位 单 位：华北电力大学

Classified Index: X
U.D.C: 620

Thesis for the Professional Master's Degree

**Screening and experimental study of carbon-based
single-atom materials for multi-VOC sensing**

Candidate:

Supervisor:

Enterprise mentor:

Professional Degree Applied for: Master of Engineering

Speciality: Energy Power

Cultivation ways: Full-time

School: School of Energy Power and
Mechanical Engineering

Date of Defence: June, 2024

Degree-Conferring-Institution: North China Electric Power
University

华北电力大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的硕士学位论文《用于多 VOCs 传感的碳基单原子材料筛选与实验研究》，是本人在导师指导下，在华北电力大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果。论文中除已注明部分外不包含他人已发表或完成的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。论文由本人撰写，未使用人工智能代写。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签名：

日期：2024年06月01日

华北电力大学学位论文使用授权书

学位论文系研究生在华北电力大学攻读学位期间在导师指导下完成的成果，知识产权归属华北电力大学所有，学位论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。研究生完全了解华北电力大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，同意学校将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，允许论文被查阅和借阅，学校可以为存在馆际合作关系的兄弟高校用户提供文献传递服务和交换服务。本人授权华北电力大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。

本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

作者签名：

日期：2024年06月01日

导师签名：

日期：2024年06月01日

摘 要

一氯苯(Chlorobenzene, CB), 甲苯(Toluene, T)和二氯苯(Di-Chlorobenzene, DCB)作为具有代表性的挥发性有机污染物(Volatile Organic Compounds, VOCs), 主要来源于煤化工、石油化工、燃料和涂料制造、溶剂制造与使用等过程, 具有毒性、刺激性、致畸性和致癌作用; 泄露到环境中也具有高度危险性。因此, 检测环境中的 VOCs 对于保护环境和人体健康非常重要。在众多 VOCs 检测手段中, 气体传感器具有结构简单、体积小、时间分辨率高等优点, 具有广泛的应用前景。然而, 当前用于检测 VOCs 的金属氧化物、导电聚合物传感材料仍然面临成本高, 可检测 VOCs 种类少等挑战。为了解决这一问题, 本文选择了氮原子掺杂的碳基过渡金属单原子材料(TM₁-N_X-C)作为传感材料, 理论研究了 VOCs 在其上的吸附特性, 并对 TM₁-N_X-C 进行筛选, 对筛选后的 TM₁-N_X-C 研究了输运特性与理论恢复时间; 并对表现良好的材料进行制备, 研究其抗干扰能力和传感表现。

首先, 针对 CB、T、邻二氯苯(ortho-dichlorobenzene, o-DCB)、间二氯苯(meta-dichlorobenzene, m-DCB)和对二氯苯(para-dichlorobenzene, p-DCB)五种 VOCs 气体, 选择 40 种 TM₁-N_X-C(TM=Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn, X=0, 1, 2, 3)构型的碳基单原子基底作为传感材料进行研究, 采用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)研究了 TM₁-N_X-C 对于 VOCs 的吸附特性, 包括吸附能, 电荷转移, 带隙变化和功函数变化, 并得到其吸附类型。结果表明, 除了 Zn₁-N_X-C 之外, 其余的 TM₁-N_X-C 与苯系物的吸附都存在化学吸附, 化学吸附的 TM₁-N_X-C 材料的带隙和功函数在 VOCs 吸附前后也有着明显变化; 电子转移方面, 除了 Zn₁-N_X-C 中过渡金属原子为电子受体之外, 其余的 TM₁-N_X-C 中的过渡金属原子均为电子供体; 在所有的 TM₁-N_X-C 中, Cu₁-N₃-C 对于所有的五种 VOCs 气体都具有良好的吸附特性。

其次, 按照吸附能介于-0.6 eV~-1.0 eV 范围内, 电荷转移量大于 0.1 e, 带隙变化量大于 0.1 eV 的条件对所有体系进行筛选, 对筛选出的结果进行建模, 通过非平衡格林函数理论(Non-Equilibrium Green's Function theory, NEGF)模拟了这些体系的输运特性, 计算了这些 TM₁-N_X-C 材料的理论恢复时间。结果表明, 筛选出的 TM₁-N_X-C 材料对于 VOCs 均具有良好的传感特性, 在特定的电压范围内吸附 VOCs 前后的 TM₁-N_X-C 材料会出现明显的电流差异。部分 TM₁-N_X-C 对于可检测的 VOCs 的传感恢复时间较长, 重复利用性较差, 如 Fe₁-N₂-C 对于 T, Mn₁-N₂-C 对于 p-DCB, 其余大多数 TM₁-N_X-C 都具有良好的可重复利用性。

最后, 采用热解法制备了 Ni₁-N₃-C 和 Cu₁-N₃-C 两种 TM₁-N_X-C 材料, 并且采用层层自组装法将 TM₁-N_X-C 材料修饰至叉指电极表面制备了传感器, 设计并搭

建了实验台对 T, CB 和 o-DCB 三种气体进行了抗干扰和气敏性的实验, 结果表明, 常温下 Ni₁-N₃-C 和 Cu₁-N₃-C 传感器对于空气中的干扰气体不灵敏, 可以在日常环境下使用; 两种传感材料对于三种 VOCs 气体具有良好的传感性能, 对于 C B, T 和 o-DCB 的电流值变化分别在 9.5 mA 和 13 mA 以上, 其中 Cu₁-N₃-C 传感器对于不同的 VOCs 气体也有着不同的电流变化量, 电流差异值达到了 2 mA 以上, 可用于检测多种气体。

该研究提供了适用于多 VOCs 的气体传感器从理论到实验的整体研究方法, 为后续 VOCs 传感器的实际应用提供了理论和实验基础。

关键词: 碳基单原子; 传感器; 多 VOCs; 输运特性; 传感性能

Abstract

Chlorobenzene (CB), toluene (T), and dichlorobenzene (DCB) are representative volatile organic compounds (VOCs) mainly emitted from processes such as coal chemical industry, petrochemical industry, fuel and coating manufacturing, solvent manufacturing, and usage. They possess toxicity, irritancy, teratogenicity, and carcinogenicity, posing significant hazards upon release into the environment. Therefore, detecting VOCs in the environment is crucial for environmental protection and human health. Among various VOCs detection methods, gas sensors have advantages such as simple structure, small size, and high time resolution, showing promising applications. However, the metal oxide and conductive polymer sensing materials currently used for VOCs detection still face challenges such as high cost and limited detectable VOCs species. To address this issue, this study selects nitrogen-doped carbon-based transition metal single-atom materials (TM_1-N_X-C) as sensing materials. The adsorption characteristics of VOCs on TM_1-N_X-C are theoretically investigated, and TM_1-N_X-C is screened. The transport characteristics and theoretical recovery time of the screened TM_1-N_X-C are studied. Furthermore, materials with good performance are prepared, and their anti-interference ability and sensing performance are investigated.

Firstly, for five types of VOC gases including chlorobenzene (CB), toluene (T), ortho-dichlorobenzene (o-DCB), meta-dichlorobenzene (m-DCB), and para-dichlorobenzene (p-DCB), 40 configurations of carbon-based single-atom substrates of TM_1-N_X-C ($TM=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, \text{ and } Zn, X=0, 1, 2, 3$) are selected as sensing materials. Density Functional Theory (DFT) is employed to study the adsorption properties of TM_1-N_X-C for VOCs, including adsorption energy, charge transfer, bandgap variation, and work function change, and their adsorption types are determined. The results indicate that except for Zn_1-N_X-C , the adsorption of TM_1-N_X-C with aromatic compounds involves chemical adsorption. For TM_1-N_X-C materials with chemical adsorption, both bandgap and work function exhibit significant changes before and after VOCs adsorption, except for TM_1-N_X-C . Concerning electron transfer, transition metal atoms in TM_1-N_X-C except for Zn_1-N_X-C act as electron donors, while in Zn_1-N_X-C , the transition metal atom serves as an electron acceptor. Among all TM_1-N_X-C , Cu_1-N_3-C demonstrates favorable adsorption properties for all five types of VOC gases.

Next, based on the criteria of adsorption energy ranging from -0.6 eV to -1.0 eV, charge transfer exceeding 0.1 e, and bandgap variation exceeding 0.1 eV, all systems are screened. The results of the screening are then modeled, and the transport properties of these selected systems are simulated using Non-Equilibrium Green's Function theory (NEGF). The theoretical recovery time of these TM_1-N_X-C materials is calculated. The results indicate that the screened TM_1-N_X-C materials exhibit good sensing characteristics for VOCs. There are significant differences in current before and after VOCs adsorption with

n a specific voltage range for these TM_1-N_X-C materials. Some TM_1-N_X-C materials show relatively long sensing recovery times for detectable VOCs and poor reusability, such as Fe_1-N_2-C for T and Mn_1-N_2-C for p-DCB. However, most TM_1-N_X-C materials demonstrate good reusability.

Finally, Ni_1-N_3-C and Cu_1-N_3-C , two TM_1-N_X-C materials were prepared using pyrolysis method. These materials were then modified onto the surface of fork-shaped electrodes using layer-by-layer self-assembly method to fabricate sensors. Experimental setups were designed and constructed to evaluate the anti-interference and gas sensitivity of the sensors towards T, CB, and o-DCB gases. The results indicate that Ni_1-N_3-C and Cu_1-N_3-C sensors are insensitive to interference gases in ambient air at room temperature, making them suitable for everyday environmental usage. Both sensing materials exhibit excellent sensing performance towards the three VOCs gases. At concentrations of 100 ppm for CB and T, and 0.6 ppm for o-DCB, the current signal changes are above 9.5 mA and 13 mA respectively. Furthermore, different VOCs gases induce distinct changes in electrical signals, with the current difference values exceeding 2 mA for the Cu_1-N_3-C sensor, enabling detection of multiple gases. The experimental results are consistent with the computational findings.

This study presents a comprehensive research methodology from theory to experiment for the development of gas sensors applicable to multiple VOCs. It lays a theoretical and experimental foundation for the practical application of VOCs sensors in the future.

Keywords: Carbon-based single-atom; sensor; multiple VOCs; transport characteristics; sensing performance

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 课题背景	1
1.1.2 VOCs 检测技术	1
1.1.3 气体传感材料	3
1.2 国内外研究现状	5
1.2.1 金属氧化物传感器	5
1.2.2 MOF 传感器	5
1.2.3 碳基单原子材料	6
1.3 本文研究内容	6
第 2 章 研究方法和研究对象	9
2.1 密度泛函理论	9
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理	9
2.1.2 Kohn-Sham 方程	9
2.2 非平衡格林函数理论	10
2.3 计算公式	11
2.4 计算软件与计算参数	12
2.4.1 计算软件	12
2.4.2 计算参数	12
2.5 研究对象	13
2.6 本章小结	14
第 3 章 VOCS 在 TM_1-N_X-C 上的吸附特性	15
3.1 VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附能	15
3.2 TM_1-N_X-C 与 VOCs 之间的电荷转移	19
3.3 吸附类型	22
3.4 吸附 VOCs 前后 TM_1-N_X-C 的带隙变化	25
3.5 吸附 VOCs 前后 TM_1-N_X-C 的功函数变化	28
3.6 本章小结	31
第 4 章 VOCS 传感材料筛选及传感特性	32
4.1 适用于 VOCs 的传感材料筛选	32

4.2 运输模型构建与输运计算	36
4.2.1 运输模型构建	36
4.2.2 TM_1-N_X-C 的输运特性分析	37
4.3 TM_1-N_X-C 的恢复时间分析	45
4.4 本章小结	46
第 5 章 TM_1-N_X-C 对 VOCS 传感的实验研究	48
5.1 TM_1-N_X-C 材料的制备	48
5.2 传感器的制备	49
5.2.1 制备原理与所需材料	49
5.2.2 制备流程	50
5.3 传感器的气敏特性实验	51
5.3.1 实验装置及系统	51
5.3.2 实验原理与方法	52
5.4 TM_1-N_X-C 对 VOCs 的传感特性分析	52
5.4.1 传感器的抗干扰能力	52
5.4.2 传感器的气敏特性	53
5.5 本章小结	54
第 6 章 结论与展望	55
6.1 结论	55
6.2 展望	56
参考文献	57
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	66
致谢	67
附录	68

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

1.1.1 课题背景

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是常见的大气污染物^[1],我国对 VOCs 的定义为参与大气光化学反应的有机化合物^[2],包括烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等非甲烷烃类,醛、酮、醇、醚等含氧有机物,含氯有机物,含氮有机物,含硫有机物等^[3]。VOCs 种类繁多,组分复杂,对人体健康和生态环境都会产生不良影响^[4]: VOCs 是大气中二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA)和地表臭氧的重要前体物,在光照条件下,会与 NO_x 发生光化学反应,产生具有严重危害的光化学烟雾^[5,6];此外,多种 VOCs 组分具有毒性且散发刺激性气味,通过皮肤、呼吸道进入人体后,会对眼睛、呼吸道及皮肤等产生刺激,从而造成咽喉肿痛,皮肤过敏等现象,当环境中 VOCs 达到一定浓度,短时间内可使人头痛、呕吐,严重时甚至发生抽搐、昏迷,部分 VOCs 还具有致癌性、神经毒性、肝脏毒性及致突变性,可能会导致更严重的健康问题,如肺癌、结肠癌等^[7]。VOCs 来源广泛,主要可分为人为源和自然源两类^[8]。自然源包括植被释放、森林火灾、野生动物排放等过程,为不可控源;人为源主要来源于人类的生产生活过程,大致可分为工业源、交通源、农业源和生活源四类。工业源主要由溶剂使用、化学产品生产等众多工业过程产生^[9];交通源又可称为移动源,主要包括机动车、船只等的尾气排放;生活源主要由建筑涂料、家具等释放产生;农业源由秸秆等生物质的焚烧、土壤释放等产生。我国人为源 VOCs 排放量大,根据生态环境统计年报,2021 年我国 VOCs 污染物排放量达到了 590.2 万吨^[1,10]。氯苯(Chlorobenzene, CB), DCB(Di-Chlorobenzene, DCB), T(Toluene, T)是三种典型的工业生产中通过苯的氯化而产生的 VOCs,作为常见的化学原料,它们在工业中被广泛使用,但这三种 VOCs 对环境和人体有害^[2]。因此,环境中 VOCs 的检测至关重要。为了实现 VOCs 的检测和无害化处理,探索高性能的传感材料尤为重要。目前,开发出一种性能优良、反应快速和价格低廉的 VOCs 传感器仍然是一个挑战。

1.1.2 VOCs 检测技术

VOCs 检测技术主要可分为色谱分析法、光谱分析法、质谱分析法、化学分析法和传感器法等^[11],这些技术的原理各不相同,在检测精度、检测范围、检测成本、检测时间等方面也有较大的差异,下面分别对几种检测技术进行介绍。

(1)色谱分析法。色谱分析法是利用混合气体中各组分在色谱柱中的流动相和固定相间的分配系数不同实现对不同组分的分离^[12]。当样品被流动相带入色谱柱中运行时,样品中的各个组分在两相之间运动,为了在两相间形成平衡分配,各组分需要进行反复多次的分配、吸附、脱附、放出过程,由于每种组分的吸附性质、极性等不同,每种组分在色谱柱中的运动速度就不同,运动一段时间后,组分就实现了分离^[13]。一般是在流动相中分配系数大的组分先流出色谱柱,在固定相中分配系数大的组分后流出。各个组分按照顺序依次离开色谱柱后,进入检测器,检测器将组分和浓度信息转化为电信号,记录得到不同组分的色谱峰。

(2)光谱分析法。光谱分析法基于每种原子具有各自特征谱线的原理,根据待测气体的光谱鉴别物质的组成和相对含量^[14]。进行光谱分析时,可以利用发射光谱特征,也可以利用吸收光谱特征。吸收光谱基于气体对光的吸收现象建立,比如调谐二极管激光吸收光谱、红外吸收光谱、差分吸收光谱等;而发射光谱则利用气体对光的发射现象建立,如激光诱导荧光技术等^[15]。吸收/发射光谱以光的波长或波数作为横坐标,以待测气体对不同波长或波数光的吸收或发射强度为纵坐标,形成待测气体的特征光谱,根据特征光谱可以实现对气体的组分识别,根据吸收/发射光谱强度也可以对不同组分的含量进行测定。

(3)质谱分析法。质谱分析法主要根据待测气体碎片离子的质量和强度对气体进行定性及定量分析^[16]。质谱分析过程中,先使用电子轰击等方式将气态样品分子离子化(带电荷的原子、分子碎片、碎片离子等),再通过电场和磁场将运动的离子按照离子的质荷比进行分离,测量各种离子的强度^[17]。以离子的 m/z 为横坐标,电信号强度为纵坐标,构成质谱图^[18]。根据质谱图实现对待测气体的组分识别。

(4)化学分析法。化学分析法利用待测气体与相应试剂之间发生化学反应,观察反应产物,利用化学反应计量关系反推得到待测气体中某组分的含量^[19]。化学分析法主要用于检测甲醛、二硫化碳等气体^[20],比如利用乙酰丙酮分光光度法检测甲醛,通过甲醛与乙酰丙酮的相互作用生成黄色化合物,在波长为 412 nm 下进行分光光度测定^[21, 22]。

(5)传感器分析法。气体传感器技术是利用气敏材料对待测气体的物理或化学吸附作用,引发材料的电学、光学、磁学等性质的变化,在 VOCs 检测中应用广泛^[23]。常见的气体传感器根据工作原理可分为三类:电学类、光学类和质量类。电学类传感器主要利用吸附导致材料电学性质变化,如电化学式传感器、半导体式传感器等;光学类传感器则主要利用光谱吸收和荧光淬灭原理,如红外吸收传感器等;质量类传感器利用待测气体的吸附导致材料的导电率和质量变化,进而引起器件材料频率的变化。

在上述技术中, 色谱分析在 VOCs 检测中具有选择性好、检测限低、可靠性高等特点^[24], 许多监测标准都以色谱分析法为准, 一般色谱都要搭配检测器使用, 如气相色谱-质谱技术, 主要用于痕量 VOCs 的定性/定量分析, 但这种技术一般用于离线采样分析, 很难实时反映 VOCs 污染物的组分及浓度情况, 且该方法检测步骤繁琐, 时间长, 不适用于工业现场实时连续监测。化学分析法具有同样的特点, 虽然准确性好, 但通常更适合于实验室进行, 一般用于验证其他分析技术的可行性和准确性^[25]。光谱分析法具有快速且非破坏等优势, 适合于快速检测的应用场景, 目前已开发了多种基于光谱原理的在线检测技术, 如光离子化(Photo Ionization Detector, PID)在线监测技术、差分吸收光谱(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)技术等。这些技术响应速度快, 但各有不足, 如 PID 在线监测技术对低碳饱和烃响应弱, 响应因子也不一致, 并不能精准定量, 常用于监测预警; DOAS 技术成熟, 常用于 NO_x、SO₂ 等污染物的排放监测, 但能检测的 VOCs 种类有限, 对低浓度污染物检测误差较大。质谱分析法在在线监测领域有广泛应用, 如质子转移反应质谱法(Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry, PTR-MS)是在线监测 VOCs 的新兴技术, 检测速度快, 但准确性相对较差; 在线磁质谱技术可实现对多种 VOCs 的快速检测, 但检测混合气体时只能得到混合气体碎片离子分布, 无法直接获得待测物质的组分和浓度信息, 需要搭配相应的实时质谱解析算法使用。与上述几种方法相比, 气体传感器技术具有结构简单、体积小、成本低、时间分辨率高等优点, 更有利于实现大范围、多点位部署, 在 VOCs 排放检测中具有广泛的应用前景。

1.1.3 气体传感材料

目前用于 VOCs 气体检测的传感材料主要是金属氧化物^[26], 导电聚合物^[27]和碳基材料^[28], 其中金属氧化物和碳基材料传感器目前应用最为广泛。接下来将主要介绍金属氧化物传感器, 碳基材料传感器和本研究采用的 TM₁-N_x-C。

自 20 世纪 60 年代半导体金属氧化物的传感能力被证明以来, 基于这些材料的气体传感器引起了相当大的关注。与传统技术相比, 这些设备在检测有毒气体和 VOCs 方面具有很好的特性, 因此在环境监测、化学过程控制、确保人身安全等方面发挥着关键作用^[29]。随着更加深入的研究, 此类设备的传感性能, 灵敏度和检测极限也得以大大提高, 主要通过采用具有不同形状的金属氧化物纳米结构来实现。例如尺寸在纳米级别的纳米颗粒、纳米线、纳米棒和纳米管^[30, 31]。但到目前为止, 没有一种特定类型的金属氧化物传感器能显示出最佳的整体性能^[32]。在所考虑的传感器设备中, 基于金属氧化物的电导气体传感器是最有希望监测 VOCs 的传感器^[33]。这些类型的设备具有许多优点, 如灵敏度高、尺寸小、易于使

用、便于携带、设计简单、在线操作、响应时间快、可在同一过程中重复使用的稳定性、制造简单、尺寸紧凑、实时检测、检测限低、成本低和功耗低^[34]。尽管金属氧化物传感器有许多值得注意的优点，但其也存在明显的缺点，如需要较高的工作温度^[35](通常为150–500°C)；在检测气体方面的选择性较差等，这是传感器的功能原理导致的^[36]。金属氧化物传感器的高灵敏度是由于晶界效应，该晶界效应是由离子吸附的氧引起的，导致晶粒表面的能带弯曲，从而导致晶粒之间的能垒变化，传感器的电导指数依赖于该能垒的高度^[37]。任何在表面化学吸附或与离子吸附的氧相互作用的气体都会改变能垒。因此，金属氧化物传感器显示出对除CO₂之外的几乎所有相关目标和干扰气体的响应^[38, 39]。

金属-有机框架(MOFs)是一类应用广泛的晶体微孔或中孔杂化材料，在过去20年中得到了广泛的开发和研究^[40-43]。MOFs由基于金属阳离子的节点和通过配位键连接的有机连接体构建。金属二次建筑单元(SBU)和有机连接体之间的各种化学组合产生了不同的拓扑结构和扩展的物理和化学性质^[44]。这些显著的特性通常包括可定制的孔隙率、高表面积、化学/热稳定性等^[45, 46]。因此，MOFs有着广泛的应用，如气体分离、气体储存、催化和生物应用等^[47, 48]。MOFs也是气体传感领域的有吸引力的候选者，原因如下：(1)它们的固有孔隙率有利于扩散、吸收和/或与气体分子的相互作用^[49, 50]；(2)它们可以提供各种活性位点，例如开放的金属配位位点以及气体和配体之间可能的分子间偶联(氢键、 π - π 相互作用等)。这些位点有利于与靶气体分子的选择性结合^[51]；(3)它们可调的孔径可以实现分子筛现象，也可以提高选择性；(4)主客体相互作用可以导致化学物理性质(电阻、质量、磁性、颜色等)的可检测变化，有利于进一步的信号转导和定量分析^[52]；(5)可逆的物理吸附过程保证了MOFs的可重复使用性^[53, 54]；在化学吸附的情况下，可能会出现不可逆的反应，但会导致更高的灵敏度和选择性^[55]。可见，MOFs在气体吸附和检测方面具有很强的竞争力，尤其是对VOCs^[56, 57]。因此，MOFs在气体传感方面的应用前景广阔。

作为MOF的衍生，TM₁-N_x-C以其独特的特性在催化、能源和生态等领域被广泛应用，它们的高表面积、大小、形状、孔隙度以及通过化学功能设计结合额外部分的可能性是富含碳材料催化活性的必要条件^[58]。尽管TM₁-N_x-C在气体吸附和催化方面应用潜力很大，但TM₁-N_x-C在气体传感方面的应用仍然十分有限，关于TM₁-N_x-C对于多种VOCs的气敏特性尚不明确，关于此类的研究不够深入。因此本文理论研究了TM₁-N_x-C检测多种VOCs的机理，并对传感器性能进行了实验研究。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 金属氧化物传感器

Prasanth 等人^[59]利用包层改性技术对基于倏逝波的光纤 VOCs 传感器进行分析研究。使用射频(RF)磁控溅射在光纤的未包覆部分上分别沉积氧化锌(ZnO)、掺铝氧化锌(AZO)和氧化锡(SnO₂)薄膜, 针对丙酮、苯乙酮、乙醇和异丙醇(IPA)进行了测试, 发现 SnO₂涂层的传感器探头对于 VOCs 存在最大的响应。Marikutsa 等人^[60]比较了不同的原始金属氧化物和 Au 功能化金属氧化物对甲醇和丙酮的敏感性, 通过常用的水性沉积技术合成了 p 型(NiO、CuO、Co₃O₄)和 n 型(In₂O₃、ZnO、SnO₂、TiO₂ 和 WO₃)纳米结构金属氧化物, 采用胶体吸附法对金属氧化物进行了功能化处理, 研究了 Ag 对 VOC 敏感性的影响。Silambarasan 等人^[61]使用浸渍涂层法合成了镍泡沫, 用于室温下检测 VOCs。Cho 等人^[62]采用 Ar⁺轰击二次溅射法制备了晶粒尺寸为 5 nm 的高分辨率 p 型 MOS 纳米线阵列, 与先前报道的 p 型 MOS 传感器相比, 由此制备的 VOC 传感器具有更高的灵敏度, 以及更快的响应速度和更短的恢复时间。Horzum 等人^[63]以聚乙烯醇和金属盐为原料, 在水溶液中将纤维直接沉积在石英晶体微天平(QCM)的晶体表面, 用纳米结构的 PVA/金属前驱体纤维包覆晶体, 在 500 °C 的空气中煅烧 5 小时。形成的纳米纤维垫暴露于 VOCs 后, 化合物吸附在氧化纤维表面, 通过 FTIR 和 QCM 证实了化合物的物理吸附作用并用于 VOCs 的检测。Behi 等人^[64]用氧化锡(SnO₂)和氧化钨(WO₃)纳米粒子修饰石墨烯作为化学电阻材料检测 BTX 蒸汽。结果表明 SnO₂ 修饰的石墨烯对苯、T 和二甲苯表现出很高的敏感性。

1.2.2 MOF 传感器

Homayoonnia 等人^[65]使用 MOFs(Cu-BTC)纳米颗粒开发了用于检测 VOCs(甲醇、乙醇、异丙醇和丙酮)的电容式传感器设备, 通过使用铜板作为背电极, MOFs 纳米颗粒层作为电介质, 互连的银点作为电容器的上电极, 以三明治型式或平行板型式制造电容传感器。用于在环境条件下检测不同浓度的甲醇、乙醇、异丙醇和丙酮, 结果表明, 这些 VOCs 可以在 250 ppm - 1500 ppm 浓度下以高灵敏度成功检测。Tung 等人^[66]通过石墨烯和 MOFs 的简单剪切混合, 成功制备了三种不同的石墨烯-MOFs 杂化纳米复合材料(pG-Cu-BTC、pG-UiO66 和 pG-ZIF-8), 并证明其可用于制造具有较高灵敏度和选择性的 VOCs 生物标志物检测的化学电阻传感装置。Khoshaman 等人^[67]使用金属有机框架来检测 VOCs。使用定制的电喷雾系统在石英谐振器的表面沉积纳米多孔金属有机框架层, 以构建重量传感器, 并研究了该系统对三种不同浓度的溶剂(丙酮、四氢呋喃和异丙醇)蒸汽的响应, 结

果表明,电喷雾技术显著提高了石英谐振器的质量因数,从而提高了传感器的分辨率和稳定性,这些有机蒸汽的最小可检测浓度分别为 50 ppm、10 ppm 和 2 ppm。Li 等人^[68]通过对锌基金属-有机骨架的直接热解,合成了层次化中空 ZnO 纳米笼,气敏实验结果表明,与单一 ZnO 纳米颗粒相比,ZnO 纳米笼对低浓度 VOCs 的传感灵敏度和选择性显著提高。Sapsanis 等人^[69]基于铜离子与二羧酸苯(bdc)配体($\text{Cu}(\text{bdc}) \cdot \text{XH}_2\text{O}$)组装而成的二维周期多孔结构 MOF 在交叉指状电极上生长成薄膜,实现了平面兼容的低成本电容传感结构,用来检测湿度和 VOCs。

1.2.3 碳基单原子材料

$\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 作为良好的吸附材料应用广泛, Ma 等人^[70]研究了四种石墨烯基单原子铁吸附剂(Fe/GA)对 As_2 、 As_4 、 AsO 和 AsH_3 的吸附特性和竞争吸附行为,发现 Fe/GA 是一种具有高吸附容量和低成本的可用于多种 As 污染物的吸附剂。Gao 等人^[71]研究了用四种不同的石墨烯基底修饰 Pt-石墨烯对 NO 和 NH_3 的吸附,发现 $\text{Pt}/\text{XN}-\text{GN}$ 对 NO 和 NH_3 有较好的吸附作用。Yang 等人^[72]研究了石墨烯基底(Fe/GS)负载的单原子铁吸附剂对于 As_2O_3 、 Pb^0 、 PbO 和 PbCl_2 的吸附特性。除此之外,各种 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 作为均相催化剂和非均相催化剂的最佳替代品出现在各种催化应用中。可调节的形态,有序的孔隙率,以及通过各种金属轻松固定,使其成为许多重要催化应用的高效单原子催化剂^[73]。Zhang 等人^[74]通过 MOF 制备单原子 Ni 催化剂实现了对 CO_2 的高选择性还原。Zhang 等人^[75]以 Fe 修饰的 MOF 为前驱体,构建了具有分层多孔结构和良好导电性的 $\text{Fe}_1\text{-N-C}$,发现其性能比可逆氢电极更好。

1.3 本文研究内容

气体传感器具有结构简单、体积小、成本低、时间分辨率高等优点,更有利于实现大范围、多点位部署,具有广阔的应用前景。当前用作 VOCs 传感材料的高分子聚合物和金属氧化物仍具有成本较高,对不同气体敏感性差和实际使用温度区间受限的不足之处,因此选择 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 作为传感材料进行研究。本文研究路线如图 1-1 所示。

本文系统性的研究了 40 种 N 掺杂基底的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ ($\text{TM}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{X}=0, 1, 2, 3$)对于 5 种 VOCs($\text{CB}, \text{T}, \text{o-DCB}, \text{m-DCB}, \text{p-DCB}$)的传感特性。采用 DFT 理论计算的方法,研究了 VOCs 在 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 上的吸附能,电荷转移,得出了吸附 VOCs 前后 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 的带隙和功函数变化。基于传感特性对于 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 进行了筛选,采用 NEGF 理论,研究了筛选后的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 的输运特性,研究了 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 传感材料的理论恢复时间。根据理论计算

与筛选结果，设计并搭建了实验台，研究了 TM_1-N_x-C 对低浓度 VOCs 的检测，包括 TM_1-N_x-C 的抗干扰能力和对于 VOCs 的响应特性。本文的具体研究内容如下：

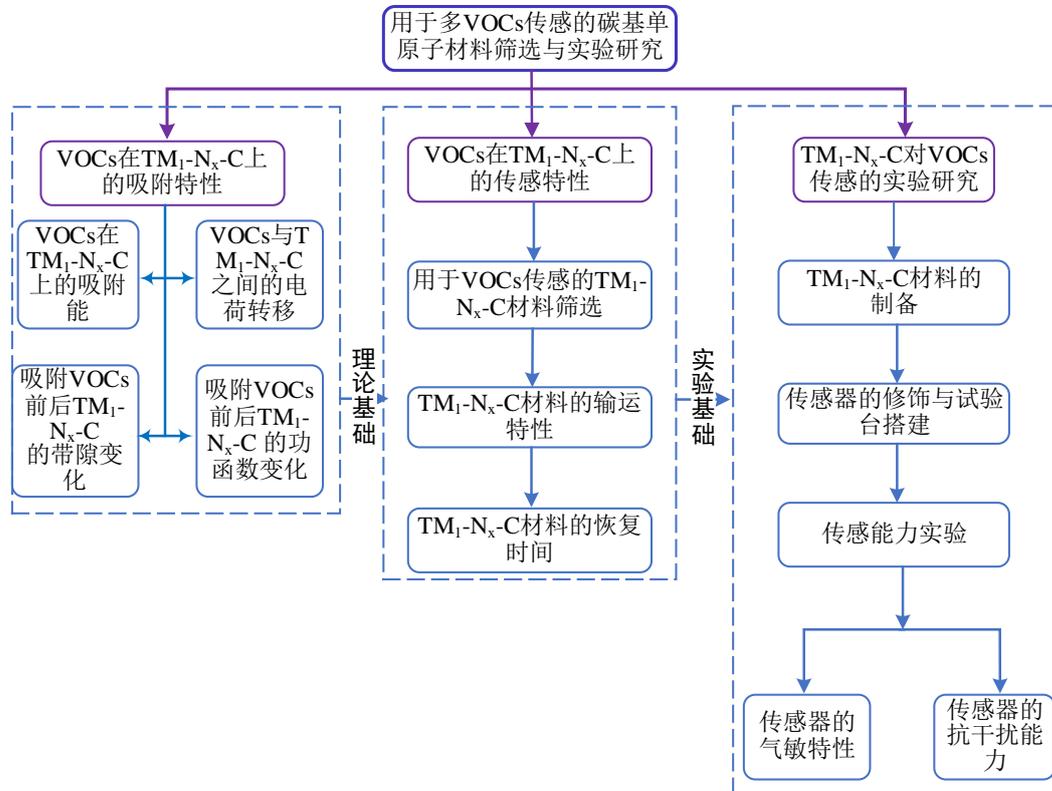


图 1-1 本文研究路线

(1) 选用单缺位掺杂 0 到 3 个 N 原子的 TM_1-N_x-C 来吸附 VOCs 分子。利用密度泛函理论计算并分析了 40 种构型的 TM_1-N_x-C ($TM=Ti, V, Cr, Mn, Mn, Fe, Co, Ni$ 和 $Cu, X=0, 1, 2, 3$) 对于 5 种 VOCs (CB, T, o-DCB, m-DCB, p-DCB) 的吸附特性。首先构建了不同 VOCs 在 TM_1-N_x-C 上的最佳吸附构型，并采用 DF T 理论计算了其吸附能。通过电荷分析得出了 VOCs 分子与 TM_1-N_x-C 分子间的电荷转移量，分析了 TM_1-N_x-C 上金属原子和 N 原子对于电荷转移量的贡献。从带隙和材料电导率之间的关系出发，计算分析了吸附 VOCs 前后 TM_1-N_x-C 材料的带隙变化和功函数变化，最终得出了 200 个体系下 TM_1-N_x-C 对于 VOCs 的吸附特性，用于筛选合适的传感材料。

(2) 根据气体传感的条件，通过吸附能，电荷转移量，带隙变化量对 TM_1-N_x-C 材料进行了筛选。对于筛选得出的 TM_1-N_x-C 材料，对其进行扩胞建模，设计电极和散射区域，结构优化后采用 NEGF 理论进行运输计算，得到了 TM_1-N_x-C 材料在不同偏置电压下的运输特性，分析得出了每种 TM_1-N_x-C 材料对于 VOCs 气体的理论检测范围。计算了 TM_1-N_x-C 传感材料的理论恢复时间。得到了可用于实验研究的 TM_1-N_x-C 。

(3)使用热解法对于 TM_1-N_x-C 传感材料进行了制备，得到了两种不同的 TM_1-N_x-C 材料(Ni_1-N_3-C , Cu_1-N_3-C)。采用层层自组装法将 TM_1-N_x-C 材料组装在叉指电极上得到两种 TM_1-N_x-C 传感器。设计并搭建实验台对于两种传感器的性能进行研究，分析了传感器的抗干扰性，对于不同的低浓度 VOCs 的传感特性。验证了理论计算的结果，得到了适用于多种 VOCs 检测的传感材料。

第 2 章 研究方法和研究对象

2.1 密度泛函理论

DFT 是通过电子密度来描述系统的性质和行为的理论和方法，广泛应用于材料科学、化学反应、表面科学等领域，特别是用来研究分子和凝聚态的性质，是凝聚态物理和计算化学领域最常用的方法之一^[76]。DFT 的优势包括可以处理较大的体系、计算速度较快，在研究精度较为一般的问题时，能够提供更接近实际情况的结果。相对于传统的实验研究，对于碳基材料的表面吸附与催化反应，DFT 计算能够准确捕捉到催化反应中的电子密度，吸附特性，带隙变化，功函数变化，费米能级等实验中难以观测到的信息，对于实验具有指导和预测作用，降低了对于催化材料的性质预测和结构筛选的时间和经济成本，缩短了材料研发周期^[77]。DFT 计算的基本思想是将多体量子问题中的波函数描述转化为电子密度的描述，该理论建立在 Hohenberg-Kohn 定理^[78]和 Kohn-Sham 方程^[79]的基础上。

2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn 定理是密度泛函理论的基础，Hohenberg-Kohn 定理指出，通过体系的电子密度，可以唯一地确定体系的势能，从而可以确定体系的基态特性。Hohenberg-Kohn 定理的核心是：体系中的所有物理量都可以被只包含电子密度的变量来唯一决定，通过变分原理来求解体系基态。该理论主要针对非均匀电子气模型，并由两条子定理构成：一、处在除电子相互作用以外的势的外部势下的任何相互作用的粒子系统，其外势可通过电子密度唯一决定；二、对于特定的外势，系统的准确基态能量即能量泛函的全局最小值。于是，体系的能量泛函可用 Hohenberg-Kohn 方程描述，其一般形式如下：

$$E(\rho, V) = \int V(r)\rho(r)dr + T[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2-1)$$

等式右边依次表示外场中的电子势能、动能、电子间的库伦作用和交换关联势能。但此定理并未给出电子密度函数、动能泛函和交换关联泛函的具体表达式，因此具体求解还是无法进行。Walter Kohn 和他的合作者在 Hohenberg-Kohn 定理的基础上进一步发展了 Kohn-Sham 方程，将多体问题转化为一个虚构体系的单体问题，从而使得密度泛函理论成为一种可行的计算方法。

2.1.2 Kohn-Sham 方程

Kohn-Sham 方程通过将多体问题转化为单电子问题，并引入一个交换相关势来描述体效应，给出了各项的具体描述形式，使 DFT 计算开始进入实际应用阶段。针对动能泛函提出使用无相互影响的粒子动能泛函来近似代替，而将二者的差异纳入交换关联泛函的未知项中，定义密度函数为：对 ρ 的变分采用 $\Phi_{i(r)}$ 的变分代替，拉格朗日乘子用 E_i 代替，则单电子方程形式变为：

$$\begin{aligned} V_{KS}[\rho(r)] &= V(r) + V_{coul}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \\ &= V(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \end{aligned} \quad (2-2)$$

相对于 Hohenberg-Kohn 方程，Kohn-Sham 方程给交换关联泛函以外的各项都赋予了明确的表达形式，并把复杂作用项也归并在此项中。因此计算难度得到简化，求解的主要问题开始转为如何描述交换关联泛函展开，同时，交换关联势的近似形式也直接决定了密度泛函理论的精度。

2.2 非平衡格林函数理论

非平衡格林函数理论是一种用于处理电子输运问题的理论框架^[80, 81]，在纳米电子学、分子电子学和量子输运等领域得到了广泛应用。它基于量子力学和统计力学的原理，描述了非平衡态的电子行为。在非平衡格林函数理论中，系统的电子态通过一对相互作用的格林函数来描述，分别为退相干与传播格林函数。这些格林函数可以用来计算电子的输运性质，比如电导率、电流和电子密度。使用 NEGF 求解电子输运性质的主要内容包括：构建描述体系的哈密顿量模型，建立连接矩阵描述电子与外部环境的互包括作用，求解 Bloch 方程^[82]得到传播格林函数，通过传播格林函数计算输运性质。在气体传感领域，NEGF 提供了一种理论框架，可以揭示电子在非平衡状态下的行为。

Bloch 方程是量子力学中描述电子在晶格结构中的运动的方程。该方程以瑞士物理学家 Felix Bloch 的名字命名，其一般形式如下：

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2-3)$$

式中 \hat{H} ——系统的哈密顿算符(eV)；

E ——系统的总能量(eV)；

$\Psi(r)$ ——波函数，表示电子在位置 r 时的概率振幅。

在晶体中，Bloch 定理指出，晶体中的电子波函数可以表示为平面波和周期函数的乘积形式：

$$\Psi_k(r) = e^{ikr} u_k r \quad (2-4)$$

式中 k ——倒易空间中的波矢(\AA^{-1})；

e^{ikr} ——平面波的运动(m/s)；

$u_k r$ ——周期函数，具有晶格周期性。

将这个波函数形式代入 Bloch 方程，可以得到 Bloch 方程在倒易空间中的形式：

$$H_{eff}(k)u_k(r) = E_k u_k(r) \quad (2-5)$$

式中 $\hat{H}_{eff}(k)$ ——倒易空间中的有效哈密顿算符(eV)；

$u_k(r)$ ——与具体晶体结构有关；

E_k ——与波矢相关的能带能量(eV)。

Bloch 方程的解描述了电子在晶格结构中的能带结构和波函数分布。通过求解 Bloch 方程，可以理解材料中电子的运动行为，例如能带结构、导电性质等。这对于理解和设计材料的电子性质，特别是在半导体和导体等领域中，具有重要的理论和实际意义。

2.3 计算公式

本文将金属原子掺杂到石墨烯基底中作为碳基单原子传感材料的活性中心，VOCs 分子进入传感体系后，与传感材料表面产生相互作用。用吸附能来表示 VOCs 分子与传感材料表面的作用强度，吸附能越大表示吸附强度越大，吸附能的计算公式如式 2-6：

$$E_{ads} = E_{base+gas} - E_{base} - E_{gas} \quad (2-6)$$

式中 E_{ads} ——气体分子在传感材料上的吸附能(eV)；

E_{base} ——传感材料体系的总能量(eV)；

E_{gas} ——气体分子的总能量(eV)。

用带隙变化量来表示气体分子吸附前后传感体系的带隙改变，计算公式如式 2-7：

$$\Delta E_g = E_{g(base+gas)} - E_{g(base)} \quad (2-7)$$

式中 $E_{g(base+gas)}$ ——气体分子吸附后传感体系的带隙值(eV)；

$E_{g(base)}$ ——气体分子吸附前传感体系的带隙值(eV)。

功函数又称逸出功，其定义为：把一个电子从固体内部刚刚移到此物体表面所需的最少的能量。其计算方式为体系真空能级与费米能级之间的差值，如式 2-8：

$$W_f = E_{vac} - E_{fermi} \quad (2-8)$$

式中 W_f ——体系的功函数(eV)；

E_{vac} ——体系的真空能级(eV)；

E_{fermi} ——体系的费米能级(eV)。

用功函数变化量来表示气体分子吸附前后传感体系的功函数改变，计算公式如式 2-9:

$$\Delta W_f = W_{f(base+gas)} - W_{f(base)} \quad (2-9)$$

式中 $W_{f(base+gas)}$ ——气体分子吸附后传感体系的功函数(eV);
 $W_{f(base)}$ ——气体分子吸附前传感体系的功函数(eV)。

2.4 计算软件与计算参数

2.4.1 计算软件

DFT 计算采用维也纳从头计算软件模拟包(Vienna Ab-initio Simulation Package, VASP), VASP 是由维也纳大学 Hafner 科研组研发的一种基于电子结构和量子力学-分子动力学的模拟软件包, 在磁学, 表面科学等领域应用广泛, 是材料模拟和计算科学研究中流行的商用软件之一。VASP 计算的预处理与后处理均采用处理软件 VASPKIT, 其可以对 VASP 的输入文件或数据进行预处理, 如本研究中生成带隙计算的输入数据, 生成功函数计算的输入文件等; 也可以对 VASP 输出的计算结果进行后处理, 如本研究中带隙的提取、虚频的矫正等。VASP 在进行计算任务时, 需要 POTCAR, POSCAR, KPOINTS 和 INCAR 四个输入文件, 其中 POSCAR 文件用以提供所需优化体系中原子的位置坐标, POTCAR 文件用以提供所需计算模型的赝势文件, 描述体系中对对应原子核和电子的相关信息; KPOINTS 文件用以决定在布里渊区的取样条件, 控制计算精度; INCAR 文件中用以提供截断能, 迭代次数与步长, 精确度, 收敛条件等计算信息。VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis)可以实现晶体结构建模、显示结构信息、电子结构可视化, 输出图片或转换结构文件格式等一系列功能。

输运计算采用由剑桥大学地球科学系 Emilio 教授、西班牙马德里 Autónoma 大学的 Soler 教授与其他大学的研究人员共同开发的西班牙千原子电子模拟倡议(Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms, SIESTA)与其输运计算模块 TranSIESTA^[83]。用于分子和固体的电子结构计算和分子动力学模拟。WXDragon 可以检查分子结构和转换结构文件格式, 本研究中主要进行文件转换以使用 SIESTA 进行计算。TBrians 用于对 TranSIESTA 输出结果进行后处理。

2.4.2 计算参数

所有 DFT 计算均采用 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[84]函数和投影仪增强波(PAW)^[85]方法。使用 DFT-D3 框架包括范德华相互作用以获得更精确的气体分子和催化剂表面之间更精确的相互作用。采用真空层为 15 Å 的单缺位石墨烯模拟 TM₁

-N_x-C，根据 K 点测试和截断能测试结果，如图 2-1 所示，几何优化 K 点采用 2×2×1，能量计算的 K 点采用 4×4×1，截断能大小设置为 450 eV。以 10⁻⁵ eV 自洽电子迭代作为收敛阈值，获取电子能量基态信息。将每个原子的力收敛准则设置为 0.02 eV/Å，并在吸附气体的 z 方向上加上 15 Å 的真空层，用以防止周期性导致的镜像从而引起的计算误差。电荷分析采用 Bader 电荷分析^[86]方法进行。在进行输运计算时，在气体分子吸附方向的上下两轴都加上 30 Å 的真空层^[87]，以确保输运计算的准确性。

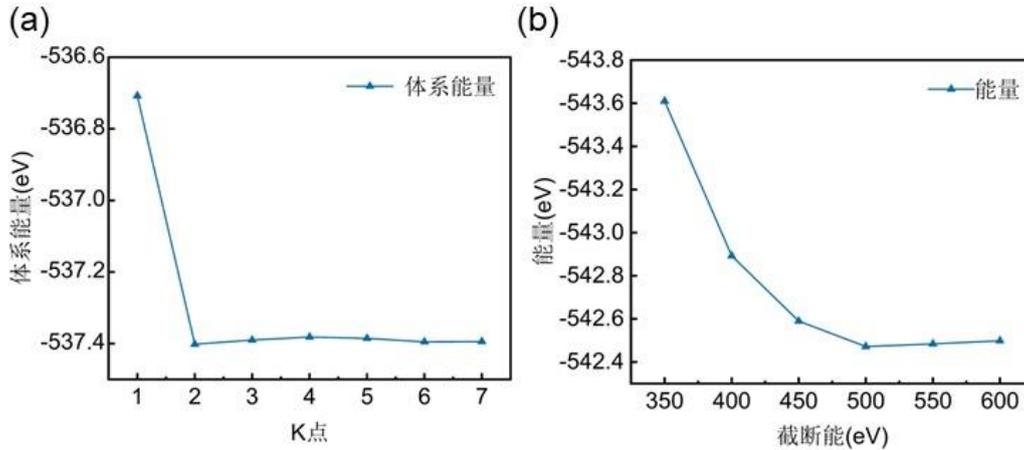


图 2-1 K 点测试和截断能测试，(a)K 点测试；(b)截断能测试

2.5 研究对象

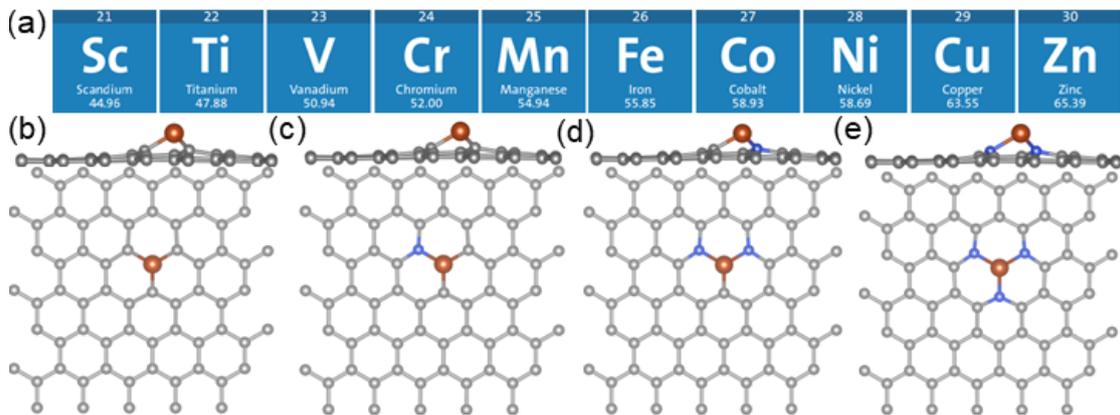


图 2-2 DFT 计算采用的 TM₁-N_x-C 模型，(a)本研究中采用的 10 种过渡金属元素；(b)~(e)本研究中采用的掺杂了 0 到 3 个 N 原子的 TM₁-N_x-C 材料基底

本文研究对象采用石墨烯基底的单缺位掺杂 0 到 3 个 N 原子的 TM₁-N_x-C 材料，单原子金属选择从 Sc 到 Zn 的 10 种过渡金属，如图 2-2(a)所示，这种结构在先前的研究中已被证明具有结构稳定性^[88-90]，并被广泛用于污染物的脱除研究^[91, 92]。在结构优化后用于进行计算，在进行 DFT 计算时采用 5×5×1 的结构，俯视图和侧视图如图 2-2(b)~(e)所示。图中，白色部分代表 C 原子，蓝色部分代表 N 原子，红色部分代表 TM 原子。

2.6 本章小结

本章主要对密度泛函理论，非平衡格林函数法进行了介绍，阐述了本研究中使用的 DFT 的基本定理和方程；然后依次介绍了本研究中使用的计算公式，主要软件，列举了进行计算需要的主要参数；最后介绍了本研究所采用的过渡金属元素和 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料模型。

第 3 章 VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附特性

TM_1-N_X-C 因其低成本和高活性被广泛应用。通过研究 VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附特性，可以得到 TM_1-N_X-C 用于 VOCs 传感的基本性质，为后续的筛选和传感模拟提供理论基础。

VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附特性主要包括 VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附能，VOCs 与 TM_1-N_X-C 之间的电荷转移量；吸附 VOCs 前后 TM_1-N_X-C 的带隙变化和功函数变化。通过吸附能和电荷转移量对吸附类型进行了划分。

3.1 VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附能

对于 TM_1-N_X-C 而言，已经有大量的研究证实过渡金属原子是其唯一活性位点，通过对过渡金属原子相邻的 C 原子进行改性，引入其他非金属元素如 N, S, P 等可以调控 TM_1-N_X-C 的性质^[91]。所有结构的吸附能数据如附录 1 所示，一般认为，吸附能在小于 -0.6 eV 时吸附稳定^[93]。5 种 VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的最佳吸附构型如附录 8 所示，计算得到的最佳构型与之前的研究相同^[49, 94-96]，证明了本文计算的合理性。VOCs 分子普遍以一种平行且带有一定倾斜角度的姿态吸附于 TM_1-N_X-C 基底上，且位于基底中过渡金属原子正上方，这种吸附构型出现的原因是，对于本文中的 5 种 VOCs 而言，其分子内具有两个不同的活性位点，分别为官能团与苯环，这两个活性位点在吸附时都存在与 TM_1-N_X-C 之间的相互作用，因此苯环上与官能团相邻的 C 原子位于过渡金属原子正上方距离最近。

首先研究 CB 在 TM_1-N_X-C 上的吸附能，如图 3-1 所示。在所有体系中，吸附最弱的是 Cu_1-N_X-C 和 Zn_1-N_X-C ，其中 Cu_1-N_0-C 和 Zn_1-N_0-C 的吸附能仅为 -0.248 eV 和 -0.240 eV，达到稳定吸附的仅有 Cu_1-N_3-C ，其吸附能为 -0.992 eV；吸附方面表现最好的体系为 Ti_1-N_X-C 和 V_1-N_X-C ，其中 Ti_1-N_3-C 和 V_1-N_3-C 的吸附能分别为 -1.343 eV 和 -0.758 eV，仅 V_1-N_0-C 不稳定；剩余 TM_1-N_X-C 中，达到稳定吸附的有 Sc_1-N_2-C ， Sc_1-N_3-C ， Cr_1-N_3-C ， Mn_1-N_3-C ， Fe_1-N_2-C ， Fe_1-N_3-C ， Co_1-N_2-C ， Co_1-N_3-C ， Ni_1-N_2-C 和 Ni_1-N_3-C 。

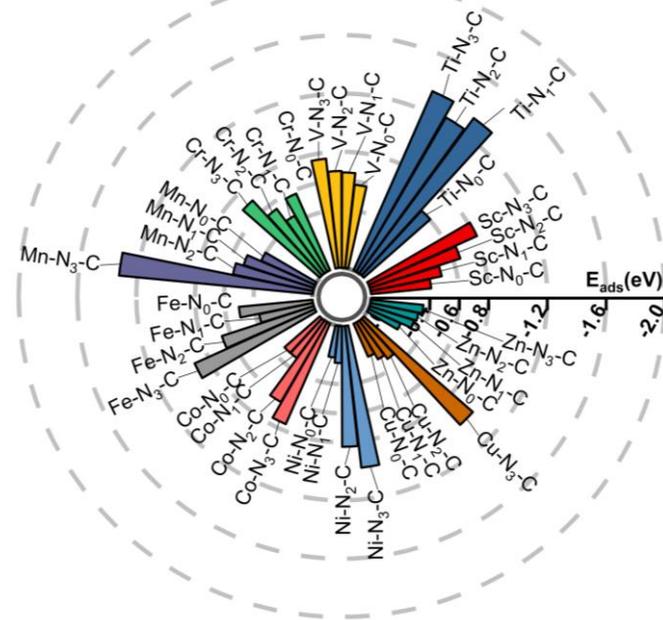


图 3-1 CB 在 TM_1-N_x-C 上的吸附能

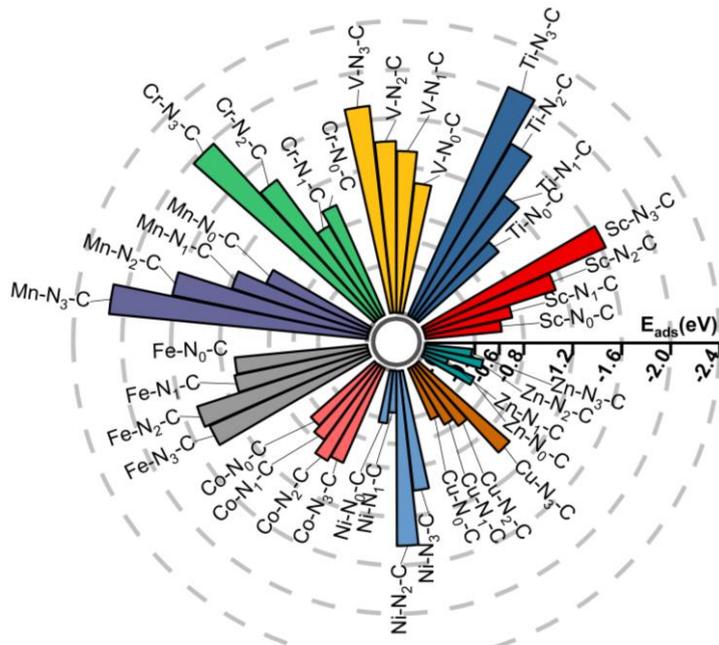


图 3-2 T 在 TM_1-N_x-C 上的吸附能

图 3-2 所示为 T 在 TM_1-N_x-C 上的吸附能，相对于 CB 而言，T 在 TM_1-N_x-C 上的吸附能更小，几乎没有出现不稳定的吸附。在所有体系中，吸附最差的是 Cu_1-N_x-C 和 Zn_1-N_x-C ，其中 Cu_1-N_0-C 和 Zn_1-N_1-C 的吸附能为 -0.459 eV 和 -0.205 eV ，达到稳定吸附的有 Cu_1-N_2-C 和 Cu_1-N_3-C ，其吸附能为 -0.617 eV 和 -0.995 eV ，均比 CB 更高；吸附表现最好的体系为 V_1-N_x-C 和 Mn_1-N_x-C ，其中 V_1-N_3-C 和 Mn_1-N_3-C 的吸附能分别达到了 -1.715 eV 和 -2.117 eV ，其余体系也均达到稳定吸附条件；剩余的 TM_1-N_x-C 中，未达到稳定吸附条件的只有 Ni_1-N_0-C 和 Ni_1-N_1-C 。

达到了稳定吸附条件的还有 $\text{Sc}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Sc}_1\text{-N}_3\text{-C}$, $\text{Ti}_1\text{-N}_1\text{-C}$, $\text{Ti}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Ti}_1\text{-N}_3\text{-C}$, $\text{Cr}_1\text{-N}_0\text{-C}$, $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Cr}_1\text{-N}_3\text{-C}$, $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 。

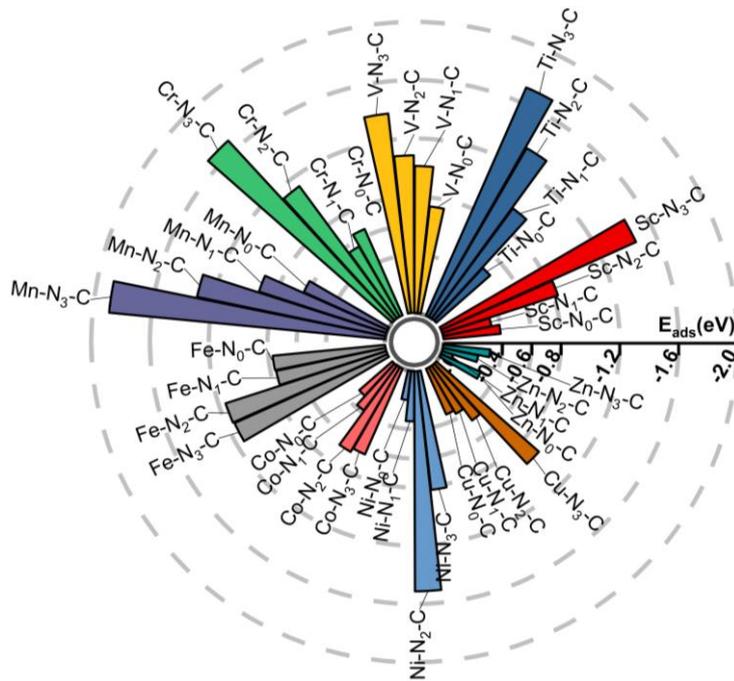


图 3-4 o-DCB 在 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 上的吸附能

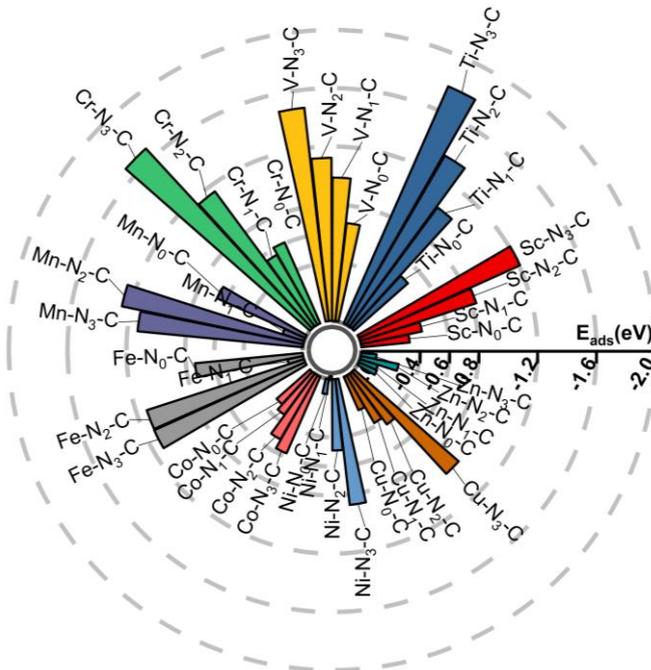


图 3-5 p-DCB 在 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 上的吸附能

通过吸附能计算结果可以发现，VOCs 在有 N 原子掺杂的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 上的吸附能比没有 N 原子掺杂的 $\text{TM}_1\text{-N}_0\text{-C}$ 基底上更小，例如 $\text{Ti}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 对于 CB 的吸附能比 $\text{Ti}_1\text{-N}_0\text{-C}$ 低了约 1.250 eV，这是因为掺杂了 N 原子导致 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 的性质更活泼了； $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 中活性位点为 Sc 到 Mn 原子的吸附能也比活性位点为 Fe 到 Zn 原

子的更负，这也是由于过渡金属原子的活性不同，在所有 5 种 VOCs 的吸附过程中， Ti_1-N_x-C 的吸附能最小； Zn_1-N_x-C 的吸附能最大，该体系没有一种结构达到稳定吸附。

3.2 TM_1-N_x-C 与 VOCs 之间的电荷转移

吸附过程通常伴随着电荷的转移与再分配，一般认为，电荷转移量越多则吸附越稳定，使用 Bader 电荷分析^[86]计算了 VOCs 与 TM_1-N_x-C 材料之间的电荷转移量，电荷转移量数据如附录 2 所示。几种典型的 $TM_1-N_x-C-VOCs$ 吸附构型的电荷差分密度图如图 3-6 所示，图中绿色部分代表失去电荷，黄色部分代表得到电荷，绿色或黄色部分体积越大说明电荷再分配越剧烈。从图中可以看出，VOCs 气体分子内部的 H 原子与 Cl 原子之间存在着最明显的电荷转移现象，但这并不是本研究的重点， TM_1-N_x-C 与 VOCs 分子之间的电荷转移主要发生在 TM_1-N_x-C 基底中的 N 原子和 TM 原子与 VOCs 气体分子中的 Cl 原子和 C 原子之间，除了 Zn_1-N_x-C 的 Zn 原子在电荷转移过程中充当电荷受体之外，其余 TM_1-N_x-C 的 TM 原子在电荷转移过程中均充当电荷供体，且为电荷供给量最大；N 原子对于电荷转移量的贡献仅次于 TM 原子；其他 TM 原子配位的 C 原子虽然也贡献出了电子，但其量过小可以忽略不计。

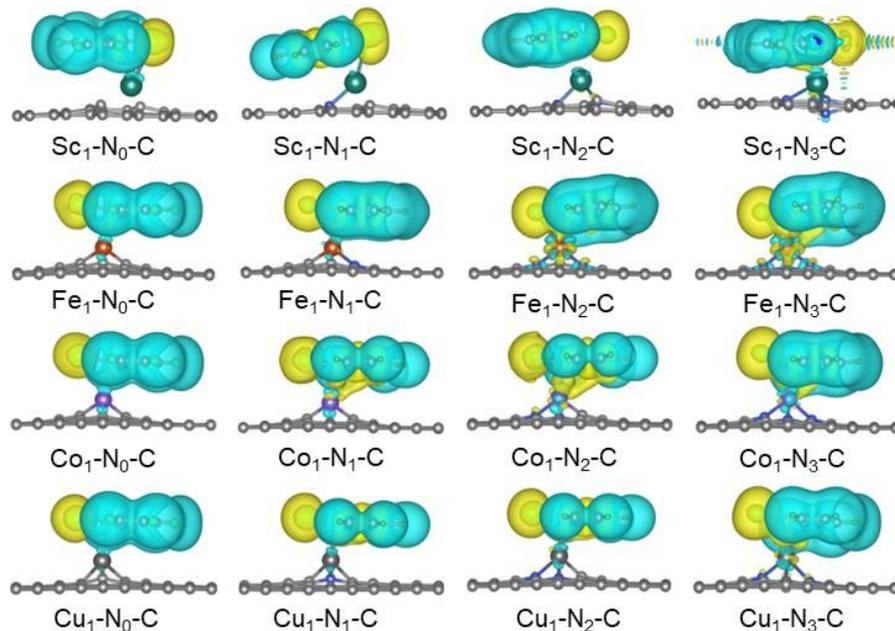


图 3-6 几种典型的 TM_1-N_x-C 与 VOCs 吸附体系的电荷密度差分图

CB 和 TM_1-N_x-C 之间的电荷转移量如图 3-7 所示， Sc_1-N_x-C 和 Zn_1-N_x-C 与吸附的 CB 之间的电荷转移量最小，均未超过 0.1 e，其中 Sc_1-N_2-C 和 Zn_1-N_0-C 与 CB 之间的电荷转移量仅为 0.043 e 和 -0.001 e； Cr_1-N_x-C 和 Mn_1-N_x-C 与 CB 之间的电荷转移量最大，其中 Cr_1-N_3-C 和 Mn_1-N_3-C 的电荷转移量分别达到了 0.422 e

和 0.419 e；其余的 TM_1-N_X-C 中，电荷转移量较大的还有 Cr_1-N_2-C ，电荷转移量为 0.409 e。

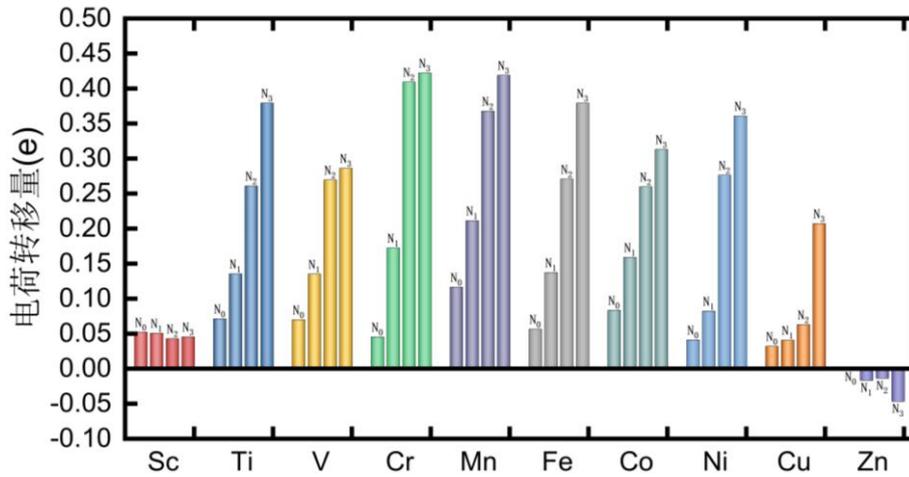


图 3-7 TM_1-N_X-C 与 CB 间的电荷转移量

T 和 TM_1-N_X-C 之间的电荷转移量相对于 CB 来说更大，如图 3-8 所示， Cu_1-N_X-C 和 Zn_1-N_X-C 与吸附的 T 之间的电荷转移量最小，其中仅有 Cu_1-N_3-C 达到了 0.147 e，其余的均未超过 0.1 e； Cu_1-N_1-C 和 Zn_1-N_0-C 与 T 之间的电荷转移量仅为 0.003 e 和 0.001 e； Sc_1-N_X-C 和 Ti_1-N_X-C 与 T 之间的电荷转移量最大，其中 Sc_1-N_3-C 和 Ti_1-N_3-C 的电荷转移量分别达到了 0.450 e 和 0.478 e；其余的 TM_1-N_X-C 中，电荷转移量较大的还有 V_1-N_3-C 和 Cr_1-N_3-C ，电荷转移量为 0.404 e 和 0.423 e。

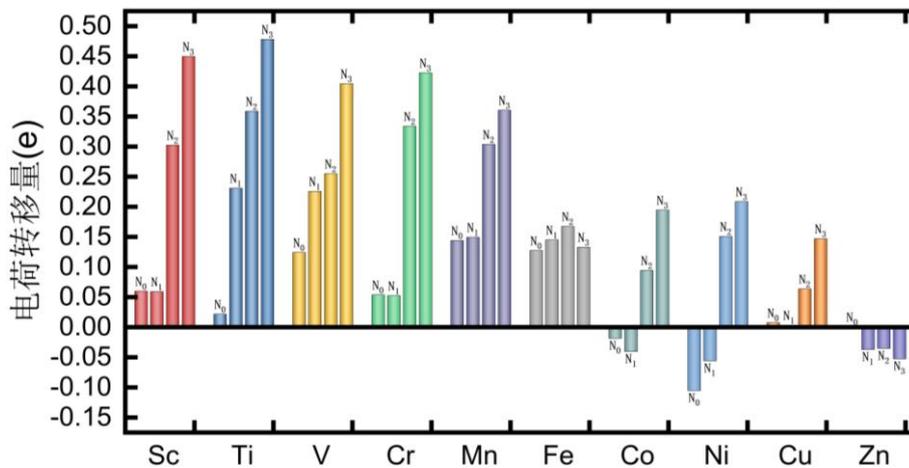


图 3-8 TM_1-N_X-C 与 T 间的电荷转移量

DCB 和 TM_1-N_X-C 之间的电荷转移量比 T 和 CB 更大，m-DCB 和 TM_1-N_X-C 之间的电荷转移量如图 3-9 所示， Cu_1-N_X-C 和 Zn_1-N_X-C 与吸附的 m-DCB 之间的电荷转移量最小，其中仅有 Cu_1-N_3-C 和 Zn_1-N_3-C 达到了 0.234 e 和 0.238 e，其余的均未超过 0.1 e； Cu_1-N_0-C 和 Zn_1-N_1-C 与 m-DCB 之间的电荷转移量仅为 0.046 e 和 0.005 e； Ti_1-N_X-C 和 Cr_1-N_X-C 与 m-DCB 之间的电荷转移量最大，其中 Ti_1-N_3-C 和 Cr_1-N_2-C 的电荷转移量分别达到了 0.598 e 和 0.426 e；其余的 TM_1-N_X-C 中，

电荷转移量较大的还有 $\text{Sc}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_3\text{-C}$, $\text{Fe}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$, 电荷转移量分别为 0.419, 0.428 e, 0.427 和 0.401 e。

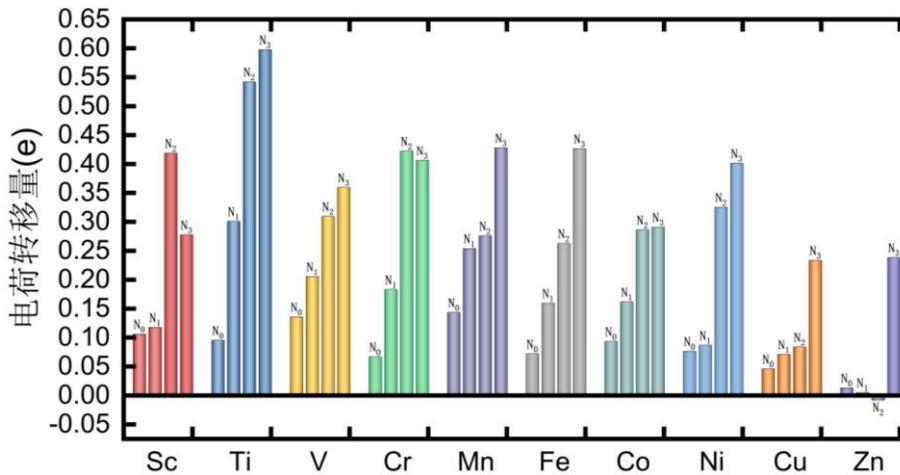


图 3-9 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 与 m-DCB 间的电荷转移量

o-DCB 和 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 之间的电荷转移量如图 3-10 所示, 依旧是 $\text{Cu}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 和 $\text{Zn}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 与吸附的 o-DCB 之间的电荷转移量最小, 其中仅有 $\text{Cu}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 达到了 0.139 e 和 0.226 e, 其余的均未超过 0.1 e: 尤其是 $\text{Cu}_1\text{-N}_1\text{-C}$ 和 $\text{Zn}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 与 o-DCB 之间的电荷转移量仅为 0.038 e 和 -0.007 e; $\text{V}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 和 $\text{Cr}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 与 o-DCB 之间的电荷转移量最大, 其中 $\text{V}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Cr}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电荷转移量分别达到了 0.565 e 和 0.532 e; 其余的 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 中, 电荷转移量较大的还有 $\text{Sc}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Sc}_1\text{-N}_3\text{-C}$, $\text{Ti}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Ti}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Mn}_1\text{-N}_3\text{-C}$, 电荷转移量分别为 0.420, 0.557, 0.461, 0.599 和 0.511 e。

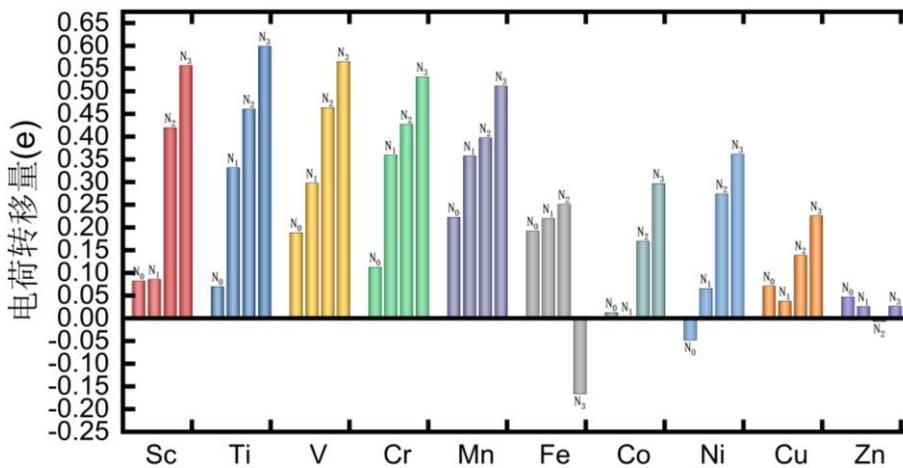


图 3-10 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 与 o-DCB 间的电荷转移量

p-DCB 和 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 之间的电荷转移量如图 3-11 所示, $\text{Cu}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 和 $\text{Zn}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 与吸附的 p-DCB 之间的电荷转移量最小, 其中仅有 $\text{Cu}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 达到了 0.147 e 和 0.242 e, 其余的均未超过 0.1 e: $\text{Cu}_1\text{-N}_0\text{-C}$ 和 $\text{Zn}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 与 p-DCB 之间的电荷转移量仅为 0.034 e 和 0.003 e; $\text{V}_1\text{-N}_X\text{-C}$, $\text{Cr}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 和 $\text{Mn}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 与 p-DCB 之

间的电荷转移量最大，其中 V_1-N_3-C ， Cr_1-N_3-C 和 Mn_1-N_3-C 的电荷转移量分别达到了 0.559，0.531 和 0.509 e；其余的 TM_1-N_x-C 中，电荷转移量较大的还有 Sc_1-N_2-C ， Sc_1-N_3-C ， Ti_1-N_2-C ， Ti_1-N_3-C 和 Mn_1-N_3-C ，电荷转移量分别为 0.432，0.544，0.484 和 0.625 e。

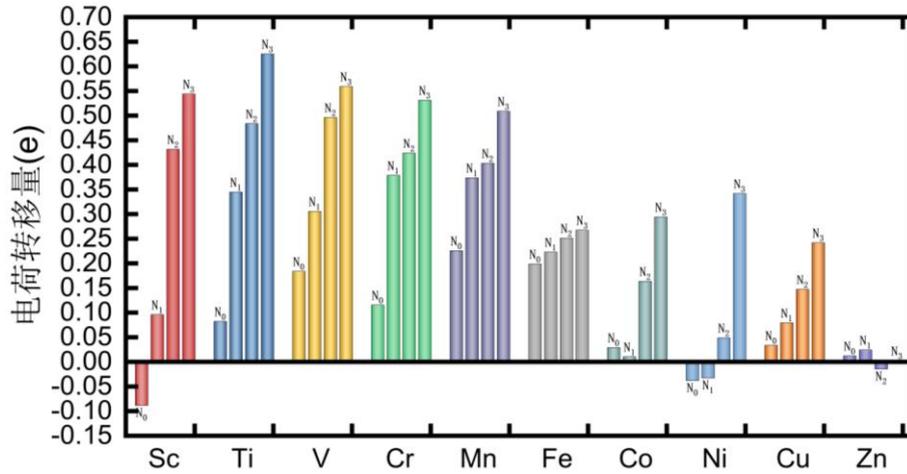


图 3-11 TM_1-N_x-C 与 p-DCB 间的电荷转移量

3.3 吸附类型

在计算了电荷转移量之后，对于 200 种吸附类型进行划分。室温下的热扰动大小约为 0.026 eV，稳定的吸附应足以抵抗热扰动；根据吸附能小于 -0.6 eV 和电荷转移量大于 0.1 e 的条件，将吸附类型划分为物理吸附和化学吸附^[26]。

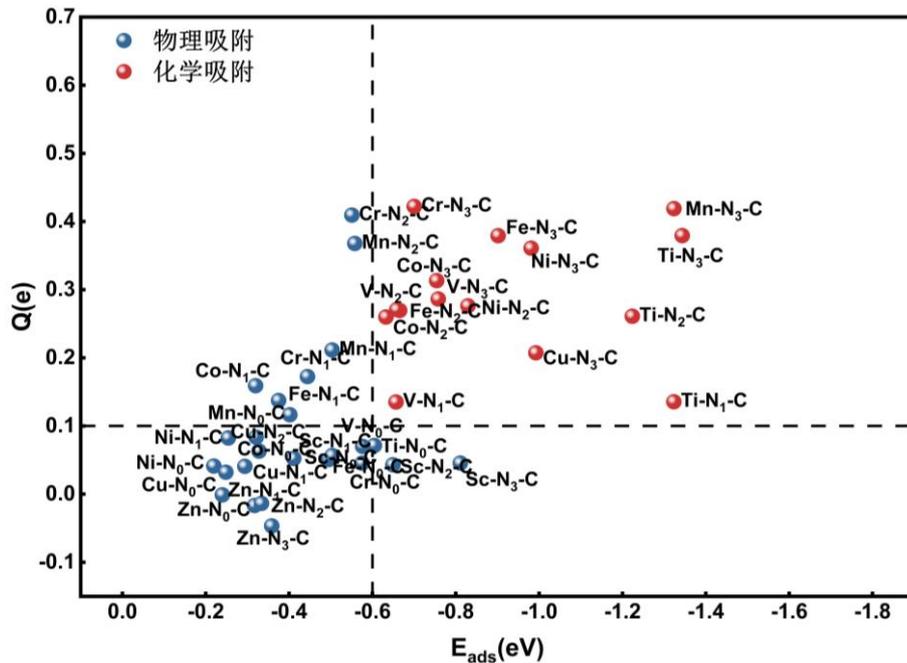


图 3-12 CB 在 TM_1-N_x-C 上的吸附类型

CB 在 TM_1-N_X-C 上的吸附类型如图 3-12 所示。共有 14 种构型的吸附类型为化学吸附，除了 V_1-N_1-C 和 Ti_1-N_1-C 之外，其余的均为 $TM_1-N_X-C(X=2, 3)$ ，并没有出现与 CB 化学吸附的 TM_1-N_0-C 。

T 在 TM_1-N_X-C 上的吸附类型如图 3-13 所示。得益于 T 的活泼性质，化学吸附的构型更多，共有 23 种，且掺杂了 0 到 3 个 N 原子的 TM_1-N_X-C 均出现了化学吸附。

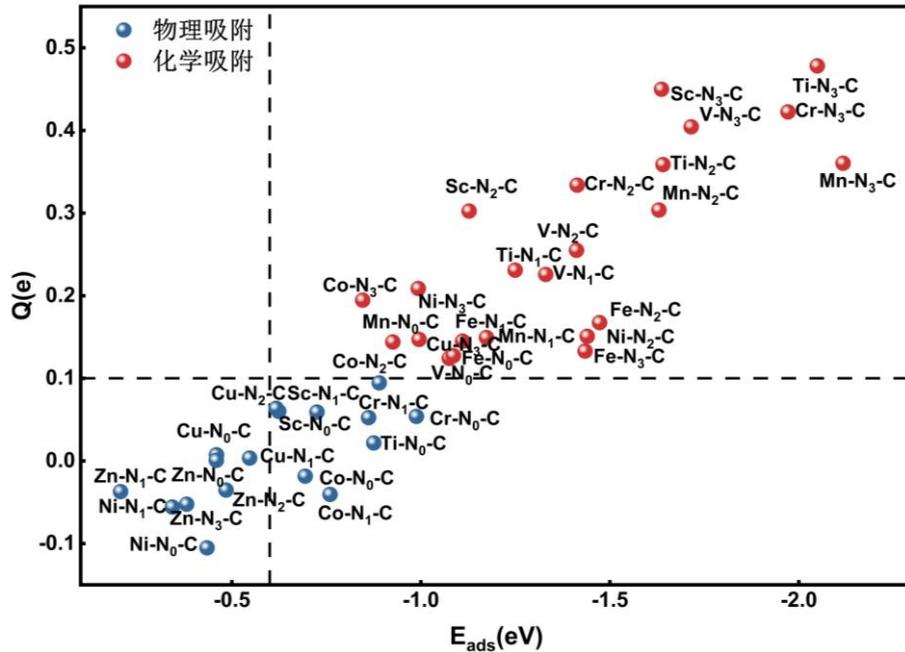


图 3-13 T 在 TM_1-N_X-C 上的吸附类型

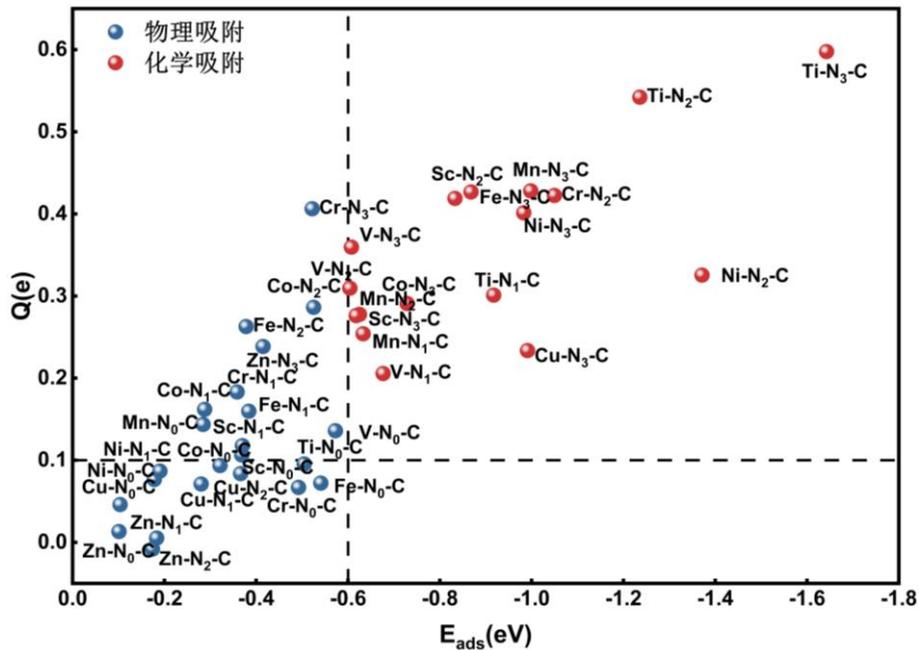


图 3-14 m-DCB 在 TM_1-N_X-C 上的吸附类型

m-DCB 在 TM_1-N_X-C 上的吸附类型如图 3-14 所示。与 CB 的情况类似，化学吸附的构型共有 17 种，除了 V_1-N_1-C ， Ti_1-N_1-C 和 Mn_1-N_1-C 之外，其余的均为 $TM_1-N_X-C(X=2, 3)$ ，并没有出现与 m-DCB 化学吸附的 TM_1-N_0-C 。

o-DCB 在 TM_1-N_X-C 上的吸附类型如图 3-15 所示。化学吸附的构型共有 24 种，且掺杂了 0 到 3 个 N 原子的 TM_1-N_X-C 均出现了化学吸附。

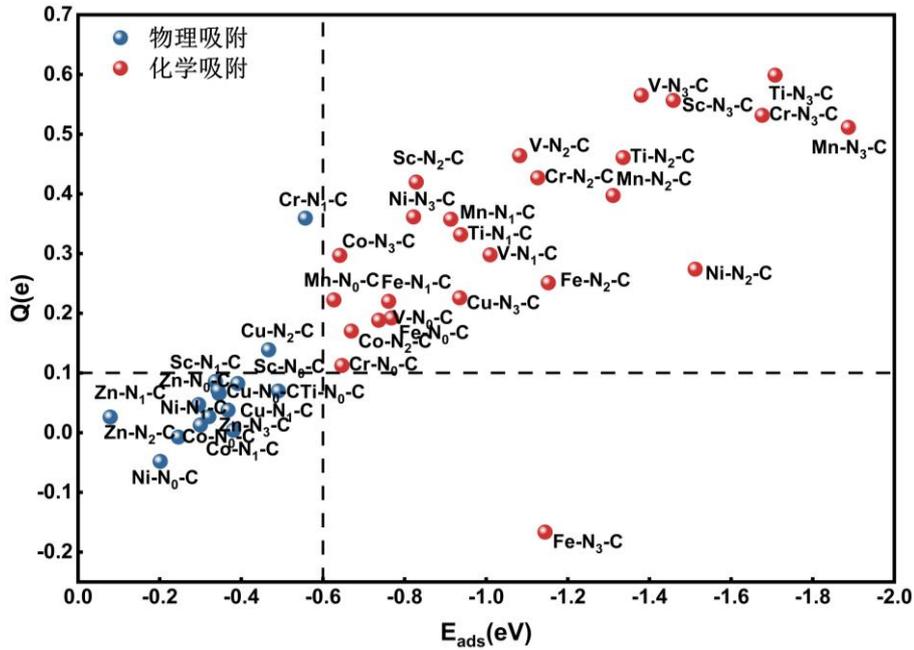


图 3-15 o-DCB 在 TM_1-N_X-C 上的吸附类型

p-DCB 在 TM_1-N_X-C 上的吸附类型如图 3-16 所示。化学吸附的构型共有 20 种，且掺杂了 0 到 3 个 N 原子的 TM_1-N_X-C 均出现了化学吸附。

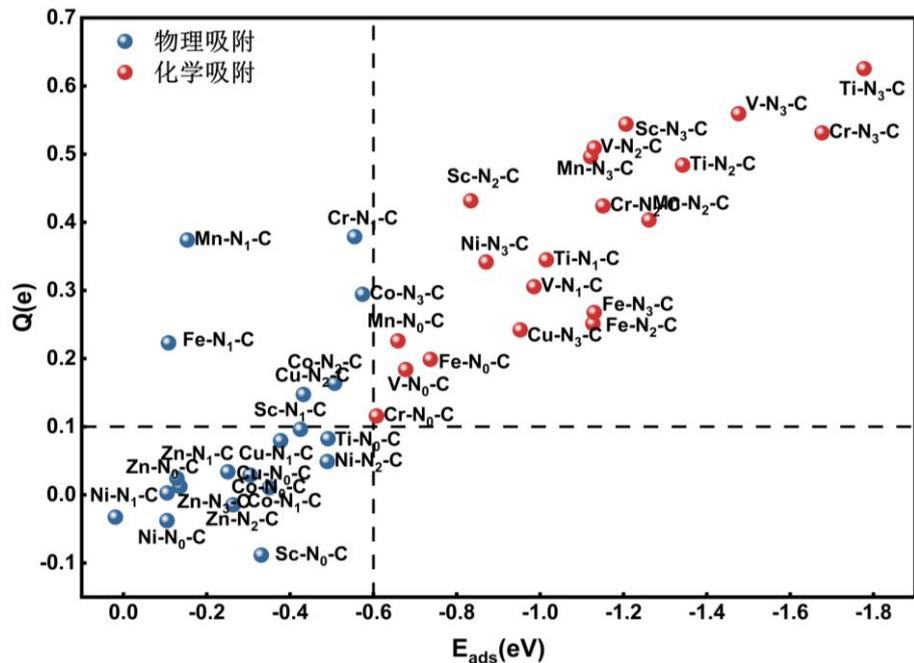


图 3-16 p-DCB 在 TM_1-N_X-C 上的吸附类型

根据上述结果不难发现,就不同的过渡金属原子而言, Ti_1-N_X-C , V_1-N_X-C , Cr_1-N_X-C 与 VOCs 分子之间电荷转移较多, 电荷转移量大于 $0.4 e$ 的材料普遍出现在 Fe_1-N_X-C 之前; Cu_1-N_X-C , Zn_1-N_X-C 与 VOCs 分子之间电荷转移较少, 电荷转移量普遍低于 $0.1 e$, 这种现象出现的原因可能与过渡金属原子的活性有关。从基底 N 原子替换 C 原子的数量来看, 同一种过渡金属原子的 TM_1-N_X-C 中, N 原子的数量越多, 电荷转移量也越多, 因此与 VOCs 的吸附类型为化学吸附的也多为 $TM_1-N_X-C(X=1, 2, 3)$ 。

3.4 吸附 VOCs 前后 TM_1-N_X-C 的带隙变化

带隙作为半导体材料重要的性质, 一般认为与材料的电导率密切相关^[97], 半导体的带隙与电导率之间的关系如公式 3-1 所示^[93, 98]:

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (3-1)$$

式中 σ ——材料的电导率(S/m);

E_g ——材料的带隙值(eV);

k_B ——热扰动(J);

T ——环境温度(K)。

不同材料的电导率与带隙值的比例系数不同, 但带隙值与电导率成正比关系, 带隙值越大, 材料的电导率越高; 因此在吸附 VOCs 前后, TM_1-N_X-C 的带隙值变化越大, 其电导率变化越明显, 电信号变化也越明显。一般认为, 带隙值变化量大于 $0.1 eV$ 时电导率会有明显变化。计算得出的 TM_1-N_X-C 的带隙值变化量如图 3-7 所示, 原始数据如附录 4 所示。由于带隙值变化量之间相差较大且存在异号, 因此对带隙值变化量取绝对值的对数作图, 下一节的功函数部分操作类似。

吸附 CB 前后 TM_1-N_X-C 的带隙变化如图 3-17 所示。在所有 40 个体系中, Ni_1-N_X-C 与 Cu_1-N_X-C 的带隙变化最为明显, 其中 Ni_1-N_1-C 与 Ni_1-N_3-C 的带隙变化分别为 $0.155 eV$ 与 $-0.131 eV$; Cu_1-N_2-C 与 Cu_1-N_3-C 的带隙变化分别为 $-0.108 eV$ 和 $-0.224 eV$, 可认为在吸附 CB 后带隙发生了显著变化; 同样的, V_1-N_1-C 与 Co_1-N_2-C 的带隙变化也分别达到了 $0.101 eV$ 和 $-0.207 eV$, 因此这四种 TM_1-N_X-C 可能会对 CB 具有良好的传感效果。在其余的 TM_1-N_X-C 中, Sc_1-N_X-C , Ti_1-N_X-C , Cr_1-N_X-C 和 Zn_1-N_X-C 的表现最差: 其中四种 Sc_1-N_X-C 的带隙变化分别为 -0.002 , -0.001 , -0.008 和 $-0.029 eV$, 为所有过渡金属中最低。 Ti_1-N_X-C 和 Zn_1-N_X-C 的带隙变化量次之, 最明显的仅为 $-0.03 eV$ 和 $0.054 eV$, 其中 Ti_1-N_3-C 在吸附了 CB 之后的带隙与吸附前相同, 这意味着其对于 CB 不敏感, 不适合作为 CB 的传感材料; Mn_1

-N₃-C, Fe₁-N₁-C, Zn₁-N₁-C 和 Zn₁-N₃-C 在吸附了 CB 之后带隙变为了 0 eV, 这意味着这四种 TM₁-N_X-C 材料失去了半导体性质变为了导体。

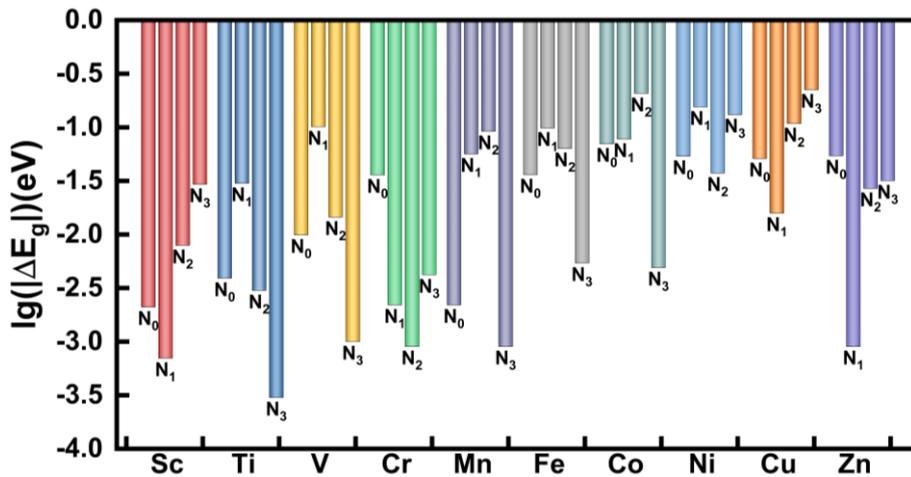


图 3-17 吸附 CB 前后 TM₁-N_X-C 的带隙变化

吸附 T 前后 TM₁-N_X-C 的带隙变化如图 3-18 所示。与 CB 相比, 带隙变化明显可能用于 T 传感的 TM₁-N_X-C 材料仅有 3 种, 分别为 V₁-N₀-C, Fe₁-N₂-C 和 Cu₁-N₃-C, 三种材料的带隙变化分别为 0.105, -0.120 和 -0.202 eV, 其中 Cu₁-N₃-C 最明显。在其余的 TM₁-N_X-C 中。Sc₁-N_X-C 和 Ti₁-N_X-C 的带隙变化最不明显, 变化值最大不超过 0.01 eV 和 0.05 eV; V₁-N₀-C, Co₁-N₁-C 和 Zn₁-N₁-C 的带隙变化值虽然未达到 0.1 eV, 但也非常接近, 为了避免计算引起的误差后续的计算中依然考虑这三种材料; Sc₁-N₃-C 在 T 吸附前后带隙变化为 0 eV, 可认为对于 T 最不敏感; 所有 40 种 TM₁-N_X-C 在吸附 T 后均没有出现带隙变为 0 eV 的情况。

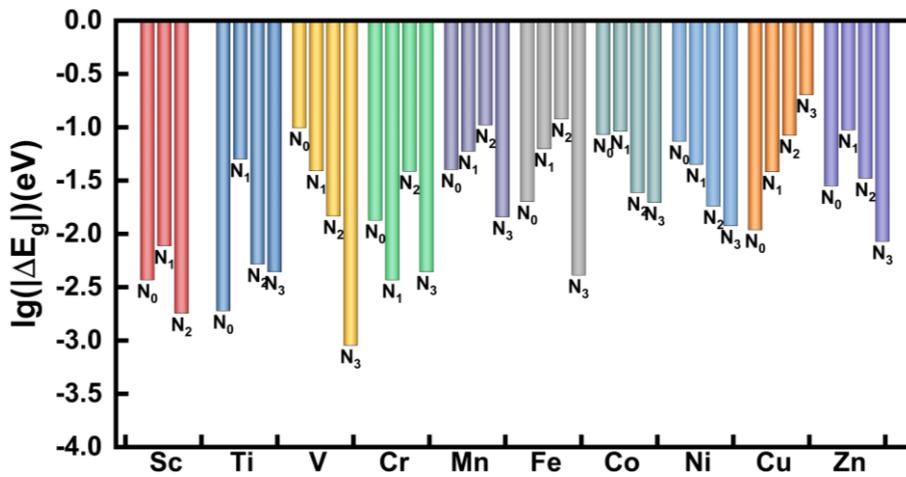


图 3-18 吸附 T 前后 TM₁-N_X-C 的带隙变化

三种 DCB 由于性质相近因此具有较为一致的情况, 且带隙变化明显的 TM₁-N_X-C 材料数量最多: 吸附 m-DCB 前后 TM₁-N_X-C 的带隙变化如图 3-19 所示, 变化明显的有 Cr₁-N₂-C, Mn₁-N₀-C, Mn₁-N₁-C, Mn₁-N₂-C, Co₁-N₂-C, Ni₁-N₂-C, Ni₁-N₃-C, Cu₁-N₂-C 和 Cu₁-N₃-C, 带隙变化分别为 -0.163, -0.128, -0.102, 0.223,

-0.195, 0.120, -0.247, -0.101 和 -0.228 eV, 从变化量方面而言, $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 最为明显。其余的材料中 $\text{Sc}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 变化量最小, 不超过 0.007 eV, 因此对于 m-DCB 而言近乎没有敏感性; 所有的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 在吸附 m-DCB 后带隙均发生了变化, $\text{Mn}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的带隙变为了 0 eV。

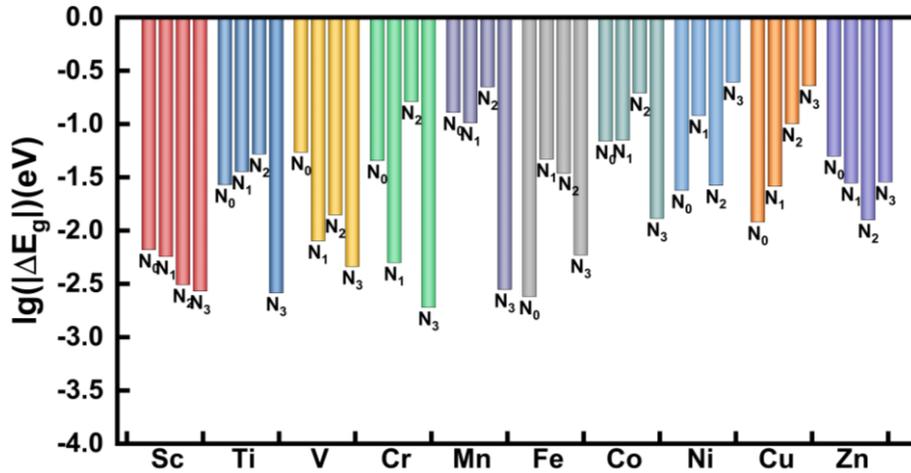


图 3-19 吸附 m-DCB 前后 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 的带隙变化

吸附 o-DCB 前后 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 的带隙变化如图 3-20 所示, 带隙变化较为明显的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料有 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_1\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_3\text{-C}$, $\text{Fe}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Ni}_1\text{-N}_1\text{-C}$, $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$, $\text{Cu}_1\text{-N}_0\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$, 变化量分别为 -0.100, -0.139, 0.109, -0.225, -0.124, -0.173, 0.214, -0.161, 0.106 和 -0.214 eV。其余的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 中, $\text{Sc}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 和 $\text{Zn}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 的变化最小, 最大分别不超过 0.008 eV 和 0.024 eV; $\text{Ti}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{V}_1\text{-N}_1\text{-C}$ 的带隙值在吸附 o-DCB 前后未发生改变。

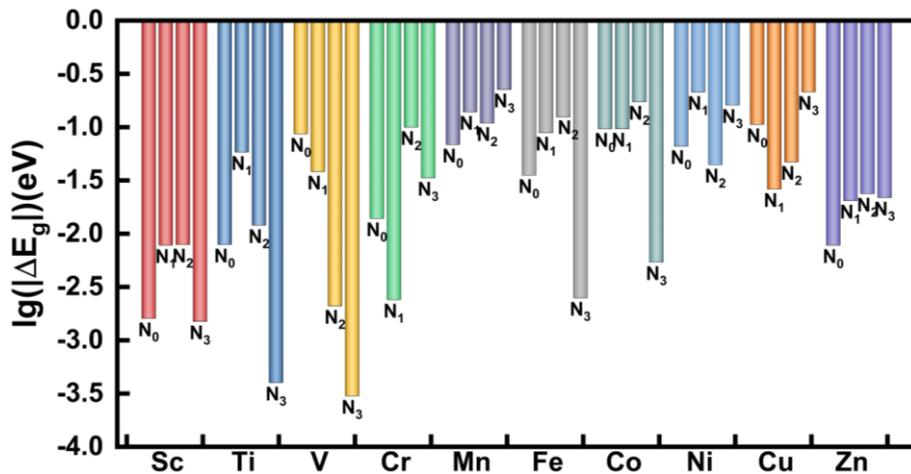


图 3-20 吸附 o-DCB 前后 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 的带隙变化

如图 3-21 所示, 吸附了 p-DCB 后带隙变化明显的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料有 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_1\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_3\text{-C}$, $\text{Fe}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Ni}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$, 变化量分别为 -0.138, -0.125, 0.115, -0.215, -0.125, -0.118, 0.308 和 -0.216 eV; 变化最小的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料为 $\text{V}_1\text{-N}_3\text{-C}$, 带隙未发生变化, 对 p-DCB 不敏感。

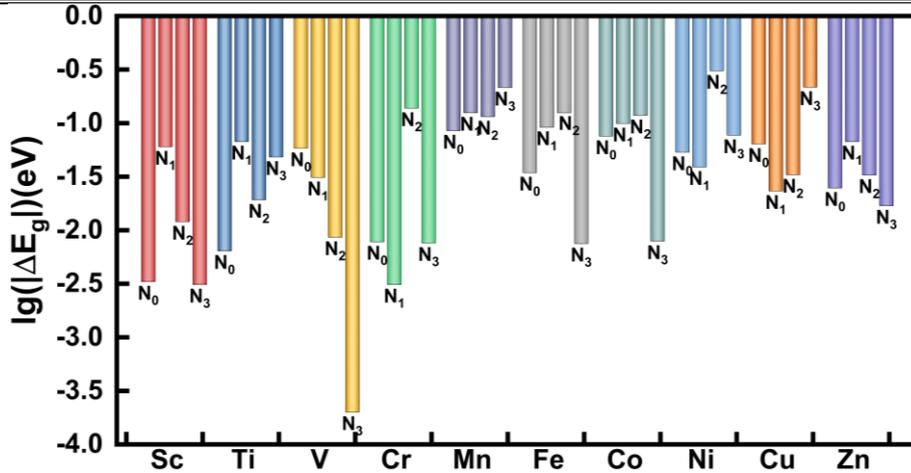


图 3-21 吸附 p-DCB 前后 TM_1-N_x-C 的带隙变化

通过这些数据可以发现，在吸附三种 DCB 前后带隙变化明显的 TM_1-N_x-C 材料数量最多，吸附 CB 前后带隙变化明显的 TM_1-N_x-C 数量次之，吸附 T 前后带隙变化的 TM_1-N_x-C 材料数量最少，这可能与 VOCs 本身的性质有关，DCB 分子由于含有 Cl 原子较多因此性质更活泼；CB 分子次之而 T 最不活泼。Cu₁-N₃-C 吸附 VOCs 后的带隙变化最为明显，且对于五种 VOCs 均有良好表现。

3.5 吸附 VOCs 前后 TM_1-N_x-C 的功函数变化

功函数作为半导体材料的重要性质，也与材料的传感特性密切相关^[99]，功函数变化数据如附录 5 所示，功函数的数据处理方法与带隙类似。

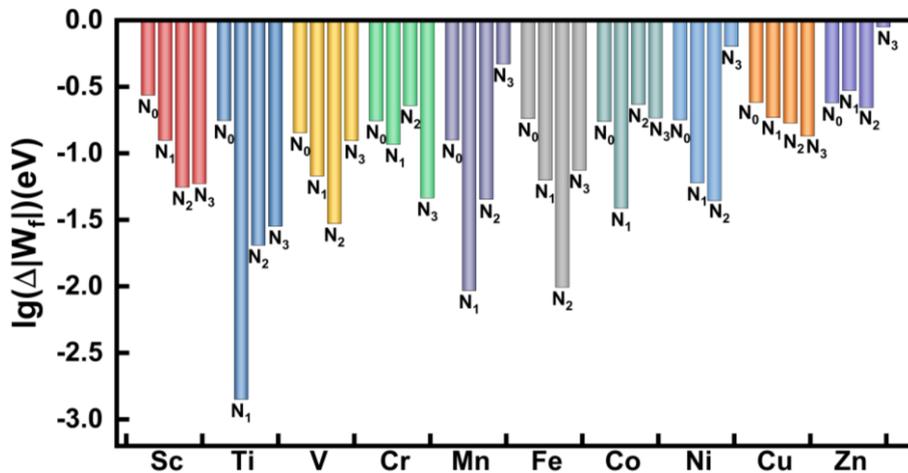


图 3-22 吸附 CB 前后 TM_1-N_x-C 的功函数变化

TM_1-N_x-C 在吸附 CB 前后的功函数变化如图 3-22 所示，在所有 40 个 TM_1-N_x-C 中，Ni₁-N₃-C 与 Zn₁-N₃-C 的功函数变化最为明显，两种 TM_1-N_x-C 材料中变化最明显的分别是 Ni₁-N₃-C 与 Zn₁-N₃-C，它们的功函数变化分别为 0.636 eV 与 -0.891 eV；其余变化明显的 TM_1-N_x-C 材料有 Sc₁-N₀-C，Sc₁-N₁-C，Ti₁-N₁-C，V₁-N₀-C，V₁-N₃-C，Cr₁-N₀-C，Cr₁-N₁-C，Cr₁-N₂-C，Mn₁-N₀-C，Mn₁-N₃-C，Fe₁-N₀-C，

Co₁-N₀-C, Co₁-N₂-C, Co₁-N₃-C, Ni₁-N₀-C 与 Zn₁-N_X-C; 功函数变化较小的 TM₁-N_X-C 包括 Ti₁-N₁-C 与 Mn₁-N₁-C, 它们在吸附 CB 前后的功函数变化分别为 0.001 eV 和 -0.009 eV, 为所有过渡金属中最低。

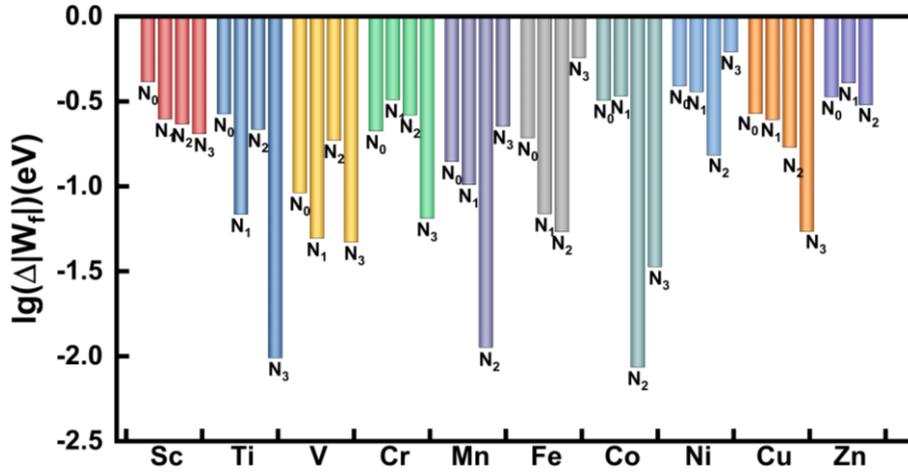


图 3-23 吸附 T 前后 TM₁-N_X-C 的功函数变化

吸附 T 前后 TM₁-N_X-C 的功函数变化如图 3-23 所示。功函数变化最明显的材料有 3 类, 分别为 Sc₁-N_X-C, Ti₁-N_X-C 和 Zn₁-N_X-C; 功函数变化最明显的材料为 Ni₁-N₃-C 与 Zn₁-N₃-C, 变化值分别为 0.619 eV 和 -1.020 eV。在其余的 TM₁-N_X-C 中, 变化最小的材料有 Co₁-N₂-C 和 Ti₁-N₃-C, 功函数变化量分别为 -0.010 eV 和 0.009 eV。

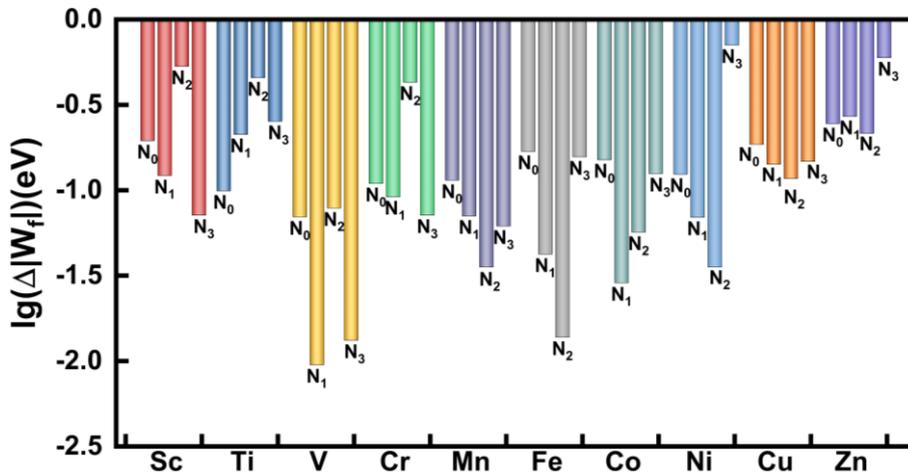


图 3-24 吸附 m-DCB 前后 TM₁-N_X-C 的功函数变化

三种 DCB 由于性质相似因此具有较为一致的情况, 且功函数变化明显的 TM₁-N_X-C 材料数量最多。吸附 m-DCB 前后 TM₁-N_X-C 的功函数变化如图 3-24 所示。功函数变化最明显的材料有 4 类, 分别为 Sc₁-N_X-C, Ti₁-N_X-C, Ni₁-N_X-C 和 Zn₁-N_X-C; 功函数变化最大的材料为 Ni₁-N₃-C 与 Zn₁-N₃-C, 变化量分别为 0.707 eV 和 -0.597 eV; 功函数变化最小的 TM₁-N_X-C 包括 V₁-N₃-C 与 Mn₁-N₀-C, 它们在吸附 m-DCB 前后的功函数变化分别为 0.013 eV 和 -0.014 eV, 为所有过渡金属中最低。

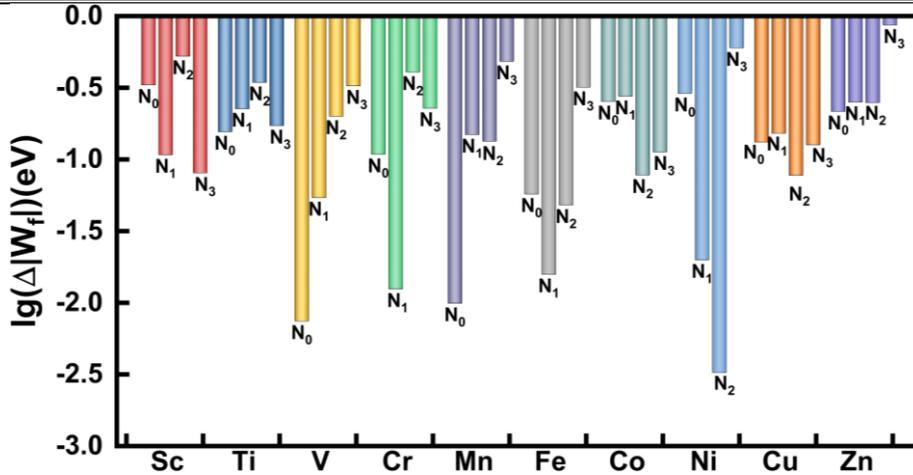


图 3-25 吸附 o-DCB 前后 TM₁-N_x-C 的功函数变化

吸附 o-DCB 前后 TM₁-N_x-C 的功函数变化如图 3-25 所示。功函数变化最明显的材料有 5 类，分别为 Sc₁-N_x-C，Ti₁-N_x-C，Co₁-N_x-C，Ni₁-N_x-C 和 Zn₁-N_x-C；功函数变化最明显的材料为 Ni₁-N₃-C 与 Zn₁-N₃-C，变化量分别为 0.600 eV 和 -0.886 eV；功函数变化最小的 TM₁-N_x-C 有 V₁-N₀-C 与 Ni₁-N₂-C，吸附了 o-DCB 前后的功函数变化分别为 -0.007 eV 和 0.003 eV。

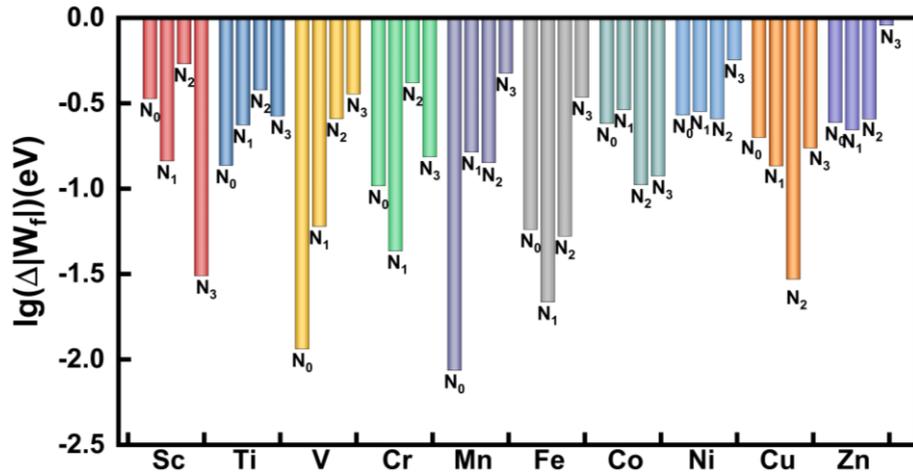


图 3-26 吸附 p-DCB 前后 TM₁-N_x-C 的功函数变化

p-DCB 在 TM₁-N_x-C 上吸附前后的功函数变化如图 3-26 所示。功函数变化最明显的过渡金属类有 3 种，分别为 Sc₁-N_x-C，Ti₁-N_x-C 和 Zn₁-N_x-C；功函数变化最明显的材料为 Ni₁-N₃-C 与 Zn₁-N₃-C，功函数变化分别为 0.566 eV 和 -0.903 eV。在其余的 TM₁-N_x-C 中，变化不明显的材料有 V₁-N₀-C 和 Mn₁-N₀-C，功函数变化量分别为 0.012 eV 和 -0.009 eV，为所有过渡金属中最差。

通过这些数据可以发现，吸附 3 种 DCB 前后功函数变化明显的 TM₁-N_x-C 材料数量最多，吸附 CB 前后功函数变化明显的 TM₁-N_x-C 材料数量次之，吸附 T 前后功函数变化明显的 TM₁-N_x-C 材料数量最少，这可能与 VOCs 本身的性质有关，DCB 分子由于含有 Cl 原子较多因此性质较为活泼，易发生反应；CB 分子次之而

T 最不活泼；功函数变化量也有着相似的规律： TM_1-N_X-C 在吸附 DCB 前后的功函数变化量也普遍大于 CB 和 T 吸附前后的功函数变化量。在功函数变化较为明显的 TM_1-N_X-C 材料中， Cu_1-N_3-C 吸附 VOCs 后的功函数变化最为明显，且对于五种 VOCs 均有良好表现。

3.6 本章小结

本章研究了 5 种 VOCs 在 40 种 TM_1-N_X-C 上的吸附特性，通过 DFT 理论计算了 VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附能，电荷转移，带隙变化和功函数变化，并根据吸附能大小和电荷转移量对于吸附类型进行了划分。本章得到的主要结论如下：

(1)从吸附能角度分析，使用 N 原子替换了 TM_1-N_X-C 中过渡金属原子的配位 C 原子之后，VOCs 与 TM_1-N_X-C 之间的吸附能得到了明显改善，掺杂了 3 个 N 原子的 TM_1-N_3-C 相较于其他掺杂了 0~2 个 N 原子的材料活性更强；在所有的 TM_1-N_X-C 中， Ti_1-N_X-C 对 VOCs 的吸附效果最好， Zn_1-N_X-C 对 VOCs 的吸附效果最差。在所有的气体中，甲苯的吸附能最小。

(2)从电荷转移角度分析， TM_1-N_X-C 上参与电荷转移的主要是过渡金属原子和 N 原子，且 N 原子数越多电荷转移量越大。除了 Zn_1-N_X-C 外，其余 TM_1-N_X-C 的金属原子都充当电荷供体。在所有的 TM_1-N_X-C 中， Ti_1-N_X-C 与 VOCs 之间的电荷转移量最大， Zn_1-N_X-C 与 VOCs 之间的电荷转移量最小。在所有的气体中，二氯苯与 TM_1-N_X-C 之间的电荷转移量最大。

(3)在将吸附类型划分之后可以发现，掺杂了 N 原子的 TM_1-N_X-C 与 VOCs 之间的吸附类型更多的为化学吸附， Sc_1-N_X-C 在吸附 VOCs 前后带隙变化量最小， Cu_1-N_X-C 在吸附 VOCs 前后带隙变化量最大，在所有的气体中，吸附二氯苯前后 TM_1-N_X-C 的带隙变化量最大。

(4)吸附类型为化学吸附的功函数变化量更大。 Zn_1-N_X-C 在吸附 VOCs 前后功函数变化量最大，在所有的气体中，吸附二氯苯前后 TM_1-N_X-C 的功函数变化量最大。

第 4 章 VOCs 传感材料筛选及传感特性

通过前面的研究得到了 TM_1-N_x-C 用于 VOCs 传感的基本性质，包括吸附能，电荷转移量和带隙变化量。可以看到，不同的 TM_1-N_x-C 材料对 VOCs 有不同的传感特性，有必要对所研究的 TM_1-N_x-C 进行筛选，以进一步研究其对 VOCs 的传感。

本章使用第 3 章的计算结果对于 40 种 TM_1-N_x-C 材料进行筛选，得出可能具有良好传感性能的材料，并与先前的研究做了比较；然后研究这些材料的输运特性并计算理论恢复时间，为后续的实验研究提供理论指导。

4.1 适用于 VOCs 的传感材料筛选

为了筛选出适用于 VOCs 传感的 TM_1-N_x-C 材料，首先对先前 DFT 计算结果进行分析筛选。筛选后的结果与前人的研究进行了对比。

根据第三章的理论计算结果，筛选的主要流程如图 4-1 所示，首先筛选出吸附能介于 $-0.6 \sim 1.0$ eV 之间的材料，这是由于实际应用过程中传感器需有可重复利用性，过高的吸附能会导致吸附物解吸困难，从而影响传感器的恢复时间；而过低的吸附能会导致吸附不稳定，在环境变化时容易发生解吸，造成结果误差^[100]；在筛选出了合适吸附能区间的传感材料后，通过电荷转移量来进行筛选，认为电荷转移量大于 0.1 e 的化学吸附较为稳定；然后通过材料的带隙变化值继续筛选，由于材料的电导率与带隙成正比关系，因此选用吸附前后带隙变化较为明显的材料，即 $|\Delta E_g| > 0.1$ eV 的材料。最终通过这几步流程，筛选出适用于 VOCs 传感的材料。

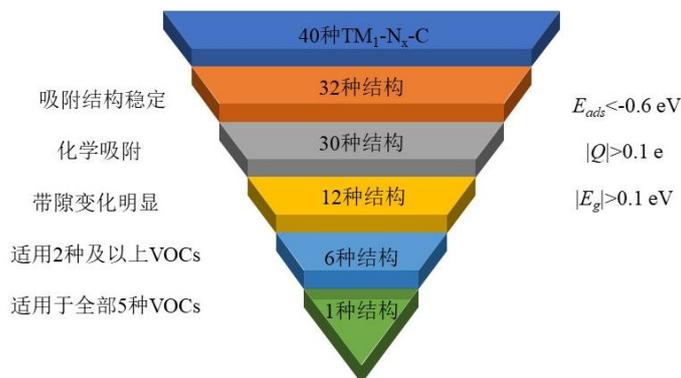


图 4-1 筛选适用于 VOCs 传感的 TM_1-N_x-C 材料的流程图

经筛选，共有 32 种 TM_1-N_x-C 达到了稳定吸附，其中 30 种达到了化学吸附，带隙变化量大于 0.1 eV 的有 12 种，其中有 6 种可用于两种以上 VOCs 的传感，仅

有 1 种适合于 5 种 VOCs 的传感。可用于 CB 传感的 TM_1-N_X-C 有： V_1-N_1-C ， Co_1-N_2-C ， Ni_1-N_3-C 和 Cu_1-N_3-C 共计 4 种。

表 4-1 适用于 CB 的 TM_1-N_X-C 材料的性质对比

材料类型	$E_{ads}(eV)$	$Q(e)$	$E_g(eV)$	E_g 变化(%)
V_1-N_1-C	-0.657	0.135	0.031	76.42%
Co_1-N_2-C	-0.632	0.260	0.285	-264.71%
Ni_1-N_3-C	-0.981	0.361	0.132	-13140.0%
Cu_1-N_3-C	-0.992	0.207	0.304	-279.18%
Monolayer Bi nanosheet ^[101]	-0.777	0.156	0.351	13.96%
θ -Arsenene nanosheet ^[96]	-0.280	0.190	0.808	19.76%
Isolated VP ^[102]	-0.571	0.091	1.960	74.49%

表 4-1 列出了本研究得出的适用于 CB 的 4 种 TM_1-N_X-C 材料的性质以及与前人研究结果的对比，与前人的研究相比，筛选出的 4 种 TM_1-N_X-C 的吸附能更负，电荷转移量更大，这说明 4 种 TM_1-N_X-C 与 CB 之间的吸附更为稳定，在实际使用时相较其他文献中的材料不会因为外界干扰而轻易脱附。在带隙变化方面， TM_1-N_X-C 的变化量和变化率相较于其他文献中的材料都更明显，这意味着电信号变化方面， TM_1-N_X-C 具有更明显的优势。

适用于 T 传感的 TM_1-N_X-C 有： V_1-N_0-C ， Fe_1-N_2-C ， $Co_1-N_X-C(X=0, 2)$ ， Ni_1-N_3-C 和 Cu_1-N_3-C 共计 6 种。

表 4-2 适用于 T 的 TM_1-N_X-C 材料的性质对比

材料类型	$E_{ads}(eV)$	$Q(e)$	$E_g(eV)$	E_g 变化(%)
V_1-N_0-C	-1.075	0.124	-0.099	-997.98%
Fe_1-N_2-C	-1.473	0.167	-0.120	-247.93%
Co_1-N_0-C	-0.694	-0.019	-0.086	-628.68%
Co_1-N_2-C	-0.890	0.094	0.024	31.07%
Ni_1-N_3-C	-0.993	0.209	-0.012	-1190.00%
Cu_1-N_3-C	-0.995	0.147	-0.202	-251.25%
CNT ^[49]	-0.571	-0.022	0.638	10.52%
Pt- SWCNT ^[103]	-2.572	-0.159	0.591	-8.09%

表 4-2(续)

O-AsNS ^[49]	-0.737	0.064	0.699	48.15%
------------------------	--------	-------	-------	--------

表 4-2 列出了本研究得出的适用于 T 的 6 种 TM_1-N_X-C 材料的性质以及与前人研究结果的对比，与之前的研究相比，6 种筛选出的 TM_1-N_X-C 的吸附能更合理，电荷转移量更大，这说明 4 种 TM_1-N_X-C 与 T 之间的吸附更为稳定，在实际使用时相较其他材料不会因为外界干扰而轻易脱附，也不会因为吸附能过大导致解吸困难。在带隙变化方面， TM_1-N_X-C 的变化量和变化率相较于其他文献中的材料都更明显，这意味着电信号变化方面， TM_1-N_X-C 具有更明显的优势。

适用于 m-DCB 传感的 TM_1-N_X-C 有： Cr_1-N_2-C ， Mn_1-N_1-C ， Ni_1-N_3-C 和 Cu_1-N_3-C 共计 4 种。

可能适用于 o-DCB 传感的 TM_1-N_X-C 有： Cr_1-N_2-C ， Mn_1-N_1-C ， Fe_1-N_2-C ， Co_1-N_2-C ， Ni_1-N_3-C 和 Cu_1-N_3-C 共计 6 种。

可能适用于 p-DCB 传感的 TM_1-N_X-C 有： Cr_1-N_2-C ， Mn_1-N_2-C ， Mn_1-N_3-C ， Fe_1-N_2-C 和 Cu_1-N_3-C 共 5 种。

表 4-3 适用于 DCB 的 TM_1-N_X-C 材料的性质对比

材料类型	气体	$E_{ads}(eV)$	$Q(e)$	$E_g(eV)$	E_g 变化(%)
Cr_1-N_2-C	m-DCB	-1.050	0.423	0.167	100.31%
Mn_1-N_1-C	m-DCB	-0.633	0.254	0.163	-62.75%
Ni_1-N_3-C	m-DCB	-0.983	0.401	0.248	-99.60%
Cu_1-N_3-C	m-DCB	-0.991	0.234	0.308	-73.99%
Cr_1-N_2-C	o-DCB	-1.126	0.427	0.104	95.69%
Mn_1-N_1-C	o-DCB	-0.913	0.358	0.200	69.55%
Fe_1-N_2-C	o-DCB	-1.152	0.251	0.172	72.04%
Co_1-N_2-C	o-DCB	-0.670	0.170	0.251	68.83%
Ni_1-N_3-C	o-DCB	-0.822	0.361	0.162	99.38%
Cu_1-N_3-C	o-DCB	-0.935	0.226	0.294	72.73%
Cr_1-N_2-C	p-DCB	-1.151	0.424	0.142	-198.13%
Mn_1-N_2-C	p-DCB	-1.261	0.403	0.108	-274.18%
Mn_1-N_3-C	p-DCB	-1.130	0.509	0.216	-136.22%
Fe_1-N_2-C	p-DCB	-1.127	0.251	0.173	-45.41%

表 4-3 (续)

Cu ₁ -N ₃ -C	p-DCB	-0.952	0.242	0.297	18.34%
θ-Arsenene nanosheet ^[96]	p-DCB	-0.260	0.127	0.886	12.02%
MoS ₂ ^[95]	o-DCB	-0.370	0.250	0.250	21.74%
Co/graphene ^[104]	o-DCB	-2.820	1.220	1.660	-10.24%

表 4-3 列出了本研究得出的适用于 DCB 的 TM₁-N_X-C 材料的性质以及与前人研究结果的对比, 与其他文献中的材料相比, 筛选出的 TM₁-N_X-C 的吸附能更合理, 电荷转移量更大, 这说明 TM₁-N_X-C 与 DCB 之间的吸附更稳定, 在实际使用时不会因为外界干扰而轻易脱附, 也不会因为吸附能过大导致解吸困难。在带隙变化方面, TM₁-N_X-C 的变化量和变化程度相较于其他文献中的材料都更明显, 这意味着在电信号变化方面, TM₁-N_X-C 具有更明显的优势。

表 4-4 TM₁-N_X-C 可检测的 VOCs 数量种类

TM ₁ -N _X -C	可检测的 VOCs 数量	可检测的 VOCs 种类
V ₁ -N ₀ -C	1	T
V ₁ -N ₁ -C	1	CB
Cr ₁ -N ₂ -C	3	m-DCB, o-DCB, p-DCB
Mn ₁ -N ₁ -C	2	m-DCB, o-DCB
Mn ₁ -N ₂ -C	1	p-DCB
Mn ₁ -N ₃ -C	1	p-DCB
Fe ₁ -N ₂ -C	3	T, o-DCB, p-DCB
Co ₁ -N ₀ -C	1	T
Co ₁ -N ₂ -C	3	CB, T, o-DCB
Ni ₁ -N ₃ -C	4	CB, T, m-DCB, o-DCB
Cu ₁ -N ₃ -C	5	CB, T, m-DCB, o-DCB, p-DCB

在筛选结束后, 根据过渡金属进行了统计归类, 如表 4-4 所示。发现只能用于一种 VOC 检测的 TM₁-N_X-C 有 V₁-N₀-C(对于 T), V₁-N₁-C(对于 CB), Mn₁-N₂-C(对于 p-DCB), Mn₁-N₃-C(对于 p-DCB)和 Co₁-N₀-C(对于 T); 可用于两种及以上 VOCs 检测的 TM₁-N_X-C 有 Mn₁-N₁-C(对于 m-DCB 和 o-DCB), Cr₁-N₂-C(对于三种 DCB), Fe₁-N₂-C(对于 T, o-DCB 和 p-DCB), Co₁-N₂-C(对于 CB, T 和 o-DCB), Ni₁-N₃-C(对于 CB, T, m-DCB 和 o-DCB)与 Cu₁-N₃-C(对于 CB, T, 三种 DCB); 可用于全部五种 VOCs 检测的仅有 Cu₁-N₃-C 一种。相对于前人的研究, TM₁-N_X-C

不仅在吸附能，电导率方面更为出色，在可检测气体数量上也具有明显优势。根据筛选结果在下一节中进行输运计算，来模拟这些 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 在吸附 VOCs 前后的电信号变化，以进一步验证其传感能力。

4.2 输运模型构建与输运计算

4.2.1 输运模型构建

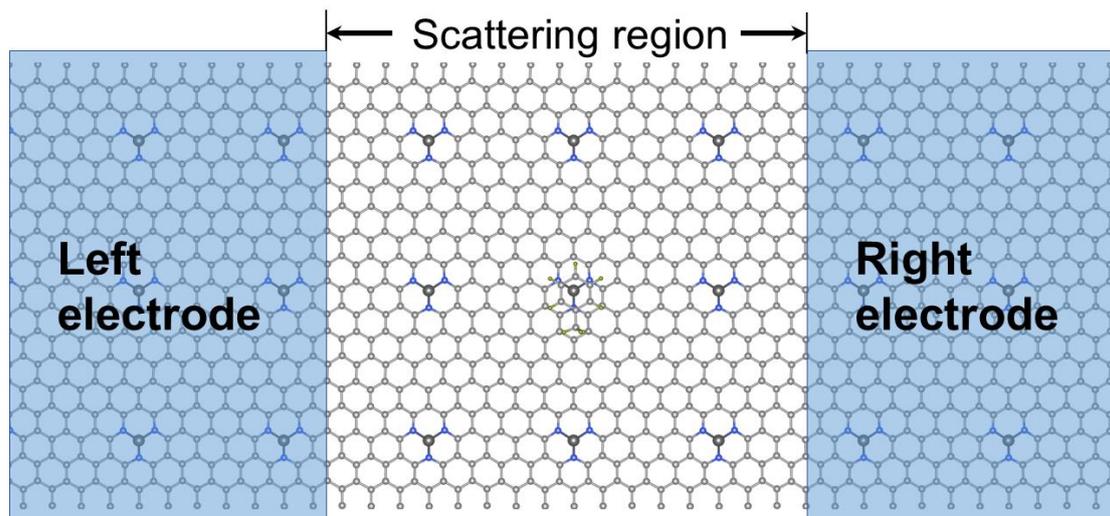


图 4-2 用于输运计算的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 模型

在筛选出了合适的传感材料之后，为了进一步验证这些材料是否具有成为 VOCs 传感材料的潜力，通过 SIESTA 中的 TranSIESTA 模块对其进行了输运计算^[105]。输运模型的构建与优化计算方法与先前研究^[100, 106-108]相似，保证了输运计算的合理性。输运计算的流程如下：

(1) 电极的建模与计算：将优化好的结构进行扩展，并用 SIESTA 对其进行结构优化，优化完成后得出的结构即为传感区域的左右电极。电极 fdf 文件示例如附录 6 所示。

(2) 传感区域的建模与计算：对于第一步中优化完成的电极结构进行扩展，并使用 SIESTA 进行结构优化，得到传感区域结构。传感区域 fdf 文件示例如附录 7 所示。

(3) 传感器的搭建：将优化好的气体分子结构在输运计算方向上传感区域结构进行组合。TranSIESTA 支持 x, y, z 三方向的输运计算，本研究选用 y 方向进行，将气体分子放置于 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 的活性位点上方，并使用 SIESTA 进行结构优化，得到传感器模型，如图 4-2 所示。

(4)输运计算与结果处理：对传感器模型进行输运计算。设置偏置电压范围为-2.0 V 到 2.0 V，模拟传感材料在此电压范围内的电流变化，并使用 TBrains 与数据处理软件对结果进行处理。

4.2.2 TM_1-N_X-C 的输运特性分析

使用 TranSIESTA 对筛选出的材料进行了输运计算。在电极两端的偏置电压由-2.0 V 升至 2.0 V 的过程中，所有 TM_1-N_X-C 材料都出现了电流上升—电流平缓—电流上升的变化过程，接下来根据过渡金属的不同进行分类讨论。

(1) V_1-N_X-C 吸附 VOCs 后的输运特性

V_1-N_0-C 吸附 T 前后的 I-V 特性曲线如图 4-3(a)所示，在偏置电压由-2.0 V 向 0 V 变化的过程中， V_1-N_0-C 的电阻先小于 V_1-N_0-C-T ，两材料之间的电流相差约为 5 μA 且差值不断减小；然后在电压约为-1.5 eV 时发生转换， V_1-N_0-C 的电阻大于 V_1-N_0-C-T ，两材料之间的电流相差大约 2 μA ；在电压约为-1.0 V 到 1.0 V 时， V_1-N_0-C 和 V_1-N_0-C-T 上的电流趋近于相同，两条线的轨迹接近于重合；最后在电压大于 1.0 V 之后， V_1-N_0-C-T 的电阻总是小于 V_1-N_0-C 的电阻，两材料中的电流差约为 3 μA 并不断增大；因此 V_1-N_0-C 材料用于检测 T 的最佳电压范围应为 1.5 V~2.0 V，即图中两条线不重合且相差较大的部分。 V_1-N_1-C 吸附 CB 前后的 I-V 特性曲线如图 4-3(b)所示，首先在偏置电压由-2.0 V 向-0.8 V 变化的过程中， V_1-N_1-C 曲线高于 V_1-N_1-C-CB 曲线， V_1-N_1-C 的电阻大于 V_1-N_1-C-CB 的电阻，最大电流差约为 3 μA ；然后两曲线重合， V_1-N_1-C 和 V_1-N_1-C-CB 上的电流相同；最后在电压由 0.9 V 向 2.0 V 变化的过程中， V_1-N_1-C-CB 曲线高于 V_1-N_1-C 曲线， V_1-N_1-C-CB 的电阻较小，电流差最大约为 2 μA ，因此 V_1-N_1-C 检测 CB 的合适电压范围应在-1.0 V 左右。

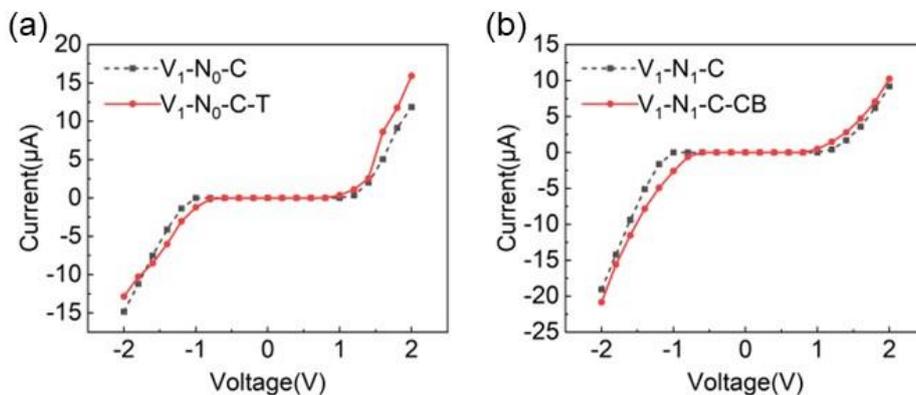


图 4-3 VOCs 在 V_1-N_X-C ($X=0, 1$) 上的 I-V 特性模拟，(a)T 在 V_1-N_0-C 上的 I-V 特性曲线；
(b)CB 在 V_1-N_1-C 上的 I-V 特性曲线

(2) Cr_1-N_X-C 吸附 VOCs 后的输运特性

$\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 吸附三种 DCB 前后的 I-V 特性曲线如图 4-4 (a)~(c)所示, 对于 m-DCB, $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 吸附其前后两条曲线在整个电压范围内均差异较小, 在 -2.0 V 至 -1.8 V 范围内 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的电阻较大, $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的曲线较高, 电流相差最大约为 $2 \mu\text{A}$; 在 -1.8 V 至 1.5 V 电压区间内, $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 与 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C-m-DCB}$ 上通过的电流几乎完全相同, 两条线轨迹重合; 在 1.5 V 至 2.0 V 范围内, $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C-m-DCB}$ 的电阻较小, 曲线较高, 电流相差最大约为 $4 \mu\text{A}$; 对于 o-DCB, 在电压由 -2.0 V 上升至 -1.0 V 的过程中, $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的电阻先高于 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C-o-DCB}$ 的电阻并在电压约为 -1.5 V 时发生反转, 此过程中电流偏差最大约为 $3 \mu\text{A}$; 在 -1.0 V 至 0.9 V 范围内 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C-o-DCB}$ 与 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 上的电流相同, 为图中两曲线重合部分; 在 0.9 V 至 2.0 V 范围内, $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的电阻先低于 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C-o-DCB}$ 的电阻, 在电压为 1.5 V 时发生了反转, $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C-o-DCB}$ 的电阻明显低于 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的电阻, 此阶段电流差值最大约为 $3 \mu\text{A}$; 对于 p-DCB, 整个过程中两曲线差异更小。在 -2.0 V 至 -1.5 V 范围内 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 电阻高于 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C-p-DCB}$, 电流差值最大约为 $2 \mu\text{A}$; 在 -1.5 V 至 0.8 V 范围内两线几乎重合, $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 与 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C-p-DCB}$ 上通过的电流几乎相同; 在 0.8 V 至 1.5 V 范围内 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的阻值较低, 电流相差最大值约为 $2 \mu\text{A}$; 接下来直到 2.0 V 的范围内两线差别不大; 因此 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 对于三种 DCB 的 I-V 特性并不明显, 适用于 m-DCB 检测的电压范围约为 1.5 V 至 1.8 V; 适用于 o-DCB 检测的电压范围约为 -2.0 V 至 -1.0 V 区间; 适用于 p-DCB 检测的电压范围约为 -2.0 V 至 -1.8 V。

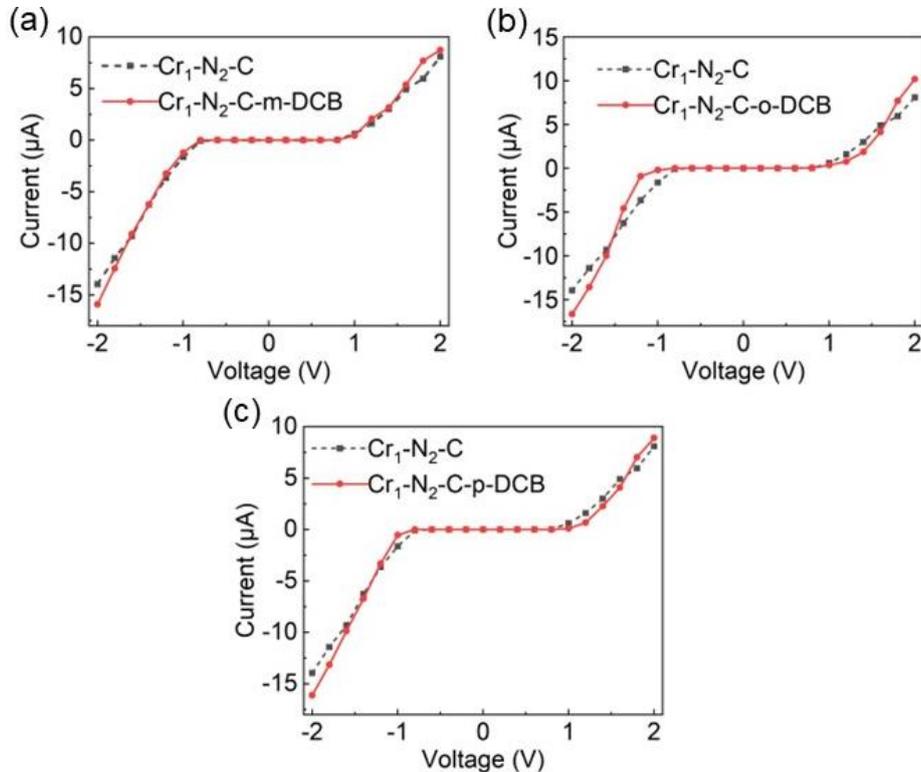


图 4-4 VOCs 在 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 上的 I-V 特性模拟, (a)m-DCB 在 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线; (b) o-DCB 在 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线; (c)p-DCB 在 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线

(3) Mn_1-N_X-C 吸附 VOCs 后的输运特性

Mn_1-N_1-C 材料对于两种 DCB 的 I-V 特性曲线如图 4-5(a), (b)所示, 对于 m-DCB, 在电压从-2.0 V 至-1.0 V 变化的过程中, Mn_1-N_1-C 的电阻一直大于 Mn_1-N_1-C -m-DCB, 电流差值最大约为 $8 \mu A$; 电压在-1.0 V 至 1.0 V 范围时, 两条曲线近乎重合, Mn_1-N_1-C 与 Mn_1-N_1-C -m-DCB 上通过的电流相同; 在 1.0 V 至 2.0 V 范围内时, Mn_1-N_1-C -m-DCB 的电阻一直小 Mn_1-N_1-C 的电阻, 电流差值最大约为 $3 \mu A$ 。对于 o-DCB, 除了电压位于-0.8 V 至 0.7 V 范围内时 Mn_1-N_1-C 的电阻与 Mn_1-N_1-C -o-DCB 的电阻相同, 其余的电压范围内 Mn_1-N_1-C 的电阻总是小于 Mn_1-N_1-C -o-DCB 的电阻, 电流相差最大值约为 $5 \mu A$, 因此适用于 Mn_1-N_1-C 检测 m-DCB 的电压范围为 1.5 V 至 2.0 V; 适用于 Mn_1-N_1-C 检测 o-DCB 的电压范围为 1.8 V 至 2.0 V。 Mn_1-N_2-C 吸附 p-DCB 前后的 I-V 特性曲线如图 4-5(c)所示, 在电压位于-2.0 V 至-1.5 V 范围内与 1.8 V 至 2.0 V 范围内时, Mn_1-N_2-C 的电阻大于 Mn_1-N_2-C -p-DCB 的电阻; 在电压位于-1.5 V 至-0.8 V 范围内与 0.8 V 至 1.8 V 范围内时, Mn_1-N_2-C 的电阻小于 Mn_1-N_2-C -p-DCB 的电阻, 整个过程中电流相差最大值约为 $5 \mu A$, 因此 Mn_1-N_2-C 用于 p-DCB 检测的最佳电压范围应为-2.0 V 至-1.8 V。 Mn_1-N_3-C 吸附 p-DCB 前后的 I-V 特性曲线如图 4-5(d)所示, 电压位于-2.0 V 至-1.0 V 时 Mn_1-N_3-C 的电阻大于 Mn_1-N_3-C -p-DCB 的电阻; 电流相差最大值约为 $2 \mu A$; 其余电压范围内两曲线近乎重合, Mn_1-N_3-C 与 Mn_1-N_3-C -p-DCB 上通过的电流大小近乎相同, 因此 Mn_1-N_3-C 用于检测 p-DCB 的合理电压范围约为-2.0 V 至-1.0 V。

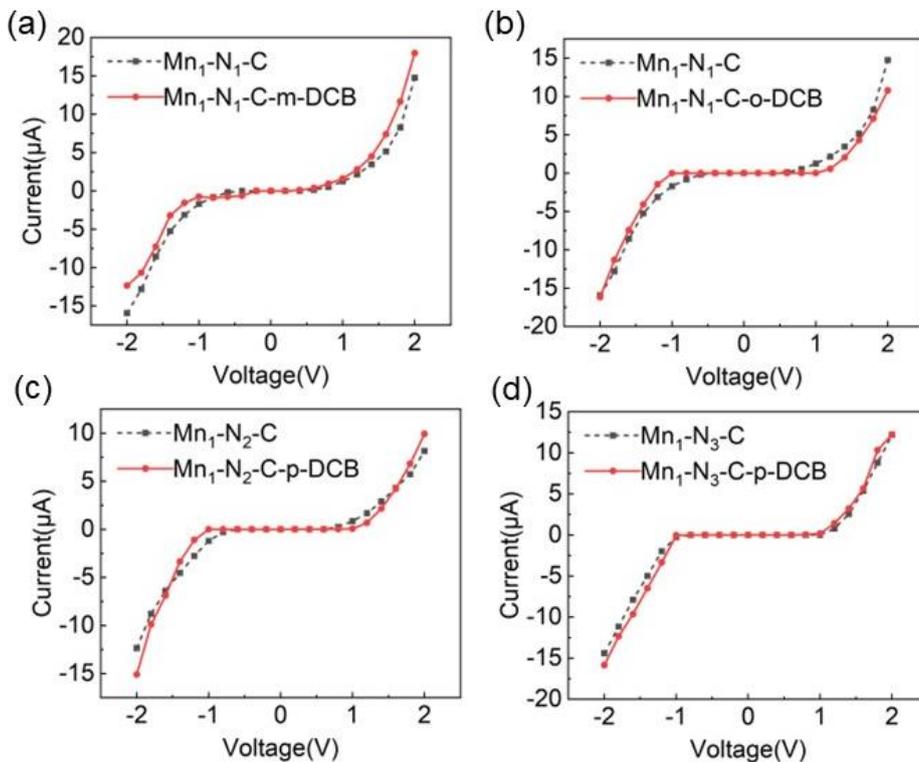


图 4-5 VOCs 在 $Mn_1-N_X-C(X=1,2,3)$ 上的 I-V 特性模拟, (a)m-DCB 在 Mn_1-N_1-C 上的 I-V 特

性曲线；(b)o-DCB 在 Mn_1-N_1-C 上的 I-V 特性曲线；(c)p-DCB 在 Mn_1-N_2-C 上的 I-V 特性曲线；(d)p-DCB 在 Mn_1-N_3-C 上的 I-V 特性曲线

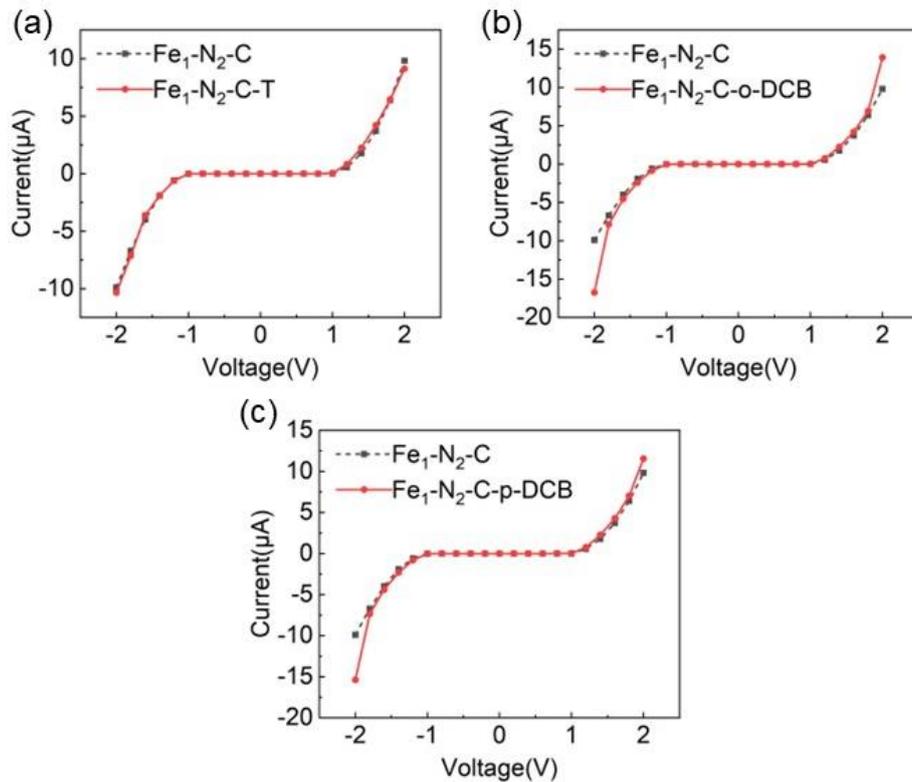


图 4-6 VOCs 在 Fe_1-N_2-C 上的 I-V 特性模拟，(a)T 在 Fe_1-N_2-C 上的 I-V 特性曲线；(b)o-DCB 在 Fe_1-N_2-C 上的 I-V 特性曲线；(c)p-DCB 在 Fe_1-N_2-C 上的 I-V 特性曲线
(4) Fe_1-N_X-C 吸附 VOCs 后的运输特性

Fe_1-N_2-C 对于三种 VOCs 的 I-V 特性曲线如图 4-6(a)~(c)所示。对于 T, Fe_1-N_2-C 与 Fe_1-N_2-C-T 在整个过程中通过的电流大小值趋于相同, 曲线重合, 仅在电压为 2.0 V 左右时存在 $2 \mu A$ 左右的电流差。对于 o-DCB, 在电压范围为 -2.0 V 到 -1.5 V 时, Fe_1-N_2-C 的电阻大于 $Fe_1-N_2-C-o-DCB$ 的电阻, 电流差值最大为 $7 \mu A$; 在电压为 -1.5 V 至 1.5 V 时两曲线重合, Fe_1-N_2-C 与 $Fe_1-N_2-C-o-DCB$ 上通过的电流大小相同; 在电压为 1.5 V 至 2.0 V 时 Fe_1-N_2-C 的电阻大于 $Fe_1-N_2-C-o-DCB$ 的电阻, 电流相差最大值约为 $7 \mu A$ 。对于 p-DCB, 情况与 o-DCB 的较为类似, 在电压为 -2.0 V 至 -1.6 V 时, Fe_1-N_2-C 的电阻大于 $Fe_1-N_2-C-p-DCB$ 的电阻, 电流相差最大值约为 $6 \mu A$; 在电压为 -1.6 V 至 2.0 V 左右时, 两条曲线趋于重合, Fe_1-N_2-C 与 $Fe_1-N_2-C-p-DCB$ 上通过的电流几乎相同。因此, Fe_1-N_2-C 用于检测 T 的最合适电压范围约为 -2.0 V 左右; 检测 o-DCB 的最合适电压范围约为 -2.0 V 至 -1.5 V; 检测 p-DCB 的最合适电压约为 -2.0 V 至 -1.6 V。

(5) Co_1-N_X-C 吸附 VOCs 后的运输特性

Co_1-N_0-C 对于 T 的 I-V 特性曲线如图 4-7(a)所示, 在电压位于 -2.0 V 至 -1.0 V 范围内时, Co_1-N_0-C 的电阻高于 Co_1-N_0-C-T 的电阻, Co_1-N_0-C 的曲线较高, 电流

相差最大值约为 $3 \mu\text{A}$ ；在电压位于 -1.0 V 至 1.0 V 与 1.8 V 至 2.0 V 范围内时，两曲线重合， $\text{Co}_1\text{-N}_0\text{-C}$ 与 $\text{Co}_1\text{-N}_0\text{-C-T}$ 上通过的电流值相同；在电压位于 1.0 V 至 1.8 V 时， $\text{Co}_1\text{-N}_0\text{-C}$ 的电阻小于 $\text{Co}_1\text{-N}_0\text{-C-T}$ 的电阻值， $\text{Co}_1\text{-N}_0\text{-C}$ 曲线高于 $\text{Co}_1\text{-N}_0\text{-C-T}$ 曲线，电流相差最大值约为 $3 \mu\text{A}$ 。因此 $\text{Co}_1\text{-N}_0\text{-C}$ 用于 T 检测的最佳电压范围约为 -1.8 V 至 -1.0 V 。 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 对于三种 VOCs 的 I-V 特性曲线如图 4-3(n)~(p)所示，对于 CB，在电压位于 -2.0 V 至 -1.0 V 与 1.5 V 至 2.0 V 范围内时， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的电阻值高于 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C-CB}$ 的电阻值， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $6 \mu\text{A}$ ；当电压位于 -1.0 V 至 0.8 V 范围内时， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 与 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C-CB}$ 上的电流值近乎相同，两曲线重合；当电压位于 0.8 V 至 1.5 V 范围内时， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 电阻值低于 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C-CB}$ 电阻值， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $2 \mu\text{A}$ 。对于 T，在电压位于 -2.0 V 至 -1.0 V 范围内时 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的电阻值较大， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $8 \mu\text{A}$ ；在电压位于 -1.0 V 至 0.8 V 与 1.6 V 至 2.0 V 范围内时， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 与 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C-CB}$ 上通过的电流大小相同；在电压位于 0.8 V 至 1.6 V 范围内时， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的电阻值低于 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C-T}$ 的电阻值， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $2 \mu\text{A}$ 。对于 o-DCB， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 吸附其前后的 I-V 特性表现与前两种 VOCs 类似，在电压位于 -2.0 V 至 -1.0 V 范围内时， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的电阻值高于 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C-o-DCB}$ ， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $6 \mu\text{A}$ ；在电压位于 -1.0 V 至 0.8 V 与 1.5 V 至 2.0 V 范围内时， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 与 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C-o-DCB}$ 上通过的电流大小相同；在电压位于 0.8 V 至 1.5 V 范围内时， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 的电阻值低于 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C-o-DCB}$ 的电阻值， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $2 \mu\text{A}$ 。因此， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 用于检测 CB，T，o-DCB 的最合适电压范围均约为 -2.0 V 至 -1.5 V 。

(6) $\text{Ni}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 吸附 VOCs 后的输运特性

$\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 对于四种 VOCs 的 I-V 特性曲线如图 4-8(a)~(d)所示。对于 CB，在电压位于 -2.0 V 至 -1.5 V 与 -0.8 V 至 0.8 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 与 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-CB}$ 上通过的电流大小相同，两曲线重合；在电压位于 -1.5 V 至 -0.8 V 与 0.8 V 至 1.5 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的阻值高于 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-CB}$ 的阻值，电流相差最大值约为 $3 \mu\text{A}$ ；在电压位于 1.5 V 至 2.0 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值小于 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-CB}$ 的电阻值， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线位于上方，电流相差最大值约为 $3 \mu\text{A}$ 。对于 T，在电压位于 -2.0 V 至 -1.0 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值小于 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-T}$ 的电阻值， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较低，电流相差最大值约为 $2 \mu\text{A}$ ；在电压位于 -1.0 V 至 1.0 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 与 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-T}$ 上通过的电流相同，两曲线重合；在电压位于 1.0 V 至 2.0 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值低于 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-T}$ 的电阻值， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $3 \mu\text{A}$ 。对于 m-DCB，在电压位于 -2.0 V 至 -1.0 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值低于 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-m-DCB}$ 的电阻值， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较低，电流相差最大值约为 $3 \mu\text{A}$ 。

μA ；在电压位于 -1.0 V 至 1.0 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 与 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-m-DCB}$ 上通过的电流值相同；在电压位于 1.0 V 至 2.0 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值依旧小于 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-m-DCB}$ 的电阻值， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $5\ \mu\text{A}$ 。对于 o-DCB ，情况与 m-DCB 吸附前后类似，在电压位于 -2.0 V 至 -1.0 V 范围内时 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值比 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-o-DCB}$ 低， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较低，电流相差最大值约为 $3\ \mu\text{A}$ ；在电压位于 -1.0 V 至 1.0 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 与 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-o-DCB}$ 上通过的电流值相同；在电压位于 1.0 V 至 2.0 V 范围内时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值低于 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C-o-DCB}$ 的电阻值， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较高，电流最大相差值约为 $6\ \mu\text{A}$ 。因此 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 用于检测 CB 的最合适电压范围约为 1.0 V 至 2.0 V ；用于检测 T 的最合适电压范围约为 -2.0 V 至 -1.5 V ；用于检测 m-DCB 与 o-DCB 的最佳电压范围约为 1.5 V 至 2.0 V 。

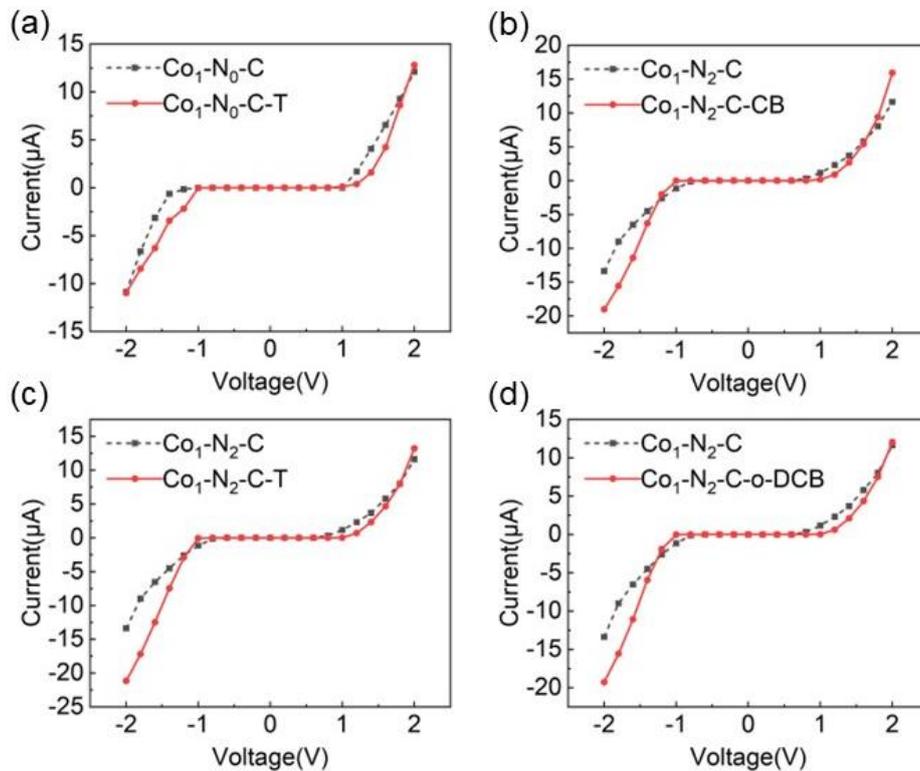


图 4-7 VOCs 在 $\text{Co}_1\text{-N}_X\text{-C}$ ($X=0,2$) 上的 I-V 特性模拟，(a) T 在 $\text{Co}_1\text{-N}_0\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线；(b) CB 在 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线；(c) T 在 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线；(d) o-DCB 在 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线

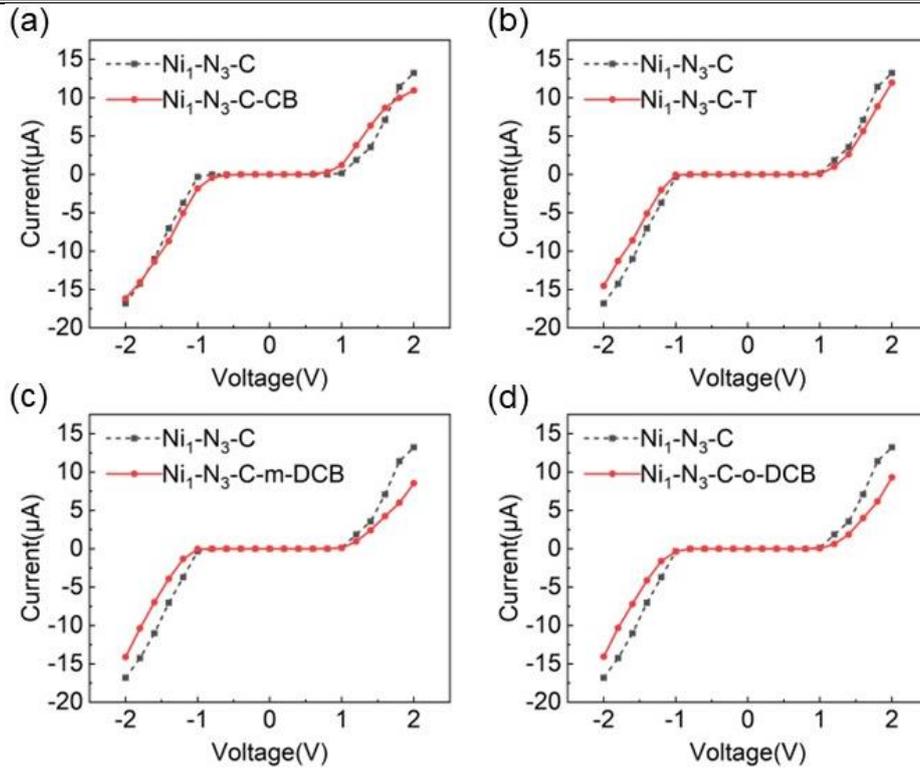


图 4-8 VOCs 在 Ni_1-N_3-C 上的 I-V 特性模拟, (a)CB 在 Ni_1-N_3-C 上的 I-V 特性曲线; (b)T 在 Ni_1-N_3-C 上的 I-V 特性曲线; (c)m-DCB 在 Ni_1-N_3-C 上的 I-V 特性曲线; (d)o-DCB 在 Ni_1-N_3-C 上的 I-V 特性曲线

(7) Cu_1-N_X-C 吸附 VOCs 后的输运特性

Cu_1-N_3-C 对于五种 VOCs 的 I-V 特性曲线如图 4-9(a)~(e)所示, 相较先前的 $T-M_1-N_X-C$ 与 VOCs 的特性曲线更加陡峭。对于 CB, 在电压位于 -2.0 V 至 -0.8 V 范围内时 Cu_1-N_3-C 的电阻值高于 Cu_1-N_3-C-CB 的电阻值, Cu_1-N_3-C 曲线更高, 电流相差最大值约为 $3 \mu A$, 在电压位于 -0.8 V 至 1.2 V 范围内时, Cu_1-N_3-C 与 Cu_1-N_3-C-CB 上通过的电流值相同; 在电压位于 1.2 V 至 2.0 V 范围内时, Cu_1-N_3-C 的电阻值高于 Cu_1-N_3-C-CB 的电阻值, Cu_1-N_3-C 曲线更低, 电流相差最大值约为 $3 \mu A$ 。对于 T, 在电压位于 -2.0 V 至 -1.0 V 范围内时, Cu_1-N_3-C 的电阻值高于 Cu_1-N_3-C-T 的电阻值, Cu_1-N_3-C 曲线更高, 电流相差最大值约为 $4 \mu A$ 左右; 在电压位于 -1.0 V 至 0.7 V 范围内时, Cu_1-N_3-C 与 Cu_1-N_3-C-T 上通过的电流大小相同, 两曲线重合; 在电压位于 0.7 V 至 2.0 V 范围内时, Cu_1-N_3-C 的电阻值低于 Cu_1-N_3-C-T 的电阻值, Cu_1-N_3-C 曲线较高, 电流相差最大值约为 $1 \mu A$ 。对于 m-DCB, 在电压位于 -2.0 V 至 -0.4 V 范围内时, Cu_1-N_3-C 的电阻值高于 $Cu_1-N_3-C-m-DCB$ 的电阻值, Cu_1-N_3-C 曲线较高, 电流相差最大值约为 $2 \mu A$; 在电压位于 -0.4 V 至 2.0 V 范围内时, Cu_1-N_3-C 与 $Cu_1-N_3-C-m-DCB$ 上通过的电流值相同, 两曲线重合。对于 o-DCB, 在电压位于 -2.0 V 至 -1.0 V 范围内时, Cu_1-N_3-C 的电阻值高于 Cu_1-N_3-C-o

-DCB 的电阻值， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $3\ \mu\text{A}$ ；在电压位于 $-1.0\ \text{V}$ 至 $0.6\ \text{V}$ 范围内时， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 与 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C-o-DCB}$ 上通过的电流值近乎相同，

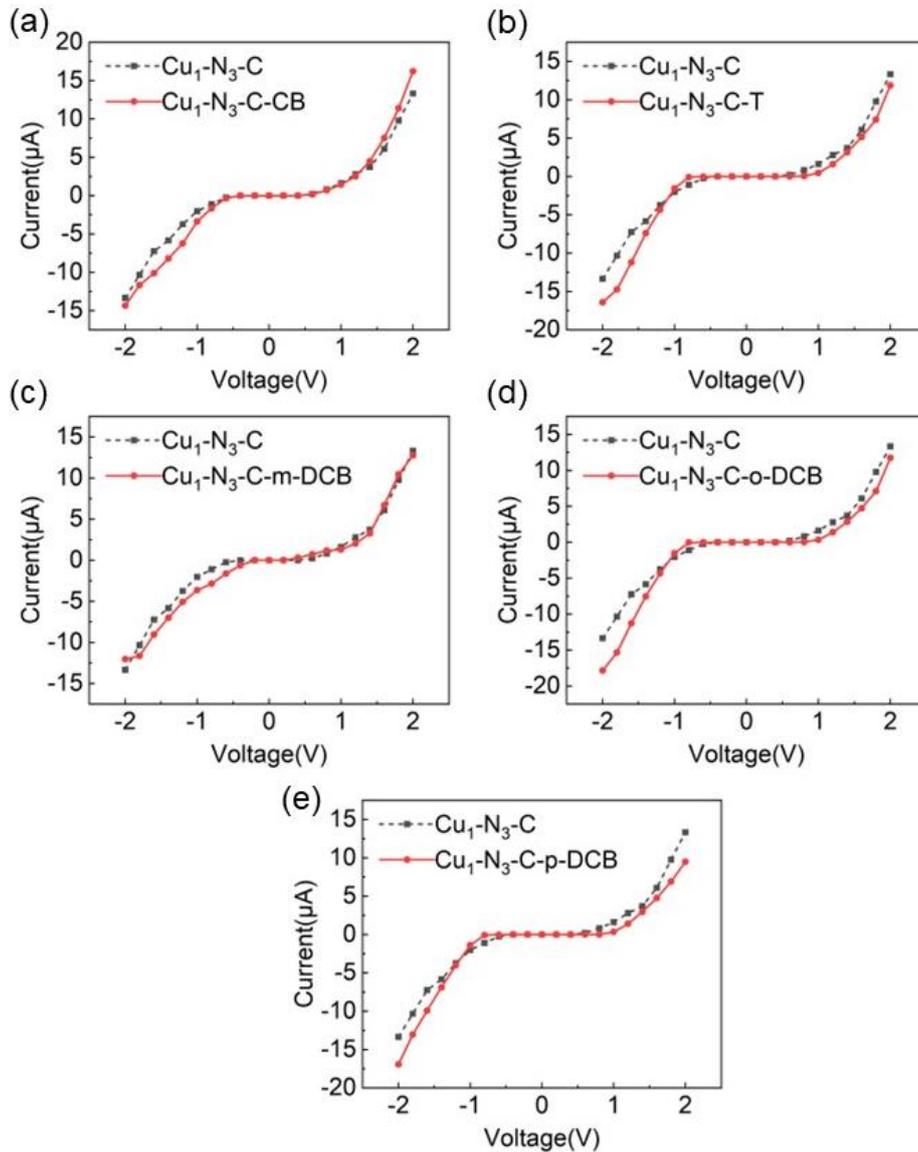


图 4-9 VOCs 在 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 上的 I-V 特性模拟，(a)CB 在 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线；(b)T 在 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线；(c)m-DCB 在 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线；(d)o-DCB 在 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线；(e)p-DCB 在 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 上的 I-V 特性曲线

图中两曲线重合；在电压位于 $0.6\ \text{V}$ 至 $2.0\ \text{V}$ 范围内时， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值低于 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C-o-DCB}$ 的电阻值， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $1\ \mu\text{A}$ 。对于 p-DCB，在电压位于 $-2.0\ \text{V}$ 至 $-1.0\ \text{V}$ 范围内时， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值高于 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C-p-DCB}$ 的电阻值， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $4\ \mu\text{A}$ ；在电压位于 $-1.0\ \text{V}$ 至 $0.6\ \text{V}$ 范围内时， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 与 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C-p-DCB}$ 上通过的电流值相同，两曲线重合；在电压位于 $0.6\ \text{V}$ 至 $2.0\ \text{V}$ 范围内时， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的电阻值低于 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C-p-DCB}$ 的电阻值， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 曲线较高，电流相差最大值约为 $6\ \mu\text{A}$ 。因此， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$

用于检测 CB 的最佳电压范围为-1.8 V 至-1.4 V；用于检测 T 的最佳电压范围约为-2.0 V 至-1.4 V；用于检测 m-DCB 的最佳电压范围约为-1.5 V 至-0.8 V；用于检测 o-DCB 的最佳电压范围约为-2.0 V 至-1.5 V；用于检测 p-DCB 的最佳电压范围约为-2.0 V 至-1.5 V 或 1.8 V 至 2.0 V。

本小节讨论了前文中筛选出的 TM_1-N_x-C 材料在吸附 VOCs 前后进行 I-V 模拟后的结果，可以看出近乎所有的 TM_1-N_x-C 在吸附 VOCs 前后都存在明显的电信号变化，尤其存在对于多种 VOCs 均具有明显信号变化的 TM_1-N_x-C 材料，例如 Cu_1-N_3-C 和 Ni_1-N_3-C ，分别对于五种和四种 VOCs 具有良好的响应。下一小节将通过公式计算这些 $TM_1-N_x-C-VOC$ 体系的恢复时间，以便于进一步研究。

4.3 TM_1-N_x-C 的恢复时间分析

恢复时间作为传感器重要的性能指标至关重要^[109]。常用传感器的恢复时间区间介于几毫秒至几小时之间^[110]，过短的恢复时间可能会导致信号无法被检测，而过长的恢复时间则会导致报警不及时。一般的，传感器的恢复时间可以用公式 4-2 计算^[111, 112]：

$$\tau = \nu^{-1} \exp\left(\frac{|E_{ads}|}{k_B T}\right) \quad (4-2)$$

式中 ν ——尝试频率(s^{-1})；

E_{ads} ——VOCs 在 TM_1-N_x-C 上的吸附能(eV)；

k_B ——热扰动(J)；

T ——环境温度(K)。

对于前文筛选出的 $TM_1-N_x-C-VOC$ 体系进行了恢复时间的计算， T 的值设为 300 K，所有筛选出的 TM_1-N_x-C 材料的恢复时间如图 4-10 所示，由于各材料的恢复时间相差较大，因此绘图采用数据为实际恢复时间的对数值，实际恢复时间数据见附录 5。

在适用于 CB 检测的 TM_1-N_x-C 材料中，恢复时间最短的材料是 Co_1-N_2-C ，其恢复时长约为 0.042 s， V_1-N_1-C 次之，恢复时长约为 0.107 s；恢复时长最长的材料是 Cu_1-N_3-C ，时长约为 12.979 h，这意味着 Cu_1-N_3-C 的可重复利用性不如其他三种 TM_1-N_x-C 材料。在适用于 T 检测的 TM_1-N_x-C 材料中，恢复时间最短的材料是 Co_1-N_0-C ，其恢复时长约为 0.457 s，除此之外并没有恢复时间在 1 s 以内的材料；恢复时间最长的材料是 Fe_1-N_2-C ，其恢复时间长达 17509.19 年，这说明此材料对于 T 的检测几乎没有可重复利用的可能，只能作为一次性检测材料使用。在适用于 m-DCB 检测的 TM_1-N_x-C 材料中，恢复时间最短的材料是 Mn_1-N_1-C ，其恢复时长约为 0.024 s，除此之外并没有恢复时间在 1 s 以内的材料；恢复时间

最长的材料是 $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ ，其恢复时间为 4.99 天。在适用于 o-DCB 检测的 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 材料中，恢复时间最短的材料是 $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ ，其恢复时长约为 0.178 s，除此之外并没有恢复时间在 1 s 以内的材料；恢复时间最长的材料是 $\text{Fe}_1\text{-N}_2\text{-C}$ ，其恢复时间也长达 263.12 天，这说明此材料对于 o-DCB 的检测也没有短时间内重复利用的可能。在适用于 p-DCB 检测的 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 材料中，没有恢复时间在 1 s 以内的材料，所有材料中恢复时间最短的是 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ ，其恢复时长也长达 2.77 h；恢复时间最长的材料是 $\text{Mn}_1\text{-N}_2\text{-C}$ ，其恢复时间也长达 48.94 年，这说明此材料用于检测 o-DCB 时也不可重复利用。

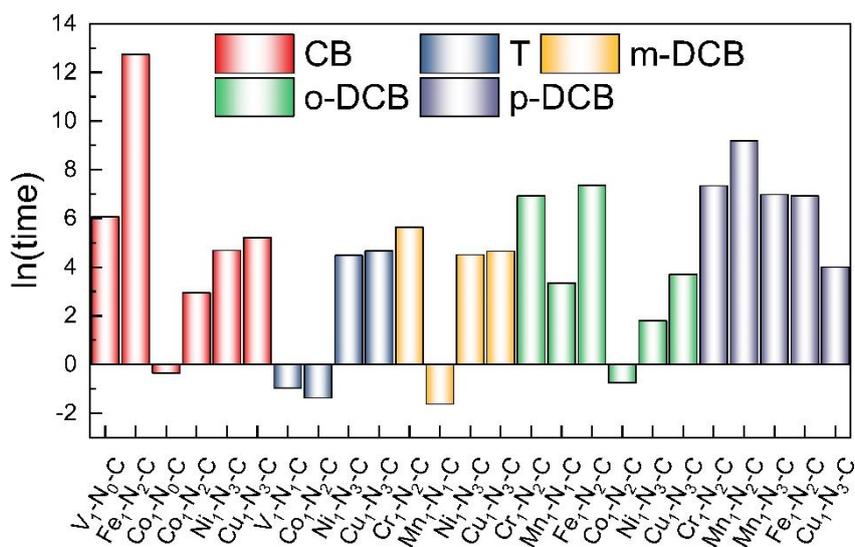


图 4-10 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C-VOC}$ 体系的恢复时间

从计算结果来看，适用于 CB 的 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 材料的恢复时间普遍低于其他四种 VOCs，适用于 p-DCB 的材料恢复时间最长； $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 材料中 $\text{Co}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 的恢复时间最短， $\text{V}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 的恢复时间最长； $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 对于五种 VOCs 的恢复时间较为合适，因此下一章的实验部分选用 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ ， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 两种材料进行研究。

4.4 本章小结

根据上一章计算出的吸附能，电荷转移量和带隙变化量等数据，明确了筛选传感材料的条件：吸附能位于 -0.6 eV 与 -1.0 eV 区间、电荷转移量大于 0.1 e、带隙变化量大于 0.1 eV。通过以上条件筛选得出了可能适用于 VOCs 传感的 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 材料，然后对筛选出的材料进行了电极和传感区域建模并进行了输运计算，本章得到的主要结论如下：

- (1)可能用于 CB 传感的 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 有： $\text{V}_1\text{-N}_1\text{-C}$ ， $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$ ， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 共计 4 种；可能适用于 T 传感的 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ 有： $\text{V}_1\text{-N}_0\text{-C}$ ， $\text{Fe}_1\text{-N}_2\text{-C}$ ， $\text{Co}_1\text{-N}_X\text{-C}(X=0, 2)$ ， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 共计 6 种；可能适用于三种 DCB 传感的 $\text{TM}_1\text{-N}_X\text{-C}$ ，对于 m-DCB 有： $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$ ， $\text{Mn}_1\text{-N}_1\text{-C}$ ， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 共计 4 种；

对于 o-DCB 有: $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_1\text{-C}$, $\text{Fe}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Co}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 共计 6 种; 对于 p-DCB 有: $\text{Cr}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_2\text{-C}$, $\text{Mn}_1\text{-N}_3\text{-C}$, $\text{Fe}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 共 5 种。与前人的研究相比 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 在 VOCs 传感方面更具优势。

(2)多数筛选得到的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料在 VOCs 吸附前后的模拟中具有明显的电信号变化, 可以认为其具有检测 VOCs 的能力; 少部分 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料如 $\text{Mn}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 在吸附 p-DCB 前后与 $\text{Fe}_1\text{-N}_2\text{-C}$ 吸附 T 前后电信号变化不明显, 因此认为其对于 VOCs 的检测能力较差。

(3) $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料的恢复时间表明, 大部分 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料的恢复时间最长为几小时内, 可以做到检测后的较快恢复; 少部分的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料作为传感器恢复时间过长, 适合作为一次性检测材料使用。

本章为后续章节的实验研究提供了理论基础, 在本章的基础上, 第 5 章将进行 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 对 VOCs 传感的实验研究, 选用本章中筛选出的传感能力较好的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 进行制备并设计实验验证其传感性能, 以研究其实际使用的可能性。

第 5 章 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 对 VOCs 传感的实验研究

基于前文筛选得出的可能适用于 VOCs 传感的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料以及理论分析, 本章进行 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 对 VOCs 传感的实验研究, 研究对象选择理论计算中结果较好的 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 两种材料。首先采用热解法制备 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料, 然后采用层层自组法将其修饰成传感器, 最后设计并搭建实验台对三种 VOCs 气体进行传感实验。

5.1 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料的制备

热解金属有机框架材料可以将金属原子均匀的锚定在碳基底上, 本节采用技术比较成熟的 MOF 材料的热解法制备 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 两种传感材料^[113]。以 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 为例, 传感材料的具体制备过程如下:

(1)原料准备: 取三个容量为 500 mL 的烧杯, 分别记为烧杯 A, 烧杯 B 和烧杯 C。首先将 $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、MeOH(甲醇)溶液添加到烧杯 A 中。再将 2-甲基咪唑和 MeOH 添加到烧杯 B 中。将烧杯 A 和烧杯 B 放入超声震荡仪中, 超声直至烧杯 A 和烧杯 B 中的药品在甲醇中完全溶解, 分散均匀。最后将烧杯 A 和烧杯 B 中充分混合后的药品一起倒入烧杯 C 中。

(2)获得前驱体(Cu-ZIF-8): 将烧杯 C 里的混合药品倒入三口烧瓶, 烧瓶底部浸入的硅油中, 烧瓶上部用流动水冷凝管冷却保证挥发的甲醇仍可以冷却回流到烧瓶中。搅拌过程中, 烧瓶中的液体先变为无色透明, 后变为乳白色, 如图 5-1(a)所示。经过加热和磁力搅拌, 烧瓶中已经形成了含有 Cu 元素的 MOF 材料(Cu-ZIF-8), 然后停止搅拌和加热, 将烧瓶从油浴锅中取出静置后会形成明显的沉淀和上层清液, 如图 5-1(b)所示。用一次性塑料滴管将上层清液吸出, 留下少许清液与沉淀。然后将沉淀和余下的清液一起倒入离心管中, 对置放置在离心机进行离心, 离心完成后离心管中出现明显的分层, 如图 5-1(c)所示, 上层为清液下层为沉淀。向离心后的沉淀中加入适量的甲醇溶液, 用超声震荡仪震荡, 使沉淀状的样品再次恢复到浑浊状态, 然后再次放入离心机中离心分层。用甲醇重复清洗, 以去除其中的 Cu^{2+} 以及其他不稳定的 Cu 配合物, 超声的能量足以将物理吸附或弱化学键断开, 进而防止后面煅烧的时候出现团块。

(3)高温煅烧(Cu-CN)与研磨: 将离心后的沉淀置于真空干燥箱内干燥。然后取出样品, 用研钵研磨成粉末, 均匀地倒入坩埚中, 置于管式炉中在 Ar_2 气氛下煅烧, 如图 5-1(d)所示。烧制完成后让其自然降温, 降至室温取出坩埚, 即得到黑色粉末的 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$, 如图 5-1(e)所示。

制备其余 TM_1-N_x-C 材料的方法类似 Cu_1-N_3-C ，但取用的原料量及其配比以摩尔比确定。

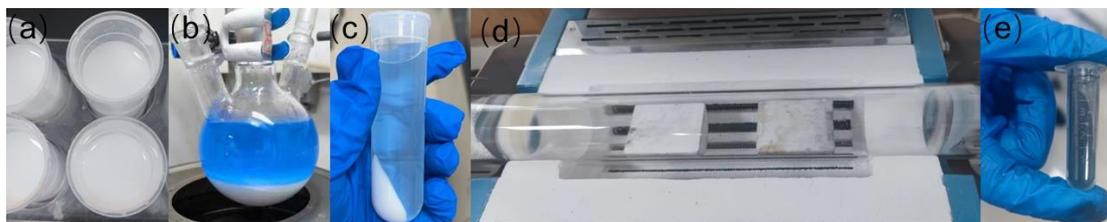


图 5-1 Cu_1-N_3-C 传感材料制备过程实物图，(a)磁力搅拌过程中的溶液；(b)静置后分层的含 MOF 溶液；(c)离心后分为沉淀和清液的溶液；(d)置于管式炉中煅烧的 $Cu-CN:$ ；(e)制备完成的 Cu_1-N_3-C 粉末

5.2 传感器的制备

5.2.1 制备原理与所需材料

制备传感器所需材料包括：以聚酰亚胺(PI)为基材的叉指电极，99%浓度的邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(PDDA)溶液，90%纯度的对苯乙烯磺酸钠粉末，铜导线，焊接用锡以及相关材料等。本文采用聚苯乙烯磺酸钠(PSS)溶液和 PDDA 溶液，通过多次成膜在叉指电极上制备了静电自组装膜。制备好的 PDDA/PSS 层不但可以增强传感器内部整体电荷交换，而且可以使 TM_1-N_x-C 材料更好的附着在修饰表面上。

叉指电极作为一种传感研究中常用的电极材料，具有成本较低，结构简单，稳定性高，体积较小且便于携带，信噪比高，可便捷而迅速地建立平稳的信号输出，便于修饰等特点，因而在各种常用的电极中脱颖而出，被广泛应用于生物化学类场景下的传感领域。而且随着大规模集成电路制作工艺的成熟，叉指阵列微电极的制备能够实现用较低的成本进行大规模生产的目标，并且稳定性和重复利用性也得到了有力的证明^[114]。

将所制催化剂附着到已有电极上进而检测其电学性能是进行气体传感器测试的一般思路，其中电极的修饰是决定传感元件性能的关键步骤，对于叉指电极的修饰而言，一般有直接旋涂、化学沉积和自组装等方法。在本实验中，修饰方法使用的是阴阳层层自组装法(layer-by-layer self-assembly, LBL)，层层自组装法是一种便于实验室操作的、具有复合功能的特殊表面修饰方法^[115, 116]。利用层层自组装技术制备复合薄膜，整体操作方便、制备流程简洁、成膜不受基底材料的形状和面积的影响，并且可以按照想要的顺序将组装单元进行层层组装。层层自组装的基础原料包括典型聚电解质、聚合物刷、聚电解质和无机带电纳米粒子等，适用于层层自组装的介质包括水、离子溶液和有机溶剂。层层自组装法的基本驱动力包括静电力、卤原子、氢键、化学键，配位键。静电层层自组装技术中膜成

型的驱动力主要是带电物质在固/液界面上或者聚电解质分子的静电作用力。普遍的共识是，多层超薄聚电解质膜制备的关键在于每次附着一层聚电解质后，都会造成最外层的电荷进行翻转，从而使得修饰表面携带有与上一层相反的电荷，进而能够保证可以修饰多层薄膜，进行连续的组装，最终得到理想化的层层静电自组装膜。

5.2.2 制备流程

制备流程如图 5-2 所示，主要分为原料准备过程，材料自组装过程和焊接过程。

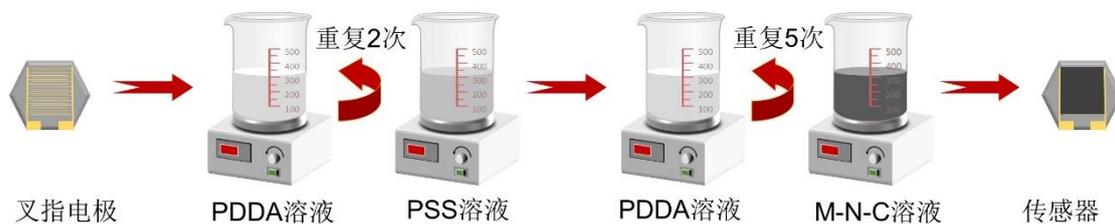


图 5-2 传制备原理与流程

(1)原料准备：取三个 500 ml 规格的烧杯备用，分别标记为 A、B 和 C 烧杯。先将烧杯 A 放在电子秤上，用一次性胶头滴管向烧杯中滴入浓度为 99%的邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯液体，再用量筒量取 197 ml 的去离子(DI)水，并倒入烧杯 A 中，放入超声震荡仪中充分震荡直至形成较为均匀的絮状物，从而得到 1.5%质量分数的 PDDA 溶液；再将烧杯 B 放置在电子秤上，称取对苯乙烯磺酸钠粉末倒入其中，用量筒量取 199.4 ml 的去离子水，并倒入烧杯 B 中，之后放入超声震荡仪中充分震荡使粉末完全溶解，得到质量分数约 0.3%的 PSS 溶液。最后向放置在电子秤上的烧杯 C 中放入 1 g 的 TM_1-N_x-C 粉末并倒入 99 ml 的去离子水，将其放置在磁力搅拌器上均匀搅拌，得到较为均匀的 TM_1-N_x-C 悬浮液。

(2)传感器自组装：要进行化剂修饰叉指电极表面的 LBL 过程，首先将制备好的三种溶液加入磁力搅拌转子并放置在磁力搅拌器上，磁力搅拌器的转速设置为 1450 r/min，以保证溶液内材料均匀分散。第一步先将叉指电极浸入 PDDA 溶液中浸泡 10 min，完成后用镊子缓慢取出电极，使用流速较慢的去离子水清洗电极表面，以除去未稳定粘附在修饰表面的游离物，之后用氮气持续进行干燥，以加强 PDDA 黏附物与电极表面之间的互连。等干燥后再将叉指电极浸入 PSS 溶液，浸泡 10 min，结束后用镊子取出并执行与上述相同的漂洗和干燥工作。如此操作在 PDDA 溶液和 PSS 溶液中需要重复 3 次，以得到在电极表面上形成的 PDDA/PSS 双层自组装层，这两层自装层将作为增强修饰表面电荷交换的前体层。第二步将前体层已经被修饰完成的叉指电极再次交替浸入 PDDA 溶液和 TM_1-N_x-C 悬浮液中，清洗与干燥操作与之前的第一步相同，但为了使电极表面沉积更稳固、更均

匀的 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 层，在 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 悬浮液中的浸泡时间为 20 min 左右为宜。如此重复操作 6 次之后，将制备好的传感器放入 55 °C 的烘箱中干燥 7 个小时，得到实验所需的被 $\text{TM}_1\text{-N}_x\text{-C}$ 材料修饰的传感元件。

(3) 传感器焊接：由于叉指电极底板为 PI，耐受温度较低，且电极材料为 Au/Cu，焊接所需的导线选用铜线，焊接方式选用锡焊。焊接完成后得到实验所用传感器。

5.3 传感器的气敏特性实验

5.3.1 实验装置及系统

进行传感器实验的主要仪器和材料包括：制备完成的传感器、电化学工作站及其附带设备、通风橱、密封实验舱、CB，T 和 o-DCB 三种气体以及流量计、管道等。由于三种 DCB 的性质类似且不利于储存，因此本实验中 DCB 仅采用 o-DCB。

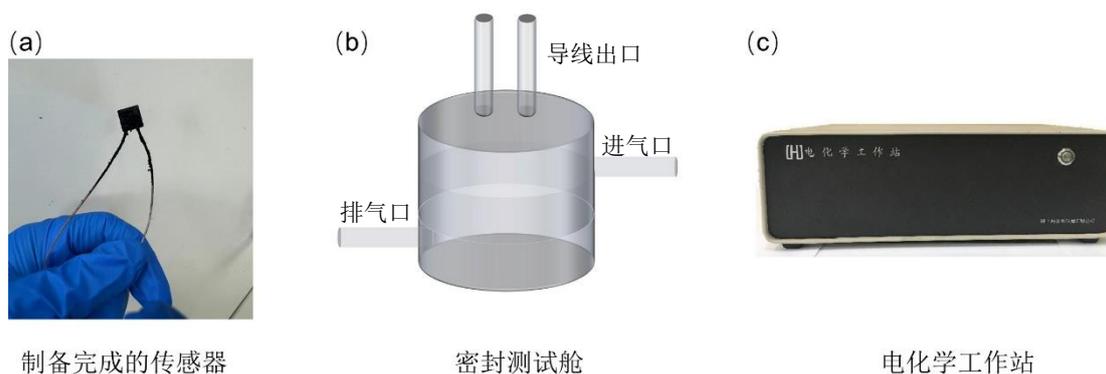


图 5-3 实验所用主要器材，(a)制备完成的传感器实物；(b)密封测试舱；(c)电化学工作站

上一节中制备好的传感器如图 5-3(a)所示。本实验采用的密封测试舱为亚克力材质容器，其结构如图 5-3(b)所示。该装置顶部为一可开合的圆盘，上有亚克力材质管可以将传感器的铜导线伸出，与电化学工作站的电极夹相连；装置两侧设有与实验所用管道相同管径的开口，便于与气体管道相连；因为 VOCs 气体密度较大，故本装置采用上口进气，下口排气的的设计，可以使 VOCs 气体与传感器良好接触。本实验采用的电化学工作站为上海辰华仪器生产的 CHI760e 型电化学工作站，实物如图 5-3(c)所示，该设备可进行多项测试，如 CV、LSV、i-t、SCV 等。本实验使用电化学工作站的 i-t 功能对传感器进行连续测试，观察传感器在给定电压下电流的变化情况，结合数据分析处理，得到气体传感器的气敏性质。

实验系统及流程如图 5-4 所示，由于三种气体均有毒，因此所有实验都在通风环境下进行并且连接废气处理装置。

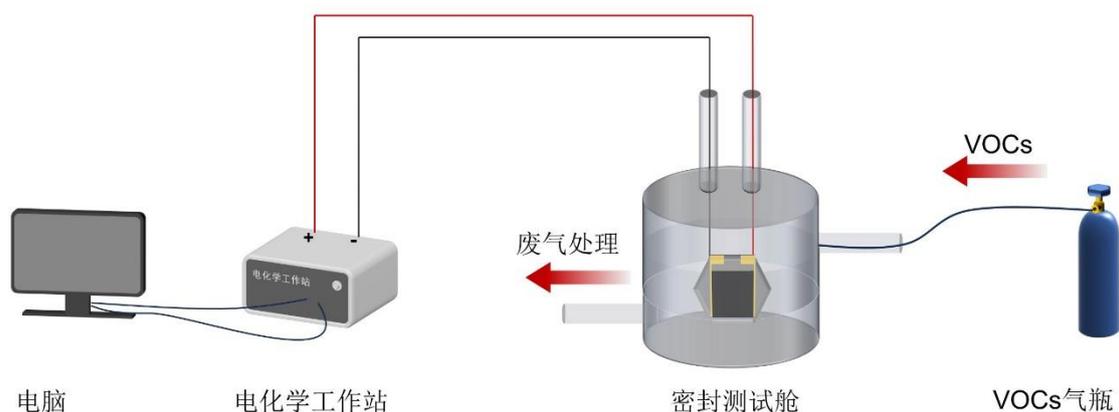


图 5-4 传感实验原理图

5.3.2 实验原理与方法

实验的基本步骤为：将所有的装置放入通风橱中，打开通风橱与废气处理装置，将电化学工作站的四个电机夹两两相连，然后将传感器放入密封测试舱中，将其两根导线从测试舱顶部的开口中取出并与电极夹相连，然后将电化学工作站与电脑相连，使用电化学工作站的 $i-t$ 功能，将氮气瓶接入密封测试舱并打开阀门，确认装置内空气完全排除后进行空白对照试验。完成后断开氮气瓶，接入 VOCs 气瓶并重复之前操作，等待 VOCs 测试完全结束后再断开 VOCs 气瓶并连接氮气瓶，确保装置内无剩余 VOCs 气体。每一种 VOCs 气体如此操作重复进行三次最终得到相应的数据。

5.4 TM_1-N_x-C 对 VOCs 的传感特性分析

5.4.1 传感器的抗干扰能力

为了使传感器能在正常的环境下稳定运行，不被其他气体所干扰导致识别错误，传感器应具有一定的抗干扰能力。本实验对比了传感材料在室温下，环境为空气时的运行情况和室温下氮气环境中的运行情况，以验证空气中的组分对于传感器运行的影响。分别将三种传感器放置于通入空气，氮气，氩气的密封测试舱中，实验结果如图 5-5(a)所示。从图中可以看出，对于 Cu_1-N_3-C 而言，通入三种气体时，其 $i-t$ 曲线都较为平缓，在阴阳极的压差之下，电流大小约为 41 mA 并在 ± 0.3 mA 范围内波动，这意味着在此条件下传感器的运行状况较为稳定，同时也说明空气中的组分对于 Cu_1-N_3-C 传感器的运行基本无影响，即 Cu_1-N_3-C 传感器具有对于氮气、二氧化碳、水蒸气等常见气体的抗干扰能力；对于 Ni_1-N_3-C 传感器，其在空载下的电流比 Cu_1-N_3-C 传感器大得多，约为 111 mA 左右，如图 5-5(b)所示。虽然 Ni_1-N_3-C 传感器对于空气各组分都存在抗干扰能力，但从电流变化值来

看其运行稳定性比 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 传感器差，整个运行过程中的电流波动最大约为 1 mA。通过本次实验，可以看出 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 和 $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 两种传感器对于空气中的各组分气体都有着良好的抗干扰性，基本满足实际使用中抵抗常见气体干扰的要求。

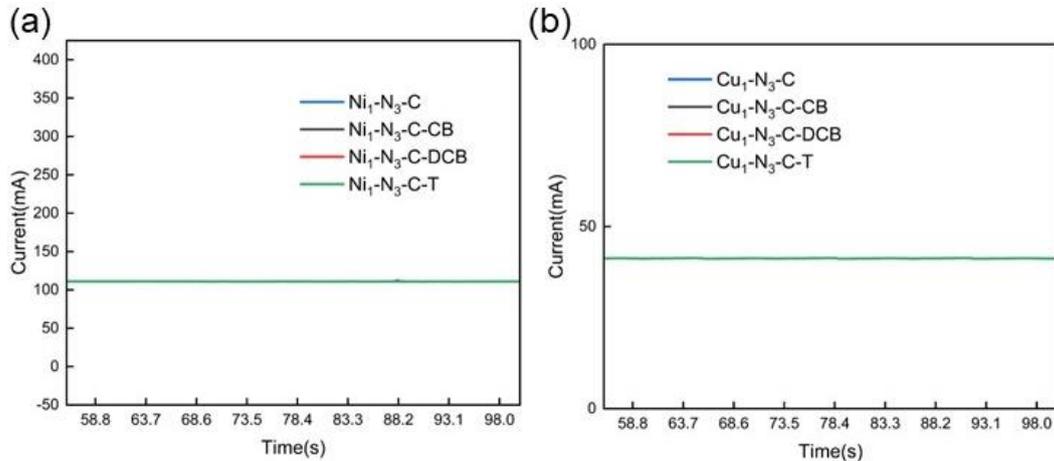


图 5-5 两种传感器的抗干扰能力实验，(a) $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的抗干扰能力曲线；(b) $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 的抗干扰能力曲线

5.4.2 传感器的气敏特性

气敏特性是传感器最重要的性能指标之一，良好的气敏性能意味着传感器有着较快的反应时间以及较为明显的电信号变化量，本气敏试验采用的气体分别为：充氮 CB 气体，充氮 T 气体和充氮 o-DCB 气体，实验结果如图 5-6 所示。

将传感器分别置于空气，CB，T，o-DCB 环境下进行四组实验。对于传感器的响应曲线与变化，从图 5-6(a)中可以看出，在未通入 VOCs 气体时， $\text{Cu}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 传感器的所有四组实验的电流值基本稳定且重合，电流大小约为 41 mA 左右；在经过稳定时长之后开始向其中三组装置内分别通入三种 VOCs 气体。在经历约 50 s 的电流值变化后，通入 CB 的一组达到稳定状态；通入 T 的一组达到稳定时长约为 53 s；通入 o-DCB 的一组达到稳定状态时电流上升时长为 80 s。四组实验稳定之后的电流信号值有着明显的差异；对于通入 VOCs 的三组而言，电流信号变化最小的是通入 CB 的一组，电流大小变为了 50.5 mA 左右，较未通气体时上升约 9.5 mA；其次是通入 o-DCB 的一组，电流信号值大约为 53.3 mA 左右，相较未通气体时约上升 10.3 mA 左右；变化最大的是通入 T 的一组，电流值变为约 55.6 mA，相较之前上升约 12.6 mA 左右。对于 $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 传感器，在先前的理论计算结论中，其也应对三种 VOCs 气体具有传感特性，实验结果如图 5-6(b)所示，在未通入 VOCs 气体时， $\text{Ni}_1\text{-N}_3\text{-C}$ 传感器的所有四组实验的电流值基本稳定且重合，电流大小约为 111 mA 左右；在经过稳定时长之后开始向其中三组装置内分别通入三种 VOCs 气体。在经历约 60 s 的电流值变化后，三组几乎同时达到稳定状态。四组实验

稳定之后的电流信号值没有明显的区别；均为 124 mA 左右，这说明 Ni₁-N₃-C 传感器虽然对于 VOCs 有着良好的传感能力，但是无法通过电流值的大小对于 VOCs 气体的种类进行区分，这可能对其在实际应用中造成一定的限制。

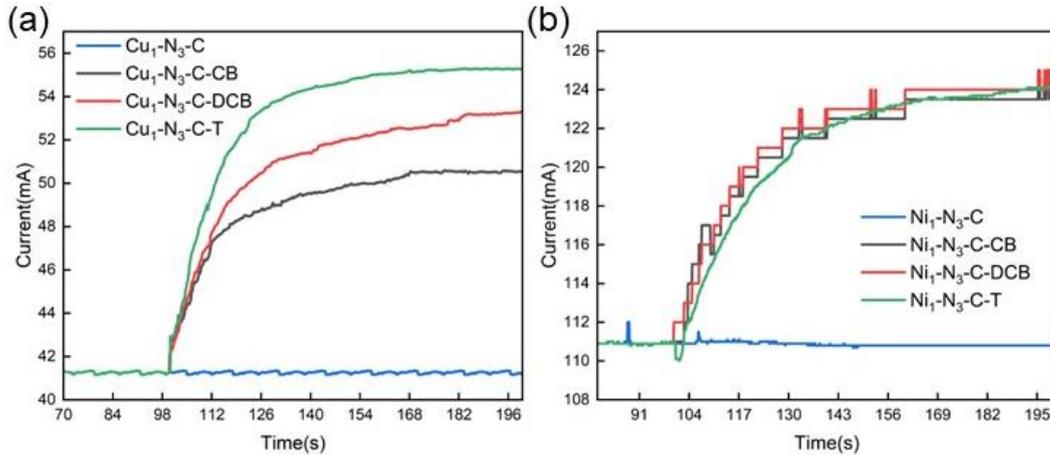


图 5-6 两种传感器对 VOCs 的气敏特性，(a)Cu₁-N₃-C 对于 CB, T 和 o-DCB 的气敏特性；(b)Ni₁-N₃-C 对于 CB, T 和 o-DCB 的气敏特性

5.5 本章小结

本章首先使用热解法制备了 Cu₁-N₃-C 和 Ni₁-N₃-C 两种 TM₁-N_X-C 材料；然后搭建了实验台以对传感器进行测试，依次进行了抗干扰测试和气敏测试。本章得到的主要结论如下：

(1)通过在特定温度下热解 MOF(Cu-ZIF-8 和 Ni-ZIF-8)的方法可以得到 Cu₁-N₃-C 和 Ni₁-N₃-C，使用层层自组法可以将这两种 TM₁-N_X-C 通过静电作用修饰在叉指电极表面上得到实验用气体传感器。

(2)Cu₁-N₃-C 和 Ni₁-N₃-C 传感器在纯氮气环境下与空气环境下电流信号保持稳定，电流大小分别保持在 41 mA 和 111 mA 左右，这说明其运行不会被空气中的其他气体影响，证明了其在实际使用中有着良好的抗干扰性。

(3)Cu₁-N₃-C 和 Ni₁-N₃-C 传感器对于实验中采用的 CB, T 和 DCB 气体都有着良好的响应。其中 Cu₁-N₃-C 对于 CB, T 和 DCB 的电流值分别为 50.5 mA, 53.3 mA 和 55.6 mA，证明其对三种气体区分能力较好，在实际使用中可以做到对 VOCs 的区分。Ni₁-N₃-C 传感器对于实验中采用的 CB, T 和 DCB 气体的电流值均约为 124 mA，在实际使用中可能无法区分不同气体。

以上结论说明，Cu₁-N₃-C 和 Ni₁-N₃-C 传感器对于三种 VOCs 气体均具有良好的传感特性，有较大的实际应用潜力。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文从理论和实验两个方面筛选并验证了适用于多种 VOCs 传感的 TM_1-N_X-C 材料。首先, 选择了 40 种 TM_1-N_X-C ($TM=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ 和 $Zn, X=0, 1, 2, 3$) 构型的碳基单原子材料作为研究对象, 选择 CB, 甲苯, 邻二氯苯, 间二氯苯和对二氯苯作为待检测气体。首先使用 DFT 理论计算, 研究了 VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附特性, 计算了 VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附能, TM_1-N_X-C 与 VOCs 之间的电荷转移, VOCs 吸附前后 TM_1-N_X-C 的带隙变化量与功函数变化量。然后确立了用于筛选适用于 VOCs 传感的 TM_1-N_X-C 材料的流程, 依次根据吸附能在 -0.6 eV 至 -1.0 eV 范围内, 电荷转移量大于 0.1 e , 带隙变化量大于 0.1 eV 的条件进行了 TM_1-N_X-C 的筛选, 得到了 11 种理论上适用于 VOCs 传感的材料, 然后对筛选得出的 TM_1-N_X-C 材料进行扩胞和建模优化, 对这些材料进行了输运计算, 研究了这些材料在偏置电压为 -2.0 V 至 2.0 V 范围内时的电流变化情况, 通过公式计算了这些材料在室温下的理论恢复时间。最后通过热解法制备了 2 种 TM_1-N_X-C 材料(Ni_1-N_3-C 和 Cu_1-N_3-C), 并采用层层自组装法将这些材料修饰在叉指电极表面上得到实验用传感器, 搭建了实验台并设计实验, 研究了这两种 TM_1-N_X-C 传感器在室温下对于空气中各组分的抗干扰能力和对于小浓度 VOCs 气体(CB, T, o-DCB)的传感检测能力。本研究提供了用于多 VOCs 的 TM_1-N_X-C 传感器从理论计算到实验应用的全部路径, 为后续多 VOCs 传感器的设计与筛选提供了重要依据, 为传感实验研究提供了理论支撑, 为研究室温下适用于多 VOCs 检测的传感器提供了新思路。本文得到的主要结论如下:

(1) VOCs 在 TM_1-N_X-C 上的吸附能和电荷转移量与 N 原子数量和气体种类有关, 同种过渡金属的 TM_1-N_X-C 掺杂的 N 原子数量越多, 其对于 VOCs 的吸附能和电荷转移量越大; TM_1-N_X-C 上电荷转移量最大的是过渡金属原子, 其次是 N 原子, C 原子最少; 除了 Zn_1-N_X-C 之外其余的 TM_1-N_X-C 中的过渡金属原子在 VOCs 吸附时均为电子供体。五种气体中甲苯与 TM_1-N_X-C 之间的吸附能最大, 二氯苯与 TM_1-N_X-C 之间的电荷转移量最多, 带隙和功函数变化量也最大。吸附类型为化学吸附的 VOCs 与 TM_1-N_X-C 之间存在着明显的带隙和功函数变化。 Cu_1-N_3-C 对于所有的五种 VOCs 气体都展现出了良好的吸附特性。

(2) 能用于一种 VOC 检测的 TM_1-N_X-C 有 V_1-N_0-C (对于 T), V_1-N_1-C (对于 CB), Mn_1-N_2-C (对于 p-DCB), Mn_1-N_3-C (对于 p-DCB) 和 Co_1-N_0-C (对于 T); 可用于两种及以上 VOCs 检测的 TM_1-N_X-C 有 Mn_1-N_1-C (对于 m-DCB 和 o-DCB), Cr_1-N_2

-C(对于三种 DCB), Fe_1-N_2-C (对于 T, o-DCB 和 p-DCB), Co_1-N_2-C (对于 CB, T 和 o-DCB), Ni_1-N_3-C (对于 CB, T, m-DCB 和 o-DCB)与 Cu_1-N_3-C (对于 CB, T, 三种 DCB); 可用于全部五种 VOCs 检测的仅有 Cu_1-N_3-C 一种。经过筛选的 TM_1-N_X-C 用于 VOCs 检测时的电压介于 -2.0 V 至 -1.0 V 或 1.0 V 至 2.0 V 之间。适用于 CB 检测的 TM_1-N_X-C 是 Co_1-N_2-C 。适用于 T 检测的 TM_1-N_X-C 是 Co_1-N_0-C 。适用于 m-DCB 检测的 TM_1-N_X-C 是 Mn_1-N_1-C 。适用于 o-DCB 检测的 TM_1-N_X-C 是 Co_1-N_2-C 。适用于 p-DCB 检测的 TM_1-N_X-C 是 Cu_1-N_3-C 。

(3)常温下 Ni_1-N_3-C 和 Cu_1-N_3-C 传感器对于空气中的二氧化碳, 水蒸气不灵敏, 在通入干扰气体和惰性气体的环境下电流值分别为 41 mA 和 111 mA 左右, 可以在日常环境下使用; 两种传感材料对于三种 VOCs 气体具有良好的传感性能, 对于 CB, T, o-DCB 三种不同的 VOCs 气体, Cu_1-N_3-C 传感器的电流值分别为 50.5, 53.3, 55.6 mA, 电流差异值在 2 mA 以上, 可用于检测多种气体, Ni_1-N_3-C 对于 CB, T, o-DCB 三种不同的 VOCs 气体的电流值均为 124 mA 左右, 电流差异值很小, 无法区分不同的 VOCs 气体。

6.2 展望

(1)本文研究的 VOCs 气体多为苯类物质, 后续应扩大研究范围, 引入其他 VOCs 气体(如庚醇, 甲醛, 乙醛, 三氯甲烷, 乙炔等)研究其检测机理。

(2)本文只研究了室温下 TM_1-N_X-C 材料检测 VOCs, 没有研究温度对于 TM_1-N_X-C 材料检测 VOCs 的影响, 下一步应研究不同温度下 TM_1-N_X-C 材料对于 VOCs 气体的传感特性。

(3)本文只研究了常见杂质气体对于 TM_1-N_X-C 材料检测 VOCs 的影响, 没有考虑其他有害气体如 NO, NO_2 , SO_2 等对于检测效果的影响, 下一步应通过理论计算与实验研究对有害气体对于 VOCs 的检测造成的影响进行研究。

参考文献

- [1] 李禾. 科学治理挥发性有机物[N].科技日报,2024-01-02.
- [2] 杨新宇, 韩思影, 苗雨欣. VOCs 的来源与危害、治理技术及甲苯氧化反应催化剂的研究进展[J]. 山东化工, 2023, 52(11): 126-8+48.
- [3] 李玲. 协同治理推动大气污染减排 [N].中国能源报, 2023-09-11.
- [4] 冯广. 大气污染物与温室气体协同减排研究[J]. 节能,2024, 43(01): 95-7.
- [5] 菅月诚, 彭娜娜, 高艳珊, 等. “双碳”背景下细颗粒物和臭氧污染研究进展[J].能源环境保护, 2023, 37(05): 190-200.
- [6] 刘兆香, 唐艳冬, 赵敬敏, 等. 大气污染物和温室气体“两单融合”发展分析与建议——助力减污降碳协同增效[J]. 环境保护科学, 1-7.
- [7] 贡有成, 贡天常. 挥发性有机物 VOCs 的定义及其深层含义[C]; 第二十七届大气污染防治技术研讨会, 中国江苏南京, 2023.
- [8] 黄才深. 浅析工业有机废气常见治理技术[J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(01): 110-2.
- [9] 刘涛, 缪巍. 垃圾处理园区 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析[C];中国环境科学学会2021年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场, 中国天津, 2021.
- [10] 魏潇, 黄胜, 吴幼青,等. VOCs 末端治理技术的研究现状[J].环境工程,2023, 41(S1): 338-44.
- [11] 李永科. 基于传感器阵列的有毒有害气体检测的数据融合研究 [D], 2020.
- [12] 贺春梅, 聂宏元. 苯、甲苯、二甲苯的毛细管气相色谱分析法的研究[J]. 聚酯工业,2017, 30(01): 13-5.
- [13] 李春梅. 有机化工标准中的气相色谱分析法探究[J].化工设计通讯,2018, 44(03): 121.
- [14] 马素艳. 吸收光谱分析法在氮氧化物检测的应用[J].山西化工,2022, 42(06): 59-60+77.
- [15] 隋鲁智. 光学光谱分析法在环境监测中的应用分析[J].皮革制作与环保科技, 2022, 3(16): 75-7.
- [16] 陈海梅, 杨晓艳. 质谱分析法简介及其在检测认证领域中的应用[J].广州化工, 2009, 37(03): 145-6.
- [17] 乔雅楠. 质谱分析法在化学分析中的应用[J].化学工程与装备,2022, (06): 221-2.

- [18] 陈洪渊. 生命分析化学与质谱分析法[C];中国化学会第30届学术年会-第四十三分会: 质谱分析, 中国辽宁大连, 2016.
- [19] 管海翔. 基于电化学法的微量有害气体检测技术研究 [D], 2020.
- [20] 王岩, 戴丽艳, 莫江敏, 等. 基于化学分析法的工业产出危废品检测技术研究 [J].天津化工,2024, 38(01): 26-8.
- [21] 徐东洋, 李博. 气体传感器气敏性能测试技术研究进展[J]. 化学分析计量,2024, 33(01): 126-32.
- [22] 张金桂, 倪敬禹, 王金玉. 基于化学分析法的工业产出危废品检测技术研究 [J].云南化工,2022, 49(04): 109-11.
- [23] 柳润琴. 基于气体传感器阵列的有害气体检测系统的研究 [D], 2014.
- [24] 周淼. 有机化工标准中的气相色谱分析法初探[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2017, 37(22): 12-3.
- [25] 徐林婕. 基于传感器阵列的多组分 VOCs 检测及工业应用验证研究 [D], 2023.
- [26] Baby A, Di Valentin C. Gas Sensing by Metal and Nonmetal Co-Doped Graphene on a Ni Substrate [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(43): 24079-95.
- [27] Aasi A, Aasi E, Mehdi Aghaei S, et al. Green Phosphorene as a Promising Biosensor for Detection of Furan and p-Xylene as Biomarkers of Disease: A DFT Study [J]. Sensors (Basel), 2022, 22(9).
- [28] Babar V, Sharma S, Schwingschlögl U. Gas Sensing Performance of Pristine and Monovacant C6BN Monolayers Evaluated by Density Functional Theory and the Nonequilibrium Green's Function Formalism [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(10): 5853-60.
- [29] Cretu V, Postica V, Mishra A K, et al. Synthesis, characterization and DFT studies of zinc-doped copper oxide nanocrystals for gas sensing applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(17): 6527-39.
- [30] Fedorov F S, Solomatin M A, Uhlemann M, et al. Quasi-2D Co₃O₄ nanoflakes as an efficient gas sensor versus alcohol VOCs [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(15): 7214-28.
- [31] Wang B, Li W, Lu Q, et al. Machine Learning-Assisted Development of Sensitive Electrode Materials for Mixed Potential-Type NO₂ Gas Sensors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(42): 50121-31.
- [32] Kumar V, Azhikodan D, Roy D R. 2D Sb₂C₃ monolayer: A promising material for the recyclable gas sensor for environmentally toxic nitrogen-containing gases (NCGs) [J]. J Hazard Mater, 2021, 405: 124168.

- [33] Ma S, Yuan D, Jiao Z, et al. Monolayer Sc₂CO₂: A Promising Candidate as a SO₂ Gas Sensor or Capturer [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(43): 24077-84.
- [34] Lee E, Yoon Y S, Kim D J. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Metal Oxide Hybrids for Gas Sensing [J]. *ACS Sens*, 2018, 3(10): 2045-60.
- [35] Song L, Dou K, Wang R, et al. Sr-Doped Cubic In₂O₃/Rhombohedral In₂O₃ Homo Junction Nanowires for Highly Sensitive and Selective Breath Ethanol Sensing: Experiment and DFT Simulation Studies [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(1): 1270-9.
- [36] Rahimi R, Solimannejad M, Chaudhari A. Toxic volatile organic compounds sensing by Al₂C monolayer: A first-principles outlook [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 123600.
- [37] Sun Y, Sun S, Zheng Y, et al. The role of oxygen vacancies on SnO₂ in improving formaldehyde competitive adsorption: A DFT study with an experimental verification [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 570.
- [38] Postica V, Vahl A, Santos-Carballeda D, et al. Tuning ZnO Sensors Reactivity toward Volatile Organic Compounds via Ag Doping and Nanoparticle Functionalization [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(34): 31452-66.
- [39] Tian F H, Gong C, Wu R, et al. Oxygen density dominated gas sensing mechanism originated from CO adsorption on the hexagonal WO₃ (001) surface [J]. *Materials Today Chemistry*, 2018, 9: 28-33.
- [40] Shen J, Yang Z, Wang Y, et al. Organic Gas Sensing Performance of the Borophene van der Waals Heterostructure [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 125(1): 427-35.
- [41] Tang H, Sacco L N, Vollebregt S, et al. Recent advances in 2D/nanostructured metal sulfide-based gas sensors: mechanisms, applications, and perspectives [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(47): 24943-76.
- [42] Tsai H S, Wang Y, Liu C, et al. The elemental 2D materials beyond graphene potentially used as hazardous gas sensors for environmental protection [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 423(Pt B): 127148.
- [43] 周新博, 付景顺, 苑泽伟, 等. 石墨烯纳米带的制备技术及应用研究现状[J]. *材料导报*, 2024, 38(04): 68-78.
- [44] Shi J, Quan W, Chen X, et al. Noble metal (Ag, Au, Pd and Pt) doped TaS₂ monolayer for gas sensing: a first-principles investigation [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23(34): 18359-68.
- [45] Bag A, Lee N-E. Gas sensing with heterostructures based on two-dimensional nanostructured materials: a review [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(43): 13367-83.

- [46] Habibi-Yangjeh A, Basharnavaz H. Novel high-performance H₂Se sensor based on Zn/P-, Cd/P-, and Hg/P-modified graphitic carbon nitride sheets: A DFT study [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2021, 18(9): 2447-55.
- [47] Jin C, Tang X, Tan X, et al. A Janus MoSSe monolayer: a superior and strain-sensitive gas sensing material [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1099-106.
- [48] Zhu A, Luo X. Detection of Covid-19 through a Heptanal Biomarker Using Transition Metal Doped Graphene [J]. *J Phys Chem B*, 2022, 126(1): 151-60.
- [49] Jyothi M S, Nagarajan V, Chandiramouli R. Square-octagon arsenene nanosheet as a chemical nanosensor for m-xylene and toluene – A DFT outlook [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2021, 1196.
- [50] Sun S, Hussain T, Zhang W, et al. Blue phosphorene monolayers as potential nanosensors for volatile organic compounds under point defects [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 486: 52-7.
- [51] Kistanov A A, Korznikova E A, Huttula M, et al. The interaction of two-dimensional alpha- and beta-phosphorus carbide with environmental molecules: a DFT study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(20): 11307-13.
- [52] Kumar B, Min K, Bashirzadeh M, et al. The role of external defects in chemical sensing of graphene field-effect transistors [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(5): 1962-8.
- [53] Panigrahi P, Hussain T, Karton A, et al. Elemental Substitution of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides (MoSe(2) and MoTe(2)): Implications for Enhanced Gas Sensing [J]. *ACS Sens*, 2019, 4(10): 2646-53.
- [54] Rad A S, Nasimi N, Jafari M, et al. Ab-initio study of interaction of some atmospheric gases (SO₂, NH₃, H₂O, CO, CH₄ and CO₂) with polypyrrole (3PPy) gas sensor: DFT calculations [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 220: 641-51.
- [55] Lakshmy S, Kundu A, Kalarikkal N, et al. Catechol sensor based on pristine and transition metal embedded holey graphyne: a first-principles density functional theory study [J]. *J Mater Chem B*, 2022, 10(31): 5958-67.
- [56] Yang H, Wang Z, Ye H, et al. Promoting sensitivity and selectivity of HCHO sensor based on strained InP₃ monolayer: A DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 554-61.
- [57] Yong Y, Ren F, Zhao Z, et al. Highly enhanced NH₃-sensing performance of BC₆N monolayer with single vacancy and Stone-Wales defects: A DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 551.
- [58] Alarawi A, Ramalingam V, He J-H. Recent advances in emerging single atom confined two-dimensional materials for water splitting applications [J]. *Materials Today Energy*, 2019, 11: 1-23.

- [59] Prasanth A, Meher S R, Alex Z C. Metal oxide thin films coated evanescent wave based fiber optic VOC sensor [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 338: 1-13459.
- [60] Marikutsa A, Novikova A, Rumyantseva M, et al. Comparison of Au-functionalized semiconductor metal oxides in sensitivity to VOC [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 326: 128980.
- [61] Silambarasan P, Moon I J J O E C. Real-time monitoring of chlorobenzene gas using an electrochemical gas sensor during mediated electrochemical degradation at room temperature [J]. 2021, 894: 115372.
- [62] Cho S Y, Yoo H W, Kim J Y, et al. High-Resolution p-Type Metal Oxide Semiconductor Nanowire Array as an Ultrasensitive Sensor for Volatile Organic Compounds [J]. *Nano Lett*, 2016, 16(7): 4508-15.
- [63] Horzum N, Tascioglu D, Özbek C, et al. VOC sensors based on a metal oxide nanofibrous membrane/QCM system prepared by electrospinning [J]. *New J Chem*, 2014, 38(12): 5761-8.
- [64] Behi S, Bohli N, Casanova-Chafer J, et al. Metal Oxide Nanoparticle-Decorated Few Layer Graphene Nanoflake Chemoresistors for the Detection of Aromatic Volatile Organic Compounds [J]. *Sensors (Basel)*, 2020, 20(12).
- [65] Homayoonnia S, Zeinali S. Design and fabrication of capacitive nanosensor based on MOF nanoparticles as sensing layer for VOCs detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 237: 776-86.
- [66] Tung T T, Tran M T, Feller J-F, et al. Graphene and metal organic frameworks (MOFs) hybridization for tunable chemoresistive sensors for detection of volatile organic compounds (VOCs) biomarkers [J]. *Carbon*, 2020, 159: 333-44.
- [67] Khoshaman A H, Bahreyni B. Application of metal organic framework crystals for sensing of volatile organic gases [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 162(1): 114-9.
- [68] Li W, Wu X, Han N, et al. MOF-derived hierarchical hollow ZnO nanocages with enhanced low-concentration VOCs gas-sensing performance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 225: 158-66.
- [69] Sapsanis C, Omran H, Chernikova V, et al. Insights on Capacitive Interdigitated Electrodes Coated with MOF Thin Films: Humidity and VOCs Sensing as a Case Study [J]. *Sensors (Basel)*, 2015, 15(8): 18153-66.
- [70] Ma K, Zheng D, Yang W, et al. A computational study on the adsorption of arsenic pollutants on graphene-based single-atom iron adsorbents [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24(21): 13156-70.
- [71] Gao Z, Li X, Li A, et al. Adsorption behavior of Pt embedded on N - doped graphene sheets toward NO and NH₃ molecules [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2019, 33(9).

- [72] Yang W, Gao Z, Liu X, et al. The adsorption characteristics of As₂O₃, PbO, PbO and PbCl₂ on single atom iron adsorbent with graphene-based substrates [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 304-13.
- [73] Gawande M B, Fornasiero P, Zbořil R J a C. Carbon-based single-atom catalysts for advanced applications [J]. 2020, 10(3): 2231-59.
- [74] Zhang Y, Jiao L, Yang W, et al. Rational Fabrication of Low-Coordinate Single-Atom Ni Electrocatalysts by MOFs for Highly Selective CO(2) Reduction [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(14): 7607-11.
- [75] Zhang R, Jiao L, Yang W, et al. Single-atom catalysts templated by metal-organic frameworks for electrochemical nitrogen reduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(46): 26371-7.
- [76] Argaman N, Makov G. Density functional theory: An introduction [J]. *American Journal of Physics*, 2000, 68(1): 69-79.
- [77] 李震宇 贺, 杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. *化学进展*, 2005, (02): 192-202.
- [78] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): B864-B71.
- [79] Kohn W, Sham L J J P R. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. 1965, 140(4A): A1133.
- [80] Brandbyge M, Mozos J-L, Ordejón P, et al. Density-functional method for nonequilibrium electron transport [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(16).
- [81] José M S, Emilio A, Julian D G, et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2745.
- [82] Torrey H C J P R. Bloch equations with diffusion terms [J]. 1956, 104(3): 563.
- [83] García A, Papior N, Akhtar A, et al. Siesta: Recent developments and applications [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(20).
- [84] Kresse G, Joubert D J P R B. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. 1999, 59(3): 1758.
- [85] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M J P R L. Generalized gradient approximation made simple [J]. 1996, 77(18): 3865.
- [86] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H J C M S. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density [J]. 2006, 36(3): 354-60.
- [87] Panigrahi P, Panda P K, Pal Y, et al. Two-dimensional bismuthene nanosheets for selective detection of toxic gases [J]. 2022, 5(2): 2984-93.
- [88] Yang W, Xu S, Ma K, et al. Geometric structures, electronic characteristics, stabilities, catalytic activities, and descriptors of graphene-based single-atom catalysts [J]. *Nano Materials Science*, 2020, 2(2): 120-31.

- [89] Tang Y, Zhang H, Chen W, et al. Modulating geometric, electronic, gas sensing and catalytic properties of single-atom Pd supported on divacancy and N-doped graphene sheets [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508.
- [90] Han S J, Hwang S-M, Park H-G, et al. Identification of active sites for CO₂ hydrogenation in Fe catalysts by first-principles microkinetic modelling [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(26): 13014-23.
- [91] 杨维结. 碳基单原子铁催化剂催化氧化燃煤烟气 NO 和 Hg⁰的研究 [D], 2019.
- [92] Deng D, Chen X, Yu L, et al. A single iron site confined in a graphene matrix for the catalytic oxidation of benzene at room temperature [J]. 2015, 1(11): e1500462.
- [93] Liu T, Cui Z, Li X, et al. Al-Doped MoSe(2) Monolayer as a Promising Biosensor for Exhaled Breath Analysis: A DFT Study [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(1): 988-95.
- [94] Xu N-Y, Kheirollahi Nezhad P D. Computational survey on the Pt-decorated ZnO nanosheet as a chemical sensor for chlorobenzene: Explaining the experimental observations [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 161.
- [95] Mehmood F, Pachter R. Density functional theory study of chemical sensing on surfaces of single-layer MoS₂ and graphene [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(16).
- [96] Nagarajan V, Chandiramouli R. Chlorobenzene and 1, 4-dichlorobenzene adsorption studies on θ -Arsenene nanosheet – a first-principles analysis [J]. *Molecular Physics*, 2021, 119(12).
- [97] Kaewmaraya T, Ngamwongwan L, Moontragoon P, et al. Drastic Improvement in Gas-Sensing Characteristics of Phosphorene Nanosheets under Vacancy Defects and Elemental Functionalization [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(35): 20186-93.
- [98] Li J-H, Wu J, Yu Y-X. DFT exploration of sensor performances of two-dimensional WO₃ to ten small gases in terms of work function and band gap changes and I-V responses [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 546.
- [99] Molavi R, Safaiee R, Sheikhi M H. Oxygen adsorption properties of small cobalt oxide clusters: application feasibility as oxygen gas sensors [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(26): 14889-99.
- [100] Ou P, Song P, Liu X, et al. Superior Sensing Properties of Black Phosphorus as Gas Sensors: A Case Study on the Volatile Organic Compounds [J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2018, 2(1).
- [101] Maria J P, Nagarajan V, Chandiramouli R. Benzyl Chloride and Chlorobenzene Adsorption Studies on Bismuthene Nanosheet: A DFT Study [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, 30(6): 1888-97.

- [102] Bhuvaneswari R, Nagarajan V, Chandiramouli R. Interaction properties of benzyl chloride and chlorobenzene on violet phosphorene sheets – A first-principles perception [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2019, 1165.
- [103] Aasi A, Aghaei S M, Panchapakesan B. A density functional theory study on the interaction of toluene with transition metal decorated carbon nanotubes: a promising platform for early detection of lung cancer from human breath [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(41): 415707.
- [104] Zhang Y H, Zhou K G, Xie K F, et al. Tuning the magnetic and transport properties of metal adsorbed graphene by co-adsorption with 1,2-dichlorobenzene [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(33): 11626-32.
- [105] Baildya N, Ghosh N N, Chattopadhyay A P. Environmentally hazardous gas sensing ability of MoS₂-nanotubes: an insight from the electronic structure and transport properties [J]. *Nanoscale Adv*, 2021, 3(15): 4528-35.
- [106] Chakraborty D, Kumar V, Kamil S M, et al. Using Density Functional Theory to Correlate Charge Transport Properties with Gas Sensing by Organic Nanowires [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(6): 5972-80.
- [107] Shukla V, Wårnå J, Jena N K, et al. Toward the Realization of 2D Borophene Based Gas Sensor [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(48): 26869-76.
- [108] Singh A, Singh A, Lee S, et al. Density Functional Theory Study on Sensing and Dielectric Properties of Arsenic Trisulfide Nanosheets for Detecting Volatile Organic Compounds [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(5): 5444-53.
- [109] Kaewmaraya T, Ngamwongwan L, Moontragoon P, et al. Novel green phosphorene as a superior chemical gas sensing material [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 401: 123340.
- [110] Nazemi H, Joseph A, Park J, et al. Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review [J]. 2019, 19(6): 1285.
- [111] Ghadiri M, Ghashghae M, Ghambarian M. Mn-Doped black phosphorene for ultrasensitive hydrogen sulfide detection: periodic DFT calculations [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(27): 15549-58.
- [112] Mushtaq M, Khan S, Tit N. Magnetization effect of Mn-embedded in C₂N on hydrogen adsorption and gas-sensing properties: Ab-initio analysis [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537.
- [113] Wang Y, Jia G, Cui X, et al. Coordination Number Regulation of Molybdenum Single-Atom Nanozyme Peroxidase-like Specificity [J]. *Chem*, 2021, 7(2): 436-49.
- [114] Igreja R, Dias C J S, Physical A A. Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure [J]. 2004, 112(2-3): 291-301.
- [115] Zhang D, Cao Y, Yang Z, et al. Nanoheterostructure Construction and DFT Study of Ni-Doped In₂O₃ Nanocubes/WS₂ Hexagon Nanosheets for Formaldehyde

Sensing at Room Temperature [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(10): 119-79-89.

- [116] Zhang D, Tong J, Xia B. Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 197: 66-72.

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

(一) 发表的学术论文

- [1]. A computational study on the adsorption of arsenic pollutants on graphene-based single-atom iron adsorbents[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(21):13156-13170(SCI收录号: 000798236100001)

致谢

附录

附录 1 VOCs 在 TM_1-N_x-C 上的吸附能

$E_{ads}(eV)$ Base	CB	T	m-DCB	o-DCB	p-DCB
Sc ₁ -N ₀ -C	-0.411	-0.624	-0.369	-0.391	-0.331
Sc ₁ -N ₁ -C	-0.495	-0.725	-0.370	-0.337	-0.425
Sc ₁ -N ₂ -C	-0.649	-1.128	-0.833	-0.829	-0.834
Sc ₁ -N ₃ -C	-0.811	-1.637	-0.625	-1.458	-1.206
Ti ₁ -N ₀ -C	-0.605	-0.875	-0.504	-0.491	-0.491
Ti ₁ -N ₁ -C	-1.323	-1.250	-0.917	-0.937	-1.015
Ti ₁ -N ₂ -C	-1.224	-1.641	-1.236	-1.335	-1.342
Ti ₁ -N ₃ -C	-1.343	-2.049	-1.643	-1.708	-1.777
V ₁ -N ₀ -C	-0.577	-1.075	-0.573	-0.737	-0.678
V ₁ -N ₁ -C	-0.657	-1.330	-0.676	-1.010	-0.985
V ₁ -N ₂ -C	-0.665	-1.412	-0.604	-1.082	-1.121
V ₁ -N ₃ -C	-0.758	-1.715	-0.607	-1.380	-1.476
Cr ₁ -N ₀ -C	-0.575	-0.988	-0.492	-0.646	-0.607
Cr ₁ -N ₁ -C	-0.444	-0.862	-0.358	-0.557	-0.555
Cr ₁ -N ₂ -C	-0.551	-1.414	-1.050	-1.126	-1.151
Cr ₁ -N ₃ -C	-0.700	-1.971	-0.522	-1.676	-1.676
Mn ₁ -N ₀ -C	-0.402	-0.926	-0.284	-0.627	-0.659
Mn ₁ -N ₁ -C	-0.503	-1.174	-0.633	-0.913	-0.154
Mn ₁ -N ₂ -C	-0.558	-1.630	-0.618	-1.311	-1.261
Mn ₁ -N ₃ -C	-1.323	-2.117	-0.998	-1.887	-1.130
Fe ₁ -N ₀ -C	-0.504	-1.086	-0.541	-0.768	-0.737
Fe ₁ -N ₁ -C	-0.375	-1.110	-0.384	-0.761	-0.109
Fe ₁ -N ₂ -C	-0.659	-1.473	-0.378	-1.152	-1.127
Fe ₁ -N ₃ -C	-0.902	-1.434	-0.868	-1.144	-1.130
Co ₁ -N ₀ -C	-0.321	-0.694	-0.321	-0.300	-0.304
Co ₁ -N ₁ -C	-0.320	-0.760	-0.288	-0.381	-0.350

附录 1(续)

Co ₁ -N ₂ -C	-0.632	-0.890	-0.525	-0.670	-0.507
Co ₁ -N ₃ -C	-0.754	-0.846	-0.729	-0.641	-0.574
Ni ₁ -N ₀ -C	-0.219	-0.434	-0.178	-0.201	-0.105
Ni ₁ -N ₁ -C	-0.254	-0.343	-0.190	-0.346	0.019
Ni ₁ -N ₂ -C	-0.829	-1.440	-1.371	-1.512	-0.489
Ni ₁ -N ₃ -C	-0.981	-0.993	-0.983	-0.822	-0.870
Cu ₁ -N ₀ -C	-0.248	-0.459	-0.103	-0.343	-0.251
Cu ₁ -N ₁ -C	-0.294	-0.547	-0.280	-0.367	-0.378
Cu ₁ -N ₂ -C	-0.328	-0.617	-0.366	-0.467	-0.432
Cu ₁ -N ₃ -C	-0.992	-0.995	-0.991	-0.935	-0.952
Zn ₁ -N ₀ -C	-0.240	-0.459	-0.101	-0.296	-0.136
Zn ₁ -N ₁ -C	-0.317	-0.205	-0.183	-0.079	-0.129
Zn ₁ -N ₂ -C	-0.334	-0.485	-0.174	-0.246	-0.263
Zn ₁ -N ₃ -C	-0.358	-0.380	-0.415	-0.320	-0.105

附录 2 VOCs 与 TM₁-N_x-C 之间的电荷转移量

$\begin{matrix} Q(e) \\ \text{Base} \end{matrix}$	CB	T	m-DCB	o-DCB	p-DCB
Sc ₁ -N ₀ -C	0.052	0.060	0.106	0.082	-0.088
Sc ₁ -N ₁ -C	0.051	0.059	0.118	0.086	0.096
Sc ₁ -N ₂ -C	0.043	0.302	0.419	0.420	0.432
Sc ₁ -N ₃ -C	0.045	0.450	0.278	0.557	0.544
Ti ₁ -N ₀ -C	0.071	0.022	0.095	0.070	0.082
Ti ₁ -N ₁ -C	0.136	0.231	0.301	0.332	0.345
Ti ₁ -N ₂ -C	0.261	0.359	0.542	0.461	0.484
Ti ₁ -N ₃ -C	0.379	0.478	0.598	0.599	0.625
V ₁ -N ₀ -C	0.070	0.124	0.136	0.188	0.184
V ₁ -N ₁ -C	0.135	0.226	0.206	0.298	0.306
V ₁ -N ₂ -C	0.269	0.255	0.310	0.464	0.496
V ₁ -N ₃ -C	0.286	0.404	0.359	0.565	0.559

附录 2(续)

Cr ₁ -N ₀ -C	0.045	0.054	0.067	0.113	0.116
Cr ₁ -N ₁ -C	0.172	0.052	0.183	0.359	0.379
Cr ₁ -N ₂ -C	0.409	0.334	0.423	0.427	0.424
Cr ₁ -N ₃ -C	0.425	0.423	0.406	0.532	0.531
Mn ₁ -N ₀ -C	0.116	0.144	0.144	0.222	0.226
Mn ₁ -N ₁ -C	0.211	0.149	0.254	0.358	0.374
Mn ₁ -N ₂ -C	0.368	0.304	0.276	0.397	0.403
Mn ₁ -N ₃ -C	0.419	0.360	0.428	0.511	0.509
Fe ₁ -N ₀ -C	0.057	0.127	0.072	0.192	0.199
Fe ₁ -N ₁ -C	0.137	0.145	0.160	0.220	0.223
Fe ₁ -N ₂ -C	0.271	0.167	0.263	0.251	0.251
Fe ₁ -N ₃ -C	0.379	0.133	0.427	-0.166	0.268
Co ₁ -N ₀ -C	0.084	-0.019	0.093	0.013	0.029
Co ₁ -N ₁ -C	0.159	-0.041	0.162	0.004	0.011
Co ₁ -N ₂ -C	0.260	0.094	0.286	0.170	0.164
Co ₁ -N ₃ -C	0.313	0.195	0.291	0.297	0.294
Ni ₁ -N ₀ -C	0.041	-0.105	0.076	-0.048	-0.038
Ni ₁ -N ₁ -C	0.082	-0.056	0.087	0.066	-0.033
Ni ₁ -N ₂ -C	0.276	0.151	0.325	0.274	0.049
Ni ₁ -N ₃ -C	0.361	0.209	0.401	0.361	0.342
Cu ₁ -N ₀ -C	0.032	0.007	0.046	0.071	0.034
Cu ₁ -N ₁ -C	0.041	0.003	0.071	0.038	0.079
Cu ₁ -N ₂ -C	0.063	0.064	0.084	0.139	0.147
Cu ₁ -N ₃ -C	0.207	0.147	0.234	0.226	0.242
Zn ₁ -N ₀ -C	-0.001	0.001	0.013	0.047	0.012
Zn ₁ -N ₁ -C	-0.016	-0.037	0.005	0.026	0.024
Zn ₁ -N ₂ -C	-0.013	-0.035	-0.008	-0.007	-0.015
Zn ₁ -N ₃ -C	-0.047	-0.052	0.238	0.027	0.003

附录 3 TM₁-N_x-C 在吸附 VOCs 前后的带隙变化

E_g (eV) Base	CB	T	m-DCB	o-DCB	p-DCB
Sc ₁ -N ₀ -C	-0.002	-0.004	0.009	-0.007	0.004
Sc ₁ -N ₁ -C	-0.001	0.008	0.259	0.006	0.257
Sc ₁ -N ₂ -C	0.008	0.002	0.016	-0.003	0.021
Sc ₁ -N ₃ -C	-0.029	0.000	0.002	0.003	0.003
Ti ₁ -N ₀ -C	-0.004	-0.002	0.226	0.027	0.261
Ti ₁ -N ₁ -C	-0.030	-0.050	0.038	-0.036	0.060
Ti ₁ -N ₂ -C	-0.003	-0.005	0.053	-0.052	0.013
Ti ₁ -N ₃ -C	0.000	-0.004	0.003	-0.003	0.000
V ₁ -N ₀ -C	-0.010	-0.099	0.064	-0.054	0.096
V ₁ -N ₁ -C	0.101	-0.039	0.124	0.008	0.171
V ₁ -N ₂ -C	0.015	0.015	0.003	0.014	0.019
V ₁ -N ₃ -C	-0.001	0.001	0.006	-0.005	0.001
Cr ₁ -N ₀ -C	0.036	0.013	0.273	0.045	0.305
Cr ₁ -N ₁ -C	0.002	-0.004	0.011	-0.005	0.004
Cr ₁ -N ₂ -C	0.001	-0.039	0.167	-0.163	0.104
Cr ₁ -N ₃ -C	-0.004	-0.004	0.003	-0.002	0.034
Mn ₁ -N ₀ -C	-0.002	-0.040	0.131	-0.128	0.071
Mn ₁ -N ₁ -C	0.056	0.059	0.163	-0.102	0.200
Mn ₁ -N ₂ -C	0.092	0.105	0.000	0.223	0.114
Mn ₁ -N ₃ -C	0.001	-0.014	0.004	-0.003	0.226
Fe ₁ -N ₀ -C	-0.036	-0.020	0.334	-0.002	0.367
Fe ₁ -N ₁ -C	0.099	0.063	0.052	0.047	0.010
Fe ₁ -N ₂ -C	-0.063	-0.120	0.083	-0.035	0.172
Fe ₁ -N ₃ -C	-0.005	-0.004	0.015	-0.006	0.007
Co ₁ -N ₀ -C	-0.070	-0.086	0.083	-0.069	0.110
Co ₁ -N ₁ -C	0.078	-0.092	0.123	0.070	0.290
Co ₁ -N ₂ -C	-0.207	0.024	0.273	-0.195	0.251

附录 3(续)

Co ₁ -N ₃ -C	-0.005	-0.020	0.023	-0.013	0.015
Ni ₁ -N ₀ -C	-0.054	-0.074	0.204	-0.024	0.247
Ni ₁ -N ₁ -C	0.155	-0.045	0.104	0.120	0.010
Ni ₁ -N ₂ -C	-0.037	-0.018	0.336	-0.027	0.354
Ni ₁ -N ₃ -C	-0.131	-0.012	0.248	-0.247	0.162
Cu ₁ -N ₀ -C	-0.051	0.011	0.126	-0.012	0.008
Cu ₁ -N ₁ -C	-0.016	-0.038	0.295	-0.026	0.295
Cu ₁ -N ₂ -C	-0.108	-0.084	0.297	-0.101	0.243
Cu ₁ -N ₃ -C	-0.224	-0.202	0.308	-0.228	0.294
Zn ₁ -N ₀ -C	0.054	0.028	0.203	0.050	0.245
Zn ₁ -N ₁ -C	0.001	-0.094	0.029	-0.028	0.021
Zn ₁ -N ₂ -C	-0.027	-0.033	0.300	-0.013	0.311
Zn ₁ -N ₃ -C	0.032	0.009	0.003	0.029	0.010

附录 4 TM1-NX-C 在吸附 VOCs 前后的功函数变化

$W_f(\text{eV})$ Base	CB	T	m-DCB	o-DCB	p-DCB
Sc ₁ -N ₀ -C	-0.273	-0.412	-0.412	-0.331	-0.195
Sc ₁ -N ₁ -C	-0.125	-0.249	-0.249	-0.108	-0.122
Sc ₁ -N ₂ -C	-0.056	0.232	0.232	0.524	0.531
Sc ₁ -N ₃ -C	-0.059	-0.204	-0.204	-0.081	-0.071
Ti ₁ -N ₀ -C	-0.176	-0.267	-0.267	-0.156	-0.099
Ti ₁ -N ₁ -C	0.001	0.068	0.068	0.226	0.212
Ti ₁ -N ₂ -C	-0.020	0.216	0.216	0.344	0.455
Ti ₁ -N ₃ -C	0.028	-0.010	-0.010	0.172	0.253
V ₁ -N ₀ -C	-0.142	-0.092	-0.092	-0.007	-0.070
V ₁ -N ₁ -C	-0.067	-0.049	-0.049	0.054	0.010
V ₁ -N ₂ -C	0.030	-0.186	-0.186	0.200	-0.079
V ₁ -N ₃ -C	-0.124	0.047	0.047	0.326	0.013
Cr ₁ -N ₀ -C	-0.175	-0.212	-0.212	-0.108	-0.109

附录 4(续)

Cr ₁ -N ₁ -C	-0.117	-0.323	-0.323	0.012	-0.092
Cr ₁ -N ₂ -C	0.229	0.263	0.263	0.407	0.429
Cr ₁ -N ₃ -C	-0.046	0.065	0.065	0.227	-0.071
Mn ₁ -N ₀ -C	-0.126	-0.140	-0.140	-0.010	-0.114
Mn ₁ -N ₁ -C	-0.009	-0.102	-0.102	0.149	0.071
Mn ₁ -N ₂ -C	-0.045	-0.011	-0.011	0.134	-0.035
Mn ₁ -N ₃ -C	0.469	0.226	0.226	0.483	0.062
Fe ₁ -N ₀ -C	-0.182	-0.193	-0.193	-0.057	-0.169
Fe ₁ -N ₁ -C	-0.063	-0.069	-0.069	0.016	-0.042
Fe ₁ -N ₂ -C	0.010	-0.054	-0.054	0.048	-0.014
Fe ₁ -N ₃ -C	0.075	-0.571	-0.571	-0.319	0.157
Co ₁ -N ₀ -C	-0.173	-0.321	-0.321	-0.254	-0.151
Co ₁ -N ₁ -C	-0.039	-0.340	-0.340	-0.275	-0.029
Co ₁ -N ₂ -C	-0.233	0.009	0.009	-0.078	0.057
Co ₁ -N ₃ -C	0.184	-0.034	-0.034	0.113	0.125
Ni ₁ -N ₀ -C	-0.178	-0.390	-0.390	-0.289	-0.124
Ni ₁ -N ₁ -C	-0.060	-0.360	-0.360	-0.020	-0.069
Ni ₁ -N ₂ -C	-0.044	-0.153	-0.153	-0.003	0.036
Ni ₁ -N ₃ -C	0.636	0.619	0.619	0.600	0.707
Cu ₁ -N ₀ -C	-0.241	-0.268	-0.268	-0.132	-0.185
Cu ₁ -N ₁ -C	-0.186	-0.247	-0.247	-0.152	-0.142
Cu ₁ -N ₂ -C	-0.168	-0.170	-0.170	-0.077	-0.117
Cu ₁ -N ₃ -C	0.135	0.054	0.054	0.126	0.147
Zn ₁ -N ₀ -C	-0.239	-0.336	-0.336	-0.216	-0.246
Zn ₁ -N ₁ -C	-0.296	-0.406	-0.406	-0.251	-0.270
Zn ₁ -N ₂ -C	-0.221	-0.302	-0.302	-0.249	-0.215
Zn ₁ -N ₃ -C	-0.891	-1.020	-1.020	-0.866	-0.597

附录 5 TM₁-N_x-C 在吸附 VOCs 后的理论恢复时间

TM ₁ -N _x -C	VOCs	$\nu_0(\text{s}^{-1})$	$K_b T(\text{eV})$	Time(s)
V ₁ -N ₀ -C	T	10 ¹²	0.0259	1152589.095
Fe ₁ -N ₂ -C	T	10 ¹²	0.0259	5521644325536.360
Co ₁ -N ₀ -C	T	10 ¹²	0.0259	0.457
Co ₁ -N ₂ -C	T	10 ¹²	0.0259	893.2134
Ni ₁ -N ₃ -C	T	10 ¹²	0.0259	48658.533
Cu ₁ -N ₃ -C	T	10 ¹²	0.0259	160664.593
V ₁ -N ₁ -C	CB	10 ¹²	0.0259	0.107
Co ₁ -N ₂ -C	CB	10 ¹²	0.0259	0.042
Ni ₁ -N ₃ -C	CB	10 ¹²	0.0259	30110.210
Cu ₁ -N ₃ -C	CB	10 ¹²	0.0259	46725.439
Cr ₁ -N ₂ -C	m-DCB	10 ¹²	0.0259	430992.103
Mn ₁ -N ₁ -C	m-DCB	10 ¹²	0.0259	0.024
Ni ₁ -N ₃ -C	m-DCB	10 ¹²	0.0259	32504.443
Cu ₁ -N ₃ -C	m-DCB	10 ¹²	0.0259	44637.171
Cr ₁ -N ₂ -C	o-DCB	10 ¹²	0.0259	8376708.187
Mn ₁ -N ₁ -C	o-DCB	10 ¹²	0.0259	2193.487
Fe ₁ -N ₂ -C	o-DCB	10 ¹²	0.0259	22733290.390
Co ₁ -N ₂ -C	o-DCB	10 ¹²	0.0259	0.178
Ni ₁ -N ₃ -C	o-DCB	10 ¹²	0.0259	64.100
Cu ₁ -N ₃ -C	o-DCB	10 ¹²	0.0259	5095.549
Cr ₁ -N ₂ -C	p-DCB	10 ¹²	0.0259	21610860.880
Mn ₁ -N ₂ -C	p-DCB	10 ¹²	0.0259	1543371447.120
Mn ₁ -N ₃ -C	p-DCB	10 ¹²	0.0259	9587814.101
Fe ₁ -N ₂ -C	p-DCB	10 ¹²	0.0259	8471532.306
Cu ₁ -N ₃ -C	p-DCB	10 ¹²	0.0259	9984.973

附录 6 电极 fdf 文件示例

dNumberOfAtoms 20
 NumberOfSpecies 1

```

%block Chemical_Species_label
1 6 C
%endblock Chemical_Species_label
LatticeConstant 1.0 Ang
%block LatticeVectors
32.3313000000 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 20.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 0.0000000000 4.2600000000
%endblock LatticeVectors
AtomicCoordinatesFormat Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
20.52934959 9.45772383 3.58672653 1
18.02822368 9.56132153 3.57779514 1
15.52957740 9.63408273 3.57712192 1
13.02441874 9.61716362 3.58214468 1
10.62794852 9.52933252 3.67422845 1
21.68283884 9.57634441 2.75884210 1
20.53347135 9.91319580 0.69175095 1
21.68910582 9.82660405 1.52174742 1
19.28285566 9.60600255 2.85609941 1
18.03330533 9.84305263 0.70422700 1
19.28589692 9.79646261 1.42704049 1
16.77787874 9.68142555 2.86241110 1
15.53205942 9.89325547 0.71084675 1
16.77968807 9.80820631 1.42493266 1
14.27610879 9.73385661 2.86290772 1
13.03030271 10.02210998 0.71213505 1
14.27826117 9.89159511 1.43277890 1
11.77339173 9.73096790 2.85044717 1
10.63159448 10.13341984 0.61824296 1
11.77818601 9.99439041 1.45161684 1
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

```

附录 7 散射区域 fdf 文件示例

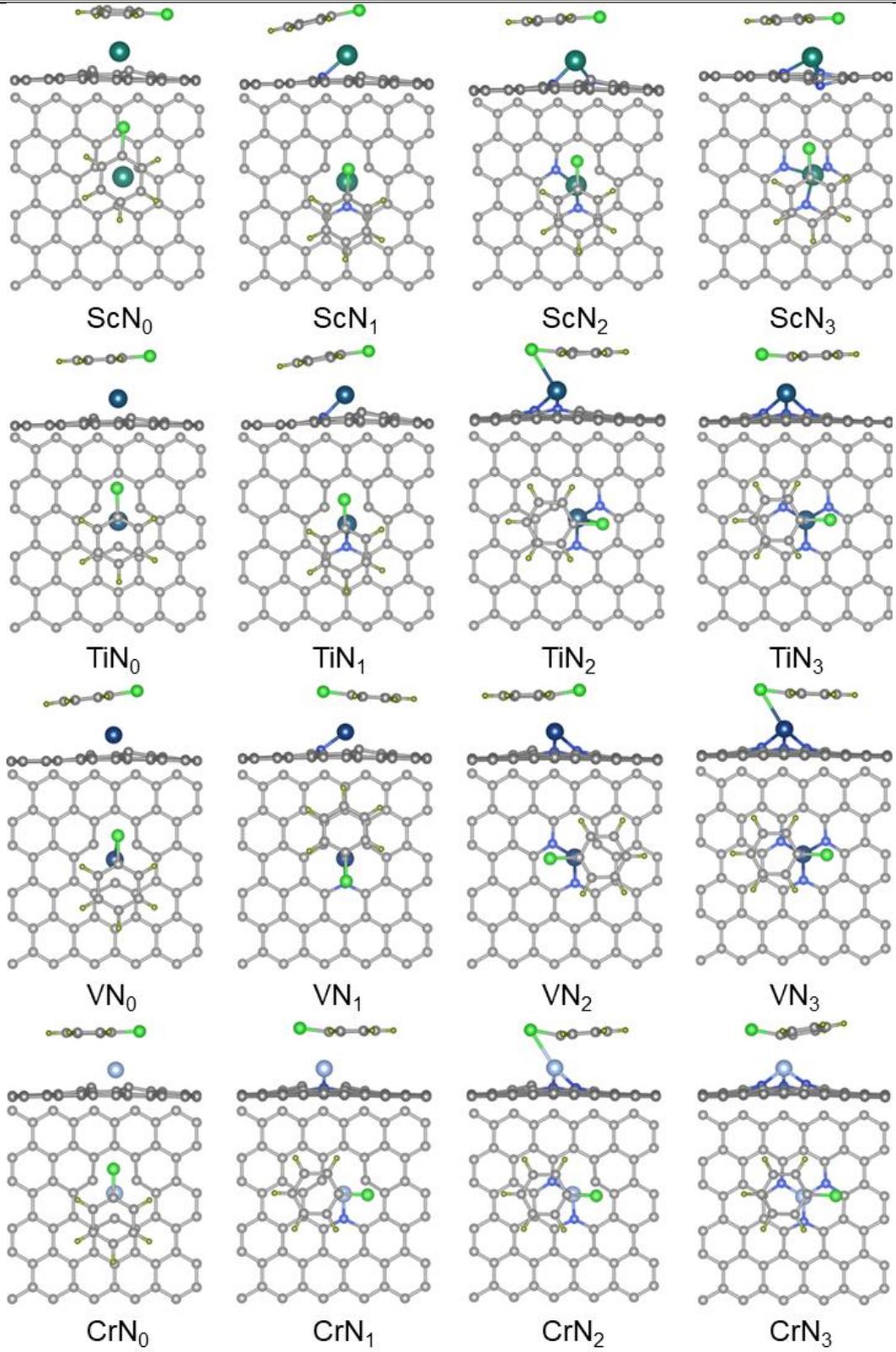
```

dNumberOfAtoms 20
NumberOfSpecies 1
%block Chemical_Species_label
1 6 C
%endblock Chemical_Species_label
LatticeConstant 1.0 Ang
%block LatticeVectors
32.3313000000 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 20.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 0.0000000000 4.2600000000
%endblock LatticeVectors
AtomicCoordinatesFormat Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
20.53135978 9.96052117 29.14495137 1
18.03337960 9.86765794 29.13854060 1
15.53693613 9.91334546 29.13888030 1
13.03713181 10.06480567 29.13999785 1
10.64384517 10.20646806 29.22897874 1
21.68536444 9.94287044 28.30946951 1

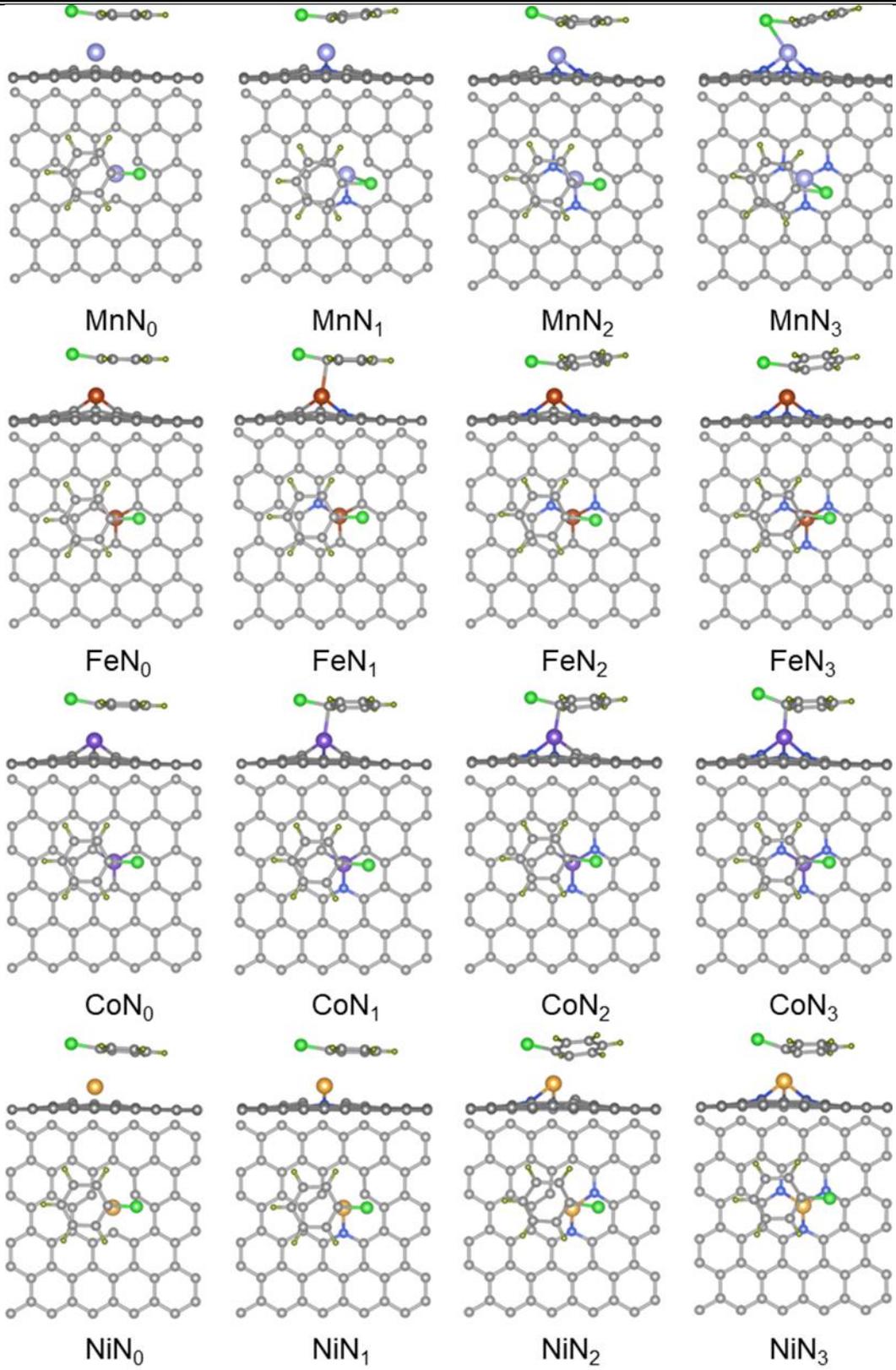
```

20.53432294	9.60032193	26.23843340	1
21.68732839	9.72875069	27.06422809	1
19.28372165	9.86743942	28.40962115	1
18.03357841	9.66592679	26.25811924	1
19.28710024	9.72578003	26.97520268	1
16.78228633	9.84959415	28.41875041	1
15.53727932	9.72482796	26.26360335	1
16.78324967	9.76269755	26.97947347	1
14.28583000	9.94832292	28.41600189	1
13.03622519	9.74103051	26.26027851	1
14.28654349	9.82812391	26.98209524	1
11.79159757	10.10789876	28.39219114	1
10.63483599	9.70012876	26.16965996	1
11.78750231	9.89190472	26.98689287	1

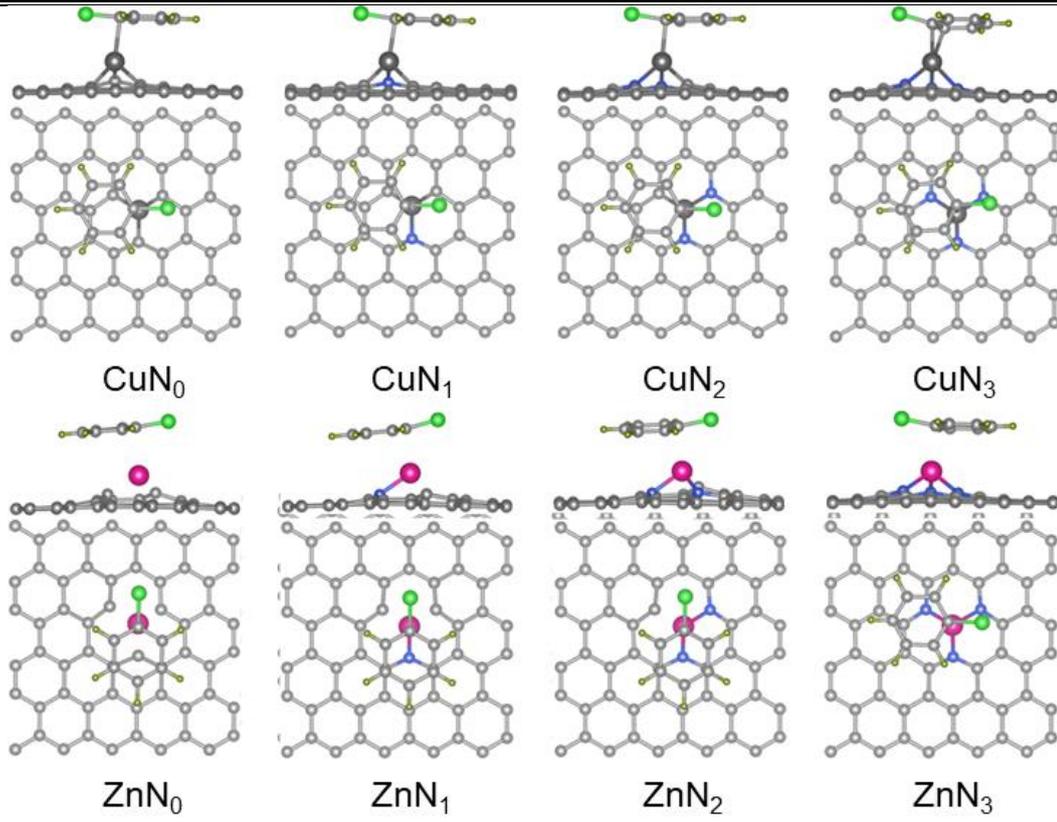
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies



附录 8 VOCs 在 TM_1-N_x-C 上的吸附构型



附录 8(续)



附录 8(续)