

# DFT 方法研究一氧化氮在铬掺杂石墨烯上的吸附行为

何俊龙<sup>1</sup>, 宋二红<sup>2</sup>, 王连军<sup>1</sup>, 江莞<sup>1</sup>

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

**摘要:** 石墨烯具有较高的比表面积, 其电导率会因吸附微量气体分子而发生显著变化, 有望用作超高灵敏度的气体传感器。本研究基于密度泛函理论(DFT)的计算方法, 探讨了 NO 在石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯上的吸附行为, 通过对比吸附前后的各自体系的电子结构变化, 发现 Cr 掺杂石墨烯有助于增强对 NO 气体分子的吸附能力, 吸附能增大到-1.58 eV, 基底转移到吸附物的电荷数增大了一个数量级, 达到 0.143 e, 显著提升了气体探测灵敏度。本研究为工业、环境和军事监测领域中开发新型 NO 气体传感器提供了新的设计思路。

**关键词:** 密度泛函理论; 石墨烯传感器; NO 吸附; 过渡金属; Cr 掺杂石墨烯

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## DFT Calculation of NO Adsorption on Cr Doped Graphene

HE Junlong<sup>1</sup>, SONG Erhong<sup>2</sup>, WANG Lianjun<sup>1</sup>, JIANG Wan<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Graphene has recently become one of the best candidates for ultrasensitive gas detector, due to its huge specific surface area and good conductivity of heat and electricity. In this study, a density functional theory (DFT) calculation is proposed to explore NO adsorption on graphene and Cr doped graphene. Compared with electronic structures of the two systems, it is found that the Cr substitution significantly enhances the adsorption behavior of NO molecules (adsorption energy being increased to -1.58 eV), while more electrons transfer from the substrate to the adsorbate (0.143 e). Therefore, this Cr doped graphene is expected to be an excellent candidate for sensing NO gas.

**Key words:** density functional theory; graphene gas sensor; NO adsorption; transition metal; Cr doped graphene

一氧化氮(NO)是主要大气污染物之一, 过量排放会带来严重的环境问题, 甚至危害人体的健康<sup>[1-2]</sup>, 需要气体传感器对其实时检测<sup>[3-5]</sup>。由于气体的固体传感器稳定性好、探测灵敏度高、成本低、体积小、便携带, 因而应用前景广阔。但目前已经发现的诸

如光纤<sup>[6-7]</sup>、半导体<sup>[8-10]</sup>、金属有机框架(MOFs)<sup>[11]</sup>和纳米材料<sup>[12-15]</sup>等新型材料虽能有效检测有害气体, 但检测灵敏度仍不能满足需要, 尤其是不耐检测如 NO 等腐蚀性气体分子。

石墨烯是一种以  $sp^2$  杂化连接的碳原子紧密堆

收稿日期: 2021-02-05; 收到修改稿日期: 2021-03-02; 网络出版日期: 2021-03-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51702345); 上海市自然科学基金(21ZR1472900)

National Natural Science Foundation of China (51702345); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (21ZR1472900)

作者简介: 何俊龙(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: woachenzy@outlook.com

HE Junlong(1996-), Master candidate. E-mail: woachenzy@outlook.com

通信作者: 宋二红, 副研究员. E-mail: ehsong@mail.sic.ac.cn; 王连军, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

SONG Erhong, associate professor. E-mail: ehsong@mail.sic.ac.cn; WANG Lianjun, professor. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

积而成的单层二维蜂窝状晶格结构, 具有优异的光学、电学以及力学性能<sup>[16-17]</sup>, 在材料学、微纳加工、能源、生物医学和药物传递等应用领域倍受关注<sup>[18-21]</sup>。石墨烯由于具有上述优异的电学性能而可作为高灵敏性气体传感材料。首先, 石墨烯具有高达  $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的理论比表面积, 有利于大量气体分子接触<sup>[22]</sup>, 而且单层石墨烯上的 C 皆为表面原子, 理论上有助于吸附气体分子; 其次, 石墨烯与吸附物之间的相互作用可从弱范德华力向强共价键转变, 进而提高石墨烯载流子的浓度使其易于探测; 石墨烯载流子在狄拉克点附近的静止能量为零, 室温下拥有极高的载流子迁移率、极低的电阻率<sup>[23-24]</sup>和较低的电噪, 使其能够屏蔽较多的电荷波动, 因此少量的额外载流子改变就可以引起石墨烯电导率产生显著的变化<sup>[25-26]</sup>; 此外, 石墨烯的 C-C 键由  $\text{sp}^2$  杂化形成, 结合力较强, 因而其片层具有优异的力学性能和较高的稳定性, 是探测腐蚀性气体传感器的关键要素<sup>[27-28]</sup>。另外, 随着技术的发展, 石墨烯的制备工艺日趋成熟<sup>[29]</sup>, 尤其是喷墨打印等湿法技术的应用, 可将氧化石墨烯(RGO)片直接组装成超薄传感层, 从而简化传感器的制造过程<sup>[30-32]</sup>。这些特点使得石墨烯成为最具潜力的气体传感材料之一。

虽然石墨烯作为气体传感材料的研究起步较早<sup>[33-37]</sup>, 甚至现已进一步探索研究到了相关器件的制作<sup>[38]</sup>, 但研究发现, 石墨烯对气体分子的吸附作用并不强, 并不利于高灵敏地探测气体分子<sup>[39]</sup>。近年来有研究发现, 通过杂原子掺杂改性可有效提升其对某些特定气体分子的吸附性能<sup>[40-42]</sup>, 但对提高 NO 吸附能力却仍未找到合适的掺杂元素。非金属元素 N 或 P 掺杂石墨烯后, 对 NO 的吸附能仅分别达  $-0.65$  和  $-0.61 \text{ eV}$ , 探测的敏感性依旧不强<sup>[43-44]</sup>。而 Liao 等<sup>[45]</sup>发现 3d 过渡金属 Cr 掺杂石墨烯后能高效吸附  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 吸附能达到  $-1.44 \text{ eV}$ 。但该掺杂对气体 NO 的吸附性能是否也有较大提高、吸附之后的电子结构将如何变化、这种吸附用于气体 NO 检测的灵敏度如何等, 都需以理论计算作出预测。

本研究采用基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的计算工具, 对 NO 在石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯上的吸附行为作了计算分析。在几何结构的基础上, 使用 Hirshfeld 电荷分析, 结合态密度、电子密度差等多种手段, 分析了两种材料吸附 NO 前后的电子性质, 综合比较了二者对 NO 气体探测的灵敏度, 探讨了 Cr 掺杂石墨烯对 NO 探测的稳定性。

## 1 计算方法

利用 Material Studio 软件中的 Dmol<sup>3</sup> 模块计算材料体系的几何结构、电子结构与能量变化<sup>[46-47]</sup>。基于广义梯度近似泛函的 GGA+PBE 方法作交换关联泛函<sup>[48]</sup>, 选用双数值轨道基组和轨道极化函数 DNP 作为默认基组, 利用 DFT 的第一性原理半核赝势 (Semi-core pseudopotentials) 方法处理核电子<sup>[49]</sup>。构建了一个  $4 \times 4$  规格的超晶胞石墨烯模型, 共含 32 个 C 原子, 其中一个 C 原子被 Cr 原子取代。沿  $z$  方向设置真空为  $1.2 \text{ nm}$ , 以最大程度地消除层间相互作用的影响。在结构优化和过渡态搜索中, 布里渊区采样  $k$  点设置为  $2 \times 2 \times 1$ 。能量收敛误差设置为  $1 \times 10^{-5} \text{ Hartree}$  ( $1 \text{ Hartree} = 27.2114 \text{ eV}$ ), 力收敛的误差设置为  $0.02 \text{ Hartree/nm}$ 。电子态密度计算中,  $k$  点设置为  $24 \times 24 \times 1$ , 以确保达到最大精确度。电荷分析采用 hirshfeld 方法<sup>[50]</sup>。利用微动弹性带 (NEB) 理论结合 LST/QST 方法研究 Cr 原子在石墨烯表面的扩散过程<sup>[51]</sup>, 寻找反应过程中的过渡态 (TS) 和最小能量反应路径 (MEP)。吸附能  $E_{\text{ads}}$  公式定义为:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{TM-Graphene}} + E_{\text{absorbates}}) \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{TM-Graphene}}$  为未吸附前的掺杂石墨烯体系的能量,  $E_{\text{absorbates}}$  为吸附分子的能量,  $E_{\text{total}}$  为吸附后体系的总能量。

## 2 结果与讨论

图 1(a) 所示, 所构建的 Cr 掺杂石墨烯结构中, Cr 原子取代石墨烯超胞中的 C 原子, 结构弛豫后 C-C 键长  $l_{\text{Cr-C}}$  为  $0.142 \text{ nm}$ , 与文献<sup>[52]</sup>报道的数值接近。在 Cr 掺杂石墨烯结构中, Cr 与邻近 C 原子形成的 Cr-C 键长  $l_{\text{Cr-C}}$  为  $0.185 \text{ nm}$ , Cr 与石墨烯平面的距离  $d_{\text{Cr-C}}$  为  $0.132 \text{ nm}$ 。由于 Cr 原子半径远大于 C 原子, 结构弛豫后 Cr 轻微凸出于石墨烯面。为了进一步验证结构本征稳定性, 本计算对 Cr 原子在石墨烯表面的扩散路径进行了研究 (图 1(a, b)), Cr 原子沿着箭头从初始位置扩散至邻近的 C1 位置, 即从初始态 (IS) (图 1(a)) 扩散到最终态 (FS) (图 1(b))。图 1(c) 所示, 扩散过程中相应地形成了若干中间态结构。在 Cr 原子扩散至邻近 C1 原子位置的过程中, 原先 C1 原子与周围邻近碳原子 C2 和 C5 的键长逐渐变长, 最终断裂。与此同时, Cr 与周边的 C3 和 C4 原子之间的距离也逐渐变长, 乃至发生断裂。随后, Cr 与 C2 和 C5 原子形成新的 Cr-C 键, 其键长逐渐缩短, 最后生成

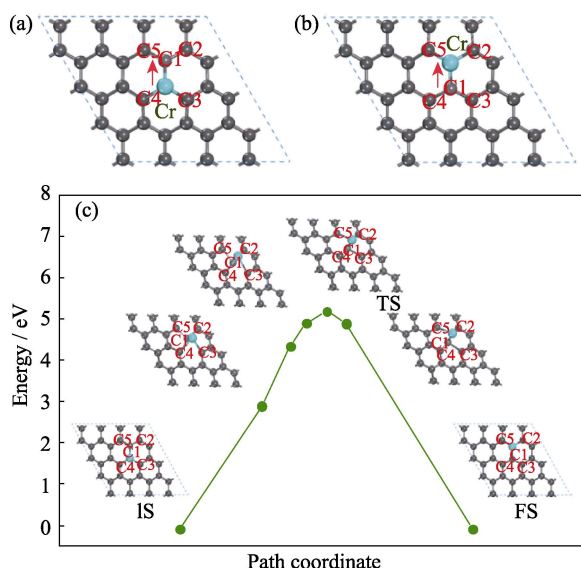


图 1 Cr 原子掺杂石墨烯扩散过程中优化的原子结构图

Fig. 1 Optimized structure of Cr-doped graphene

(a) Initial state (IS); (b) Relaxed configuration of final state (FS); (c) Diffusion period of Cr atom on graphene; Gray and cyan spheres denote C and Cr atoms, respectively

Cr-C 键, Cr 原子移动到 C1 位置上, 扩散过程结束。由计算发现, Cr 原子从初始位置移动到临近 C1 位置的扩散能垒为 5.27 eV, 这比其他过渡金属在石墨烯表面上的扩散能垒高, 例如 Cu 掺杂石墨烯的扩散能垒为 3.24 eV<sup>[53]</sup>, Mn 掺杂石墨烯的扩散能垒为 4.58 eV<sup>[54]</sup>。上述研究结果证实了 Cr 掺杂石墨烯结构具备优异的本征稳定性, 即 Cr 原子可以被牢固地束缚在石墨烯中, 不易发生扩散乃至团聚。

基于上述模型, 本研究进一步探讨了 NO 在石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯上的吸附行为。以公式(1)计算得到的 NO 吸附能作为评判标准, 吸附能越大说明体系对气体分子的吸附能力越强, 气体分子吸附能力强才能作为该气体的快速探测材料。NO 在石墨烯上的吸附构型有两种<sup>[55]</sup>, 即以 N 原子接触石墨烯的 N-end 构型和 O 原子接触石墨烯的 O-end 构型(图 2(a, b))。通过吸附能计算可知, NO 以 N-end 和 O-end 模式吸附在石墨烯上的吸附能分别为 -0.12 和 -0.08 eV, 属于弱物理吸附, 说明纯石墨烯很难吸附、探测到 NO 分子。

NO 吸附在 Cr 掺杂石墨烯上时, 也形成 N-end 和 O-end 两种构型(图 2(c, d)), 其吸附能分别为 -1.58 和 -0.73 eV。对比两种构型下 NO 在 Cr 掺杂石墨烯上的吸附能发现, NO 分子更倾向于以 N-end 模式吸附在 Cr 掺杂石墨烯表面, 而且其吸附能远高于文献[44]报道的掺杂体系。进一步对 NO 吸附 Cr 掺杂石墨烯的结构稳定性进行分析发现, Cr 与石墨烯之间的距离为 0.143 nm, 与吸附前的 0.132 nm 相比, 变化量很小, 说明掺杂体系具备优异的稳定性。除此

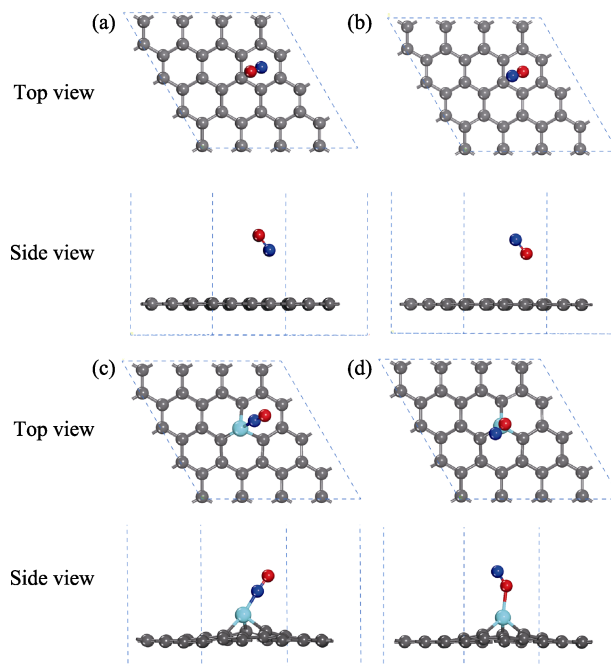


图 2 NO 吸附在石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯的原子结构示意图

Fig. 2 Atomic configuration of NO adsorption on graphene and Cr-doped graphene

Graphene with N-end model (a) and O-end model (b), and Cr-doped graphene with N-end (c) and O-end model (d); Gray, cyan, blue, and red spheres denote C, Cr, N, and O atoms, respectively

之外, 本研究进一步筛选了 NO 在其他 3d 过渡金属(Sc、Ti、Co、Ni、Cu、Zn)掺杂石墨烯体系上的吸附行为(图 3)。通过对比不同体系对 NO 分子的吸附能发现, NO 分子在 Cr 掺杂石墨烯体系上的吸附最稳定, 这也说明该体系更容易快速捕获 NO 气体分子。

NO 吸附对石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯电子结构会产生影响。表 1 所示为利用 Hirshfeld 方法分析的石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯吸附 NO 后的电荷变化量  $\Delta Q$ 。对于纯石墨烯吸附体系, 从石墨烯转移到 NO 分子的电荷只有 0.012(N-end)和 0.009 e(O-end)。对于 Cr

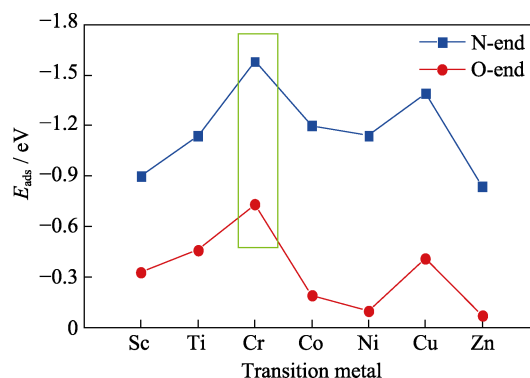


图 3 NO 以 N-end 和 O-end 模式在 3d 过渡金属掺杂石墨烯上的吸附能

Fig. 3 Adsorption energy of NO adsorbed on 3d transition metal doped graphene via N-end and O-end model, respectively

表 1 石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯吸附 NO 分子后的  
电荷改变量 $\Delta Q$

Table 1 Charge change ( $\Delta Q$ ) of graphene and Cr doped graphene after NO adsorption

System	NO-O-end	NO-N-end
Graphene	-0.012 e	-0.009 e
Cr doped graphene	-0.119 e	-0.143 e

Calculated by Hirshfeld method, with e denoting one electronic charge

掺杂石墨烯体系, Cr 掺杂石墨烯分别向 N-end 和 O-end 吸附结构上转移了 0.143 e 和 0.119 e, 远超过纯石墨烯转移的电子数, 多了一个数量级以上。基于 Cr 掺杂石墨烯在吸附 NO 前后的这种较大电荷量变化, 本研究推测, Cr 掺杂石墨烯可以更高效地检测 NO 分子, 从而对 NO 有害气体实现有效探测。

同时, 为了深入探究石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯吸附 NO 时的键合作用, 本研究进一步分析了两个体系吸附 NO 前后的电子密度差。如图 4(a)所示, 在石墨烯体系中, 电荷聚集在 C-C 键而不是原子上, 这表明 C-C 键为共价相互作用。而在 Cr 掺杂进石墨烯后(图 4(d)), Cr 原子上有一部分电荷丢失(0.530 e 转移到石墨烯基底), 但体系仍以共价键为主。图 4(b, c)给出了 NO 吸附到石墨烯之后的电子密度差示意图。在此情况下, 电子主要聚集在 N 或 O 原子上, 与石墨烯之间几乎没有电子转移。这充分说明 NO 与石墨烯之间很难成键, 吸附属于弱物理吸附, 与先前的研究结果类似<sup>[39,56]</sup>。对于 Cr 掺杂石墨烯吸附体

系, 如图 4(e, f)所示, 无论是 N-end 还是 O-end 构型, NO 上都有大量电子聚集。这些也与 Hirshfeld 电荷分析一致, 有较多数量的电子从基底转移到吸附分子上, 被吸附分子的极性可有较大改变。这一结果说明, NO 与 Cr 之间形成了化学键, 吸附为作用较强的化学吸附。

经计算, 石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯体系吸附 NO 前后的电子态密度(DOS)也存在较大差异(图 5)。如图 5(a, b)所示, 石墨烯吸附 NO 前后, 其费米能级  $E_f$  ( $E_f = 0$ )附近的电子态几乎没有发生变化, NO 的 2p 轨道也没有发生扩展, 仍然保持高度局域化。这定性地说明了 NO 分子没有形成与石墨烯之间的强相互作用, 即 NO 在石墨烯表面的吸附很不稳定。如图 5(c)所示, 相较于石墨烯, Cr 掺杂带来了费米能级  $E_f$  附近更多的活跃电子态, 这些主要由 Cr-3d 贡献。对于 Cr 掺杂石墨烯吸附 NO 体系(图 5(d)), NO-2p 轨道明显变宽, 并与 Cr-3d 轨道发生很强的相互作用, 这导致了 Cr-NO 键的生成, 即 NO 在 Cr 掺杂的石墨烯表面形成了稳定的化学吸附。同时, Cr-3d 与 NO-2p 轨道杂化并移往深能级处, 也导致了  $E_f$  附近活跃电子态的减少。因此可以判定 Cr-3d 与 NO-2p 轨道之间的相互作用是吸附作用增强的原因。与此同时, 由于吸附 NO 时伴随着更多的电荷从基底转移到了吸附物 NO 上, 造成吸附前后基底出现较明显的电子数差异, 所以 Cr 掺杂石墨烯能够更灵敏地探测 NO 分子。

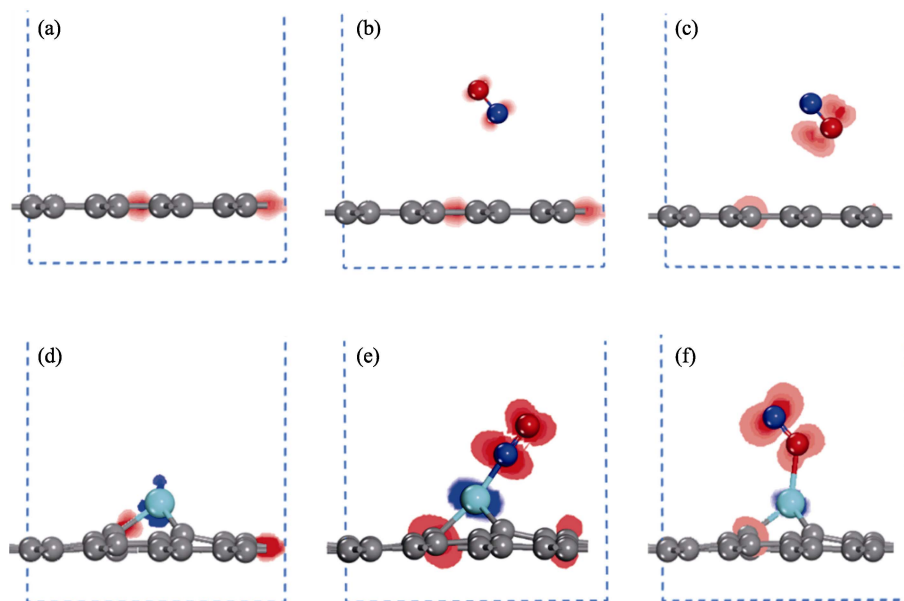


图 4 NO 吸附在石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯前后的电子密度差示意图

Fig. 4 Charge density difference of graphene and Cr-doped graphene before and after NO adsorption

(a) Graphene; NO adsorption on graphene via (b) N-end and (c) O-end model; (d) Cr-doped graphene; NO adsorption on Cr doped graphene via (e) N-end and (f) O-end model; Red and blue regions represent accumulation and loss of electrons, respectively

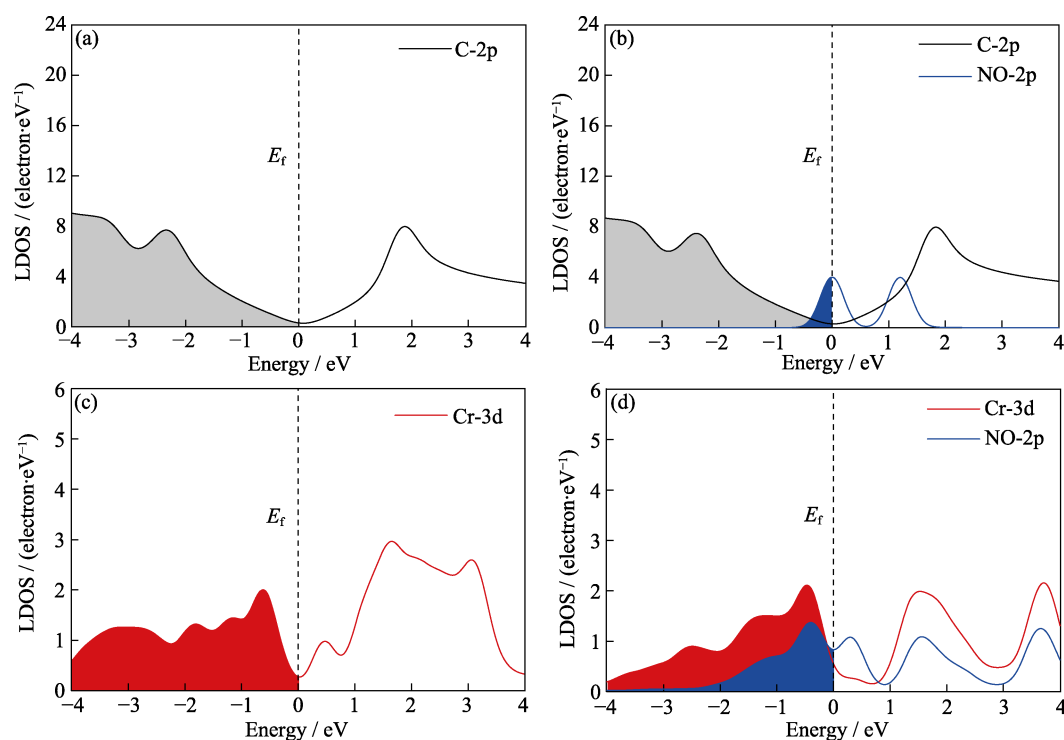


图 5 石墨烯(a, b)与 Cr 掺杂石墨烯(c, d)吸附 NO 气体分子前(a, c)后(b, d)的态密度(DOS)图

Fig. 5 Density of states (DOS) of intrinsic graphene (a, b) and Cr-doped graphene (c, d) before (a, c) and after (b, d) NO adsorption

### 3 结论

基于 DFT 方法的第一性原理计算, 本研究探讨了 NO 在石墨烯和 Cr 掺杂石墨烯上的吸附行为。通过对 NO 在不同体系的吸附能计算表明: NO 在石墨烯上的吸附能仅为  $-0.12$  eV, 属于弱物理吸附; 而在 Cr 掺杂石墨烯上的吸附能则为  $-1.58$  eV, 属于强的化学吸附, 提示其可以高效吸附 NO。通过对电子结构定量和定性分析发现, 由于 Cr-3d 轨道与 NO-2p 之间相互作用, 使 Cr 掺杂石墨烯与 NO 气体分子之间的键合增强, 同时伴随着更多的电子从基底转移到吸附分子上, 导致 Cr 掺杂石墨烯的电子数发生了显著变化, NO 气体分子的探测灵敏度得到了大幅提升, 可以作为该有害气体分子的灵敏探测材料。本研究为后续设计新型固体传感器器件提供了新的设计思路。

### 参考文献:

- [1] JOHNSON C, HENSHAW J, MCLNNES G. Impact of aircraft and surface emissions of nitrogen oxides on tropospheric ozone and global warming. *Nature*, 1992, **355**(6355): 69–71.
- [2] LELIEVELD J, KLING MÜ, LLER K, *et al.* Effects of fossil fuel and total anthropogenic emission removal on public health and climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, **116**(15): 7192–7197.
- [3] POTYRAILO R A, GO S, SEXTON D, *et al.* Extraordinary

performance of semiconducting metal oxide gas sensors using dielectric excitation. *Nature Electronics*, 2020, **3**(5): 280–289.

- [4] TSAI Y T, CHANG S J, JI L W, *et al.* High sensitivity of NO gas sensors based on novel Ag-doped ZnO nanoflowers enhanced with a UV light-emitting diode. *ACS Omega*, 2018, **3**(10): 13798–13807.
- [5] LI QIANG, SHI WANYAN, ZHANG CHEN, *et al.* SO<sub>2</sub> non-equilibrium gas sensor based on Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> solid electrolyte. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(2): 229–236.
- [6] JIN W, HO H L, CAO Y C, *et al.* Gas detection with micro- and nano-engineered optical fibers. *Optical Fiber Technology*, 2013, **19**(6 Part B): 741–759.
- [7] LI J, YAN H, DANG H, *et al.* Structure design and application of hollow core microstructured optical fiber gas sensor: a review. *Optics & Laser Technology*, 2021, **135**: 106658.
- [8] AKSHYA S, JULIET A V. A computational study of a chemical gas sensor utilizing Pd-rGO composite on SnO<sub>2</sub> thin film for the detection of NO<sub>x</sub>. *Scientific Reports*, 2021, **11**(1): 970.
- [9] HANG T, WU J, XIAO S, *et al.* Anti-biofouling NH<sub>3</sub> gas sensor based on reentrant thorny ZnO/graphene hybrid nanowalls. *Microsystems & Nanoengineering*, 2020, **6**: 41.
- [10] CHU Y X, LIU H R, YAN S. Preparation and gas sensing properties of SnO<sub>2</sub>/NiO composite semiconductor nanofibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(9): 950–958.
- [11] KRENO L E, LEONG K, FARHA O K, *et al.* Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chemical Reviews*, 2012, **112**(2): 1105–1125.
- [12] LEE J S, KWON O S, PARK S J, *et al.* Fabrication of ultrafine metal-oxide-decorated carbon nanofibers for DMMP sensor application. *ACS Nano*, 2011, **5**(10): 7992–8001.
- [13] GUO X, WANG X, YANG R, *et al.* EDTA assistant preparation and gas sensing properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**: 1215–1221.
- [14] LIANG JIRAN, ZHANG YE, YANG RAN, *et al.* Room-temperature NH<sub>3</sub> gas sensing property of VO<sub>2</sub>(B)/ZnO hierarchical heterogeneous composite with nanorod structure. *Journal of*



- Inorganic Materials*, 2018, **33**(12): 1323–1329.
- [15] XU SHUANG, YANG YING, WU HONGYUAN, *et al.* Preparation of one-dimensional Pt/SnO<sub>2</sub> nanofibers and NO<sub>x</sub> gas-sensing properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(6): 584–588.
  - [16] HAN SHUANGSHUANG, LIU LIYUE, SHAN YONGKUI, *et al.* Research of graphene/antireflection nanostructure composite transparent conducting films. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(2): 197–202.
  - [17] NAN HUI, WANG WENLI, HAN JIANHUA, *et al.* Low-cost preparation of graphene papers from chemical reduction with FeI<sub>2</sub>/Ni<sup>2+</sup> for conductivity and catalytic propert. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(9): 997–1003.
  - [18] YANG G, LEE C, KIM J, *et al.* Flexible graphene-based chemical sensors on paper substrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(6): 1798–1801.
  - [19] CHOI J H, LEE J, BYEON M, *et al.* Graphene-based gas sensors with high sensitivity and minimal sensor-to-sensor variation. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, **3**(3): 2257–2265.
  - [20] YUAN W, SHI G. Graphene-based gas sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(35): 10078–10091.
  - [21] XING WEIWEI, ZHANG CHENXIAO, FAN SHANGCHUN, *et al.* Research progress on resonant characteristics of graphene. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(7): 673–680.
  - [22] PUMERA M, AMBROSI A, BONANNI A, *et al.* Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(9): 954–965.
  - [23] GOMEZ DE ARCO L, ZHANG Y, SCHLENKER C W, *et al.* Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS Nano*, 2010, **4**(5): 2865–2873.
  - [24] CASTRO NETO A H, GUINEA F, PERES N M R, *et al.* The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 2009, **81**(1): 109–162.
  - [25] RATINAC K R, YANG W, RINGER S P, *et al.* Toward ubiquitous environmental gas sensors-capitalizing on the promise of graphene. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(4): 1167–1176.
  - [26] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
  - [27] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, *et al.* The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, **446**(7131): 60–63.
  - [28] LEE C, WEI X, KYSTAR J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, **321**(5887): 385–388.
  - [29] WANG LIN, TIAN LINHAI, WEI GUODONG, *et al.* Epitaxial growth of graphene and their applications in devices. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(10): 1009–1019.
  - [30] WANG X, BAI H, SHI G. Size fractionation of graphene oxide sheets by pH-assisted selective sedimentation. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(16): 6338–6342.
  - [31] XU Y, SHI G. Assembly of chemically modified graphene: methods and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(10): 3311–3323.
  - [32] WANG GUIXIN, PEI ZHIBIN, YE CHANGHUI. Inkjet- printing and performance investigation of self-powered flexible graphene oxide humidity sensors. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 114–120.
  - [33] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 2007, **6**(9): 652–655.
  - [34] HWANG E H, ADAM S, DAS SARMA S. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. *Physical Review B*, 2007, **76**(19): 195421.
  - [35] ROMERO H E, JOSHI P, GUPTA A K, *et al.* Adsorption of ammonia on graphene. *Nanotechnology*, 2009, **20**(24): 245501.
  - [36] CHEN C W, HUNG S C, YANG M D, *et al.* Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(24): 243502.
  - [37] YU K, WANG P, LU G, *et al.* Patterning vertically oriented graphene sheets for nanodevice applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, **2**(6): 537–542.
  - [38] RUMYANTSEV S, LIU G, SHUR M S, *et al.* Selective gas sensing with a single pristine graphene transistor. *Nano Letters*, 2012, **12**(5): 2294–2298.
  - [39] AO Z M, YANG J, LI S, *et al.* Enhancement of CO detection in Al doped graphene. *Chemical Physics Letters*, 2008, **461**(4): 276–279.
  - [40] ZHENG Z, WANG H. Different elements doped graphene sensor for CO<sub>2</sub> greenhouse gases detection: the DFT study. *Chemical Physics Letters*, 2019, **721**: 33–37.
  - [41] KAUSHAL S, KAUR M, KAUR N, *et al.* Heteroatom-doped graphene as sensing materials: a mini review. *RSC Advances*, 2020, **10**(48): 28608–28629.
  - [42] SRIVASTAVA S, JAIN S K, GUPTA G, *et al.* Boron-doped few-layer graphene nanosheet gas sensor for enhanced ammonia sensing at room temperature. *RSC Advances*, 2020, **10**(2): 1007–1014.
  - [43] ZHANG X, LU Z, TANG Y, *et al.* A density function theory study on the NO reduction on nitrogen doped graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**(38): 20561–1–9.
  - [44] PRAMANIK A, KANG H S. Density functional theory study of O<sub>2</sub> and NO adsorption on heteroatom-doped graphenes including the van der Waals interaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(22): 10971–10978.
  - [45] LIAO Y, PENG R, PENG S, *et al.* The adsorption of H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on Ge-doped and Cr-doped graphene structures: a DFT study. *Nanomaterials*, 2021, **11**(1): 231.
  - [46] DELLEY B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, **92**(1): 508–517.
  - [47] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**(18): 7756–7764.
  - [48] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
  - [49] DELLEY B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. *Physical Review B*, 2002, **66**(15): 155125.
  - [50] HIRSHFELD F L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*, 1977, **44**(2): 129–138.
  - [51] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**(22): 9978–9985.
  - [52] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, **6**(3): 183–191.
  - [53] SONG E H, WEN Z, JIANG Q. CO catalytic oxidation on copper-embedded graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(9): 3678–3683.
  - [54] SONG E H, YAN J M, LIAN J S, *et al.* External electric field catalyzed N<sub>2</sub>O decomposition on Mn-embedded graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(38): 20342–20348.
  - [55] MAITARAD P, JUNKAEW A, PROMARAK V, *et al.* Complete catalytic cycle of NO decomposition on a silicon-doped nitrogen-coordinated graphene: mechanistic insight from a DFT study. *Applied Surface Science*, 2020, **508**: 145255.
  - [56] LÜ Y A, ZHUANG G L, WANG J G, *et al.* Enhanced role of Al or Ga-doped graphene on the adsorption and dissociation of N<sub>2</sub>O under electric field. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(27): 12472–12477.