



Adsorption and reaction of both C and Cl₂ on TiO₂(100) surface based on the first principles calculation

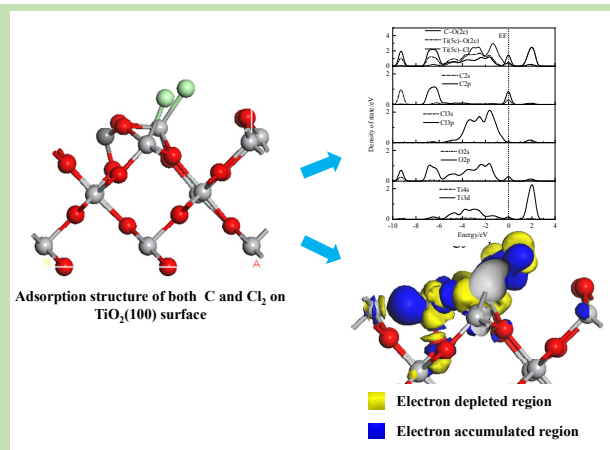
Fan YANG^{1,2}, Liangying WEN^{1,2*}, Yan ZHAO^{1,2}, Jian XU^{1,2}, Shengfu ZHANG^{1,2*}, Zhongqing YANG³

1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

2. Chongqing Key Laboratory of Vanadium-Titanium Metallurgy and Advanced Materials, Chongqing University, Chongqing 400044, China

3. School of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract: Based on the first principles ab initio method of density functional theory, the rutile TiO₂(100) surface adsorption models were established. The mechanism of adding C to promote the chlorination process of TiO₂ is revealed through the calculation and analysis of adsorption energy, charge density, state density. The simulated results indicated that the adsorption process of Cl₂ on TiO₂(100) surface was physical adsorption. The adsorption process of both C and Cl₂ on TiO₂(100) surface was chemical adsorption. The addition of C atom promoted the dissociation of Cl₂, and the formation of C–Cl bond or Ti(5c)–Cl bond. Moreover, the



stability of the system containing C–O(2c) bond was higher than that of the system containing C–O(3c) bond. The C atom can bond with O(2c) or O(3c), and weaken the strength of Ti(5c)–O(2c) bond. Thus, the dissociated Cl atom tended to bond with Ti(5c) on the surface of TiO₂(100) or with C atom. It was found that the number of Ti(5c)–Cl bonds in the system had certain influence on the stability of the system. When one of the dissociated Cl atoms in the system was free, the other Cl atom bonded with C atom, and the adsorption energy of the system was the highest for –5.25 eV, its stability was lowest. When the two dissociated Cl atoms form Ti(5c)–Cl bond and C–Cl bond with Ti(5c) respectively. The adsorption energy of the system was the second for –6.75 eV. When two Cl atoms and surface Ti(5c) form Ti(5c)–Cl bond, the adsorption energy of the system was the lowest for –7.78 eV and the structure was the most stable. At this point, the bond between C and O(2c) was the strongest in this structural system, and more electrons were transferred around the Cl atoms. It indicated that the addition of C can form the C–O(2c) double bond, promote the dissociation of Cl₂, and adsorption reaction on the surface of TiO₂ (100) which played an important role in improving the chlorination process of TiO₂.

Key words: titanium dioxide; adsorption reaction; charge density; density of state; the first principles

收稿: 2019-07-27, 修回: 2019-09-29, 网络发表: 2019-10-31, Received: 2019-07-27, Revised: 2019-09-29, Published online: 2019-10-31
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51674052; 91634106); 重庆市基础研究与前沿技术研究计划项目(编号: cstc2018jcyjAX0003)
作者简介: 杨帆(1992–), 女, 内蒙古自治区包头市人, 博士研究生, 冶金工程专业, E-mail: yfan@cqu.edu.cn; 通讯联系人, 温良英, E-mail: cquwen@cqu.edu.cn; 张生富, E-mail: zhangsf@cqu.edu.cn.

引用格式: 杨帆, 温良英, 赵岩, 等. TiO₂(100)表面 C 和 Cl₂ 吸附反应的第一性原理计算. 过程工程学报, 2020, 20(5): 569–575.

Yang F, Wen L Y, Zhao Y, et al. Adsorption and reaction of both C and Cl₂ on TiO₂(100) surface based on the first principles calculation (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(5): 569–575, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219262.

TiO₂(100)表面 C 和 Cl₂ 吸附反应的第一性原理计算

杨帆^{1,2}, 温良英^{1,2*}, 赵岩^{1,2}, 徐健^{1,2}, 张生富^{1,2*}, 杨仲卿³

1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044

2. 重庆大学钒钛冶金和先进材料重点实验室, 重庆 400044

3. 重庆大学动力工程学院, 重庆 400044

摘要: 基于密度泛函理论的第一性原理从头算方法, 建立金红石 TiO₂(100)表面吸附模型, 计算了吸附能、电荷密度、态密度等参数, 研究了加 C 促进 TiO₂ 氯化反应过程的行为机制。结果表明, Cl₂ 单独在 TiO₂(100)表面吸附的过程为物理吸附, C 和 Cl₂ 同时在 TiO₂(100)表面吸附的过程为化学吸附, 加入 C 原子会促进 Cl₂ 解离及 C-Cl 键或 Ti(5c)-Cl 键的形成, 含有 C-O(2c)键的体系的稳定性高于含 C-O(3c)的体系。C 原子能够与 O(2c)或 O(3c)成键, 削弱了 Ti(5c)-O(2c)键的强度, 使解离后的 Cl 原子更倾向于与 TiO₂(100)表面 Ti(5c)成键或 C 原子成键, 体系内 Ti(5c)-Cl 键的数量对体系的稳定性有一定影响。当体系存在一个解离后的 Cl 原子游离在真空层中, 另一个 Cl 原子与 C 原子成键, 体系的吸附能最高, 为-5.25 eV, 稳定性最低; 当两个 Cl 原子分别与 Ti(5c)和 C 形成 Ti(5c)-Cl 键和 C-Cl 键时, 体系的吸附能为-6.75 eV; 当两个 Cl 原子与表面 Ti(5c)均形成 Ti(5c)-Cl 键时, 体系的吸附能最低, 为-7.78 eV, 结构最稳定, 此时该结构体系中 C 和 O(2c)成键作用最强, 更多的电子转移到 Cl 原子周围。表明加入 C 可削弱 Ti-O 键合结构, 同时形成 C-O(2c)双键, 促使 Cl₂ 解离并在 TiO₂(100)表面吸附反应, 对促进 TiO₂ 氯化反应进程发挥重要作用。

关键词: 二氧化钛; 吸附反应; 电荷密度; 态密度; 第一性原理

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)05-0569-07

1 前言

以二氧化钛(TiO₂)为主的富钛料和石油焦(C)混合作为原料, 通过沸腾氯化方法生产四氯化钛(TiCl₄), 不仅氯化残渣少, 而且氯耗、碳耗低, 氯化反应效率显著提高, 能实现氯化作业连续化, 已成为生产 TiCl₄ 的主流工艺, 被国内外广泛关注^[1-3]。陈一凡等^[4]研究沸腾氯化法制备 TiCl₄ 时发现, 适当加入过量碳(C), 可隔离熔融态的氯化产物, 防止炉料结块, 高钛渣和石油焦的质量比为 100:35 时, TiCl₄ 的摩尔量基本保持稳定。王玉明等^[5]在研究 TiO₂ 加碳氯化制备 TiCl₄ 时发现, 氯化反应在低于 1100 °C 进行时, 反应产物中不存在低价钛的氧化物, 这是由于低价钛的氧化物在该温度下更易被氯化。目前, 关于氯化过程的实验研究较多, 但对氯化过程中 C 和 Cl₂ 与以 TiO₂ 为主的富钛料之间的吸附反应机理研究较少, 了解 C 和 Cl₂ 在 TiO₂ 表界面吸附反应的机理, 对进一步研究沸腾氯化过程的反应机制和提高氯化生产效率具有十分重要的意义。

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算可以从原子/分子角度研究吸附反应的微观机理。近几年, 密度泛函理论在计算金属钛氧化物表界面反应有突出的贡

献^[6-9]。金红石是 TiO₂ 三种结构中最稳定存在的晶型^[10], 金红石型 TiO₂ 表面的吸附结构逐渐被关注^[11,12]。朱洪强等^[13]发现 HF, HCl 和 HBr 水平放置在含氧空位的 TiO₂(110)表面上进行吸附时, 放置的位置越靠近 TiO₂ 表面越有利于吸附。黄俊等^[14]认为 TiCl₄ 以面心立方向下吸附于 TiO₂(110)面时稳定性最高。崔文颖等^[15]研究发现三氟乙酸分子很难与 TiO₂(110)面的 Ti 原子或 O 原子相互作用。洪峰等^[16]比较了 H₂O 分子和解离后的 H₂O 分子吸附量均为 1 mL 时在金红石 TiO₂(110)面的吸附能发现, H₂O 分子吸附的体系稳定性更高。Vogtenhuber 等^[17]利用密度泛函理论对 Cl 原子向 TiO₂(110)表面的吸附过程进行计算, 发现有氧缺陷的 TiO₂(110)表面活性较高, Cl 原子更容易与表面 O 空位形成一系列以 Cl-O-Cl 排布的构型。Batzill 等^[18]研究了带电杂质对 Cl 原子向 TiO₂(110)表面吸附的影响, 发现带电杂质存在时, Cl 原子在 TiO₂(110)表面的吸附量减少, 表明带电杂质对吸附过程有抑制作用。TiO₂ 主要有(110), (100)和(001)三种低指数面^[19], 目前对 Cl 原子在 TiO₂(110)表面吸附过程的研究较多, 在沸腾氯化过程中关于 TiO₂(100)和 TiO₂(001)面的吸附研究却鲜有报道, 相比于 TiO₂(001)面, TiO₂(100)面在高温下稳定存在的可能性更高^[20,21]。

因此, Cl_2 吸附在 $\text{TiO}_2(100)$ 面反应的可能性更大, 对相关原子在 $\text{TiO}_2(100)$ 表面吸附过程的机理进行研究尤为重要。

本工作基于密度泛函理论的第一性原理从头计算方法对 C 和 Cl_2 在 $\text{TiO}_2(100)$ 表面吸附过程进行计算, 通过对共吸附体系的吸附结构、吸附能、电荷密度及态密度等性质的分析, 研究了 C 和 Cl_2 共同吸附在 $\text{TiO}_2(100)$ 表面的吸附反应过程, 考察了加 C 促进 $\text{TiO}_2(100)$ 表面氯化反应过程的行为机制, 为进一步研究钛氧化物加 C 氯化催化反应机理提供参考。

2 计算方法及模型构建

采用 Material Studio 软件包 Castep 模块对 TiO_2 周期性结构进行计算^[22-24]。为忽略内层电子的相互作用, 采用平面波超软赝势模拟自由电子体系中的电子势^[25]。

GGA-PBE 泛函理论能准确反映金属氧化物的重要结构和能量特性, 交换关联泛函选用广义梯度 GGA-PBE^[26]。金红石 TiO_2 属于四方晶系结构, 金红石 $\text{TiO}_2(100)$ 表面主要由 6 配位 Ti 原子[Ti(6c)]、5 配位 Ti 原子[Ti(5c)]、3 配位 O 原子[O(3c)]和 2 配位 O 原子[O(2c)]组成。模型采用 2×2 超晶胞, 共 9 个原子层组成, 截断能为 400 eV。计算时对底部 4 层原子进行固定, 其他原子全部弛豫。为避免相邻超胞的原子间相互作用, 将[001]方向真空层厚度设置为 1.5 nm, 布里渊区 K 点网格划分为 $2 \times 3 \times 1$ 。图 1 为 $\text{TiO}_2(100)$ 面优化后的结构, 表面第三层 O(3c)明显凸起, 与 O(3c)成键的表面第五层 Ti(6c)原子形成的键长延长至 0.1890 nm。计算中 $X(\text{C}, \text{Cl}_2 \text{ 和 } \text{C}+\text{Cl}_2)$ 吸附能 $E_a = E_{\text{system}} - (E_{\text{TiO}_2} + E_X)$ 。其中 E_{system} , E_{TiO_2} 和 E_X 分别表示 TiO_2 和 $X(\text{C}, \text{Cl}_2 \text{ 和 } \text{C}+\text{Cl}_2)$ 的吸附能、 TiO_2 的总能和 $X(\text{C}, \text{Cl}_2 \text{ 和 } \text{C}+\text{Cl}_2)$ 的总能。

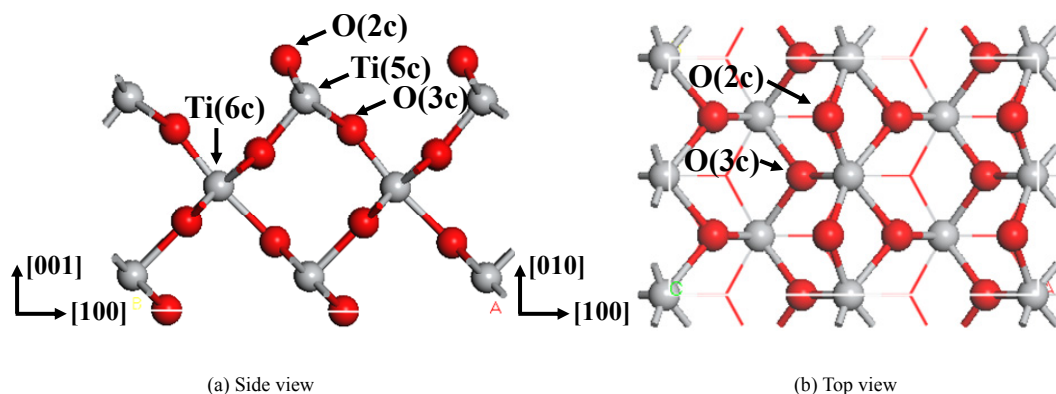


图 1 $\text{TiO}_2(100)$ 面优化后的结构
Fig.1 Structures of optimized $\text{TiO}_2(100)$ surface

3 结果与讨论

3.1 单质 Cl_2 , C 和 Cl_2 在 $\text{TiO}_2(100)$ 面的吸附

图 2 为单质 Cl_2 , C 和 Cl_2 吸附在 $\text{TiO}_2(100)$ 表面的结构。图 2(a) 为单质 Cl_2 在 $\text{TiO}_2(100)$ 面的吸附结构, 吸附后 Cl_2 分子键长 0.200 nm, 与吸附前 Cl_2 分子键长 0.198 nm 几乎相等, Cl_2 与 TiO_2 表面 Ti(5c) 或 Ti(6c) 原子未成键, Cl_2 分子中 Cl-Cl 键并未发生断裂现象, 即 Cl_2 分子与表面并未发生明显的相互作用。图 2(b)~(d) 为单质 C 与 Cl_2 同时吸附在 $\text{TiO}_2(100)$ 表面的结构, Cl_2 分子均会解离为两个 Cl 原子, 与表面 Ti(5c) 和 C 原子成 Ti(5c)-Cl 键、C-Cl 键或进入真空层, 表面 Ti-O 键均有断裂。由物理吸附和化学吸附的吸附能的界定范围可知, 图 2(a) 中 Cl_2 在 $\text{TiO}_2(100)$ 表面的吸附结构的吸附能为 -0.14 eV, 属物理吸附。图 2(b)~(d) 中 C 和 Cl_2 在 $\text{TiO}_2(100)$ 表

面的吸附结构的吸附能分别为 -5.25, -7.78 和 -6.75 eV, 均在化学吸附的范围内, 表明三种吸附结构的吸附方式均为化学吸附。与单质 Cl_2 单独吸附在 $\text{TiO}_2(100)$ 表面[图 2(a)]对比可知, 两个 Cl 原子的距离由 0.200 nm[图 2(a)]分别延长至 0.253, 0.305, 0.323 nm[图 2(b)~(d)], 表明单质 C 的吸附会促进 Cl_2 分子解离。解离后的 Cl 原子有三种存在方式, 分别为游离到真空层中的 Cl 原子、与表面 Ti(5c) 形成 Ti(5c)-Cl 键的 Cl 原子及与 C 原子形成 C-Cl 键的 Cl 原子。Ti(5c) 与 O(3c) 的距离由 0.186 nm[图 2(a)]延长至 0.187, 0.276 和 0.189 nm[图 2(b)~(d)], Cl 与 Ti(5c) 结合形成 Ti(5c)-Cl 键的键长大于 Cl 与 C 结合形成的 C-Cl 键的键长, 且 O(3c) 会有不同程度的凹陷[图 2(b)和 2(d)], 表明 C 与 Cl 原子在 TiO_2 表面吸附成键时会导致表面 Ti(5c)-O(3c) 键的键性减弱。

比较 C 和 Cl_2 在 $\text{TiO}_2(100)$ 面吸附产物可知, 单质 C

和 Cl₂ 同时在 TiO₂(100)面吸附时, 图 2(b)结构吸附能最高(-5.25 eV), 体系稳定性最低, 图 2(c)体系的吸附能最低(-7.78 eV), 稳定性最高。图 2(b)结构中 Cl₂ 解离为两个原子后, 其中一个原子进入真空层, 该 Cl 原子未与其他原子成键, 另一个 Cl 原子与 C 成键。图 2(c)结构中解离后的两个 Cl 原子均与表面两个 Ti(5c)成键。图 2(d)结构中其中一个解离的 Cl 原子与 C 原子成键, 另一个 Cl 原子与 Ti(5c)成键。通过比较吸附能, 可发现含两个 Ti(5c)-Cl 键的体系的吸附能[图 2(c)]最低, 含一个 Ti(5c)-Cl 键的体系的吸附能[图 2(d)]次之, 不存在 Ti(5c)-Cl 键的体系的吸附能最高[图 2(b)]。

吸附能与 C、O 原子结合形成 CO 的趋势有关。C 原子与表面 O(2c)或 O(3c)形成稳定的 C-O 双键, 键长分别为 0.134, 0.139 和 0.128 nm[图 2(b)~(d)]。图 2(b)和 2(d)体系中各含有一个 C-O(3c)键, 图 2(c)结构 O(3c)与 Ti(5c)化学键断裂, C 不仅与化学键断裂的[O(3c)]成键, 还与表面两个 O(2c)分别形成距离为 0.139 nm 的双键和 0.144 nm 的单键。O(2c)配位键的饱和度低于 O(3c), O(2c)相比 O(3c)需要较少的能量即可与 C 原子形成 CO, 有利于提高体系的稳定性。图 2(c)体系中 C 与 O(2c)形成双键稳定性高于图 2(b)和 2(d)体系中 C 与 O(3c)单键的稳定性, 因而形成 CO 的趋势更明显。

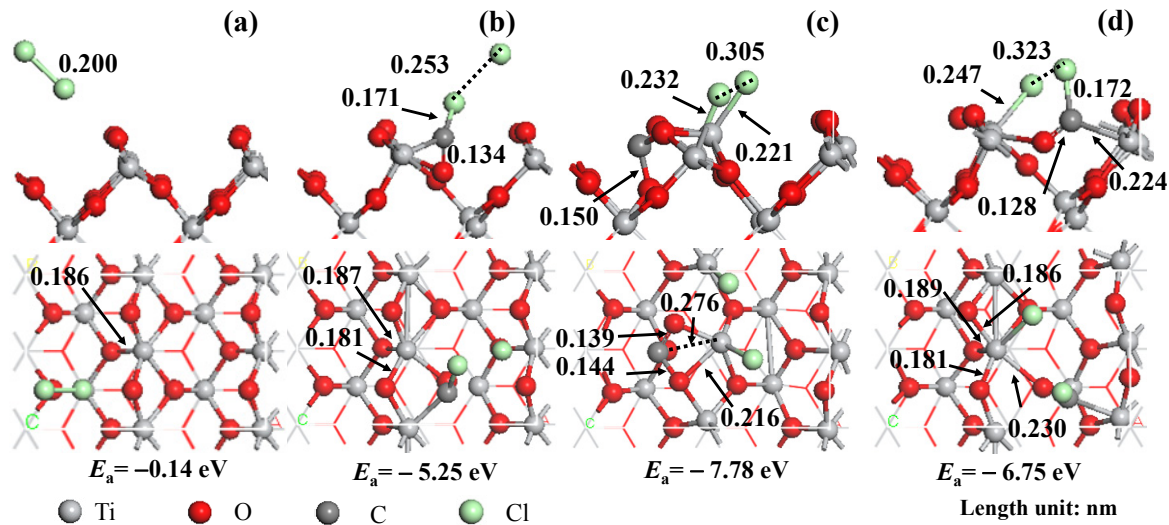


图 2 C 和 Cl₂ 在 TiO₂(100)面的吸附结构[(a)为 Cl₂ 的吸附, (b)~(d)为 C 和 Cl₂ 同时吸附]
Fig.2 Adsorption structures of C and Cl₂ on TiO₂(100) surface
[(a) is adsorption of Cl₂, (b)~(d) are adsorption of both C and Cl₂]

3.2 电荷分析

表 1 为 TiO₂(100)清洁表面及吸附结构 a, b, c 和 d 中 C、O、Ti 和 Cl 原子的价电子的电荷转移量。表 1 中 4 种结构分别对应图 2(a)~(d)结构, TiO₂ 清洁表面和 4 种吸附结构(a)~(d)中, Ti(5c)均为电子的提供者, O(2c)和 Cl₂ 均为电子接受者。结构 a 中 Cl₂ 在 TiO₂ 表面吸附时得到 0.02 e。吸附体系 c 中 Cl₂ 和 TiO₂ 表面成键时得到 0.44 e, C 与 TiO₂ 表面成键时失去了 0.21 e。吸附结构 b

中 Cl₂ 与 TiO₂ 表面成键时得到 0.13 e。C 与 TiO₂ 表面成键时得到 0.23 e, 这与其他结构中 C 原子失去电子的规律不同, 从表面通过 C 原子传递电子的 Cl₂ 分子解离后, 其中一个 Cl 原子与 C 原子成键, 另一个 Cl 原子进入真空层, 并未参与成键, 而 C 原子仍有较多电子未传递, 结构已达到平衡状态, 稳定性较低。吸附结构 b 中 C 起传递电子的作用的同时也是电子接受者。

表 1 C 和 Cl₂ 在 TiO₂(100)面吸附的 Mulliken 电荷分析
Table 1 Mulliken charge analysis for adsorption of C and Cl₂ on TiO₂(100) surface

Structure	C		O(2c)		Ti(5c)		Cl ₂	
	<i>q</i> (e)	Δq (e)	<i>q</i> (e)	Δq (e)	<i>q</i> (e)	Δq (e)	<i>q</i> (e)	Δq (e)
TiO ₂	—	—	6.63	-0.63	10.66	1.34	—	—
a	—	—	6.65	-0.65	10.65	1.35	14.02	-0.02
b	4.23	-0.23	6.60	-0.60	10.66	1.34	14.13	-0.13
c	3.79	0.21	6.57	-0.57	10.73	1.27	14.44	-0.44
d	3.98	0.02	6.61	-0.61	10.77	1.23	14.23	-0.23

Note: *q*(e) is total number of electron, Δq (e) means change of electron number, minus means gain of electron, plus means loss of electron.

3.3 差分电荷密度分析

C 和 Cl_2 向 $\text{TiO}_2(100)$ 面吸附并形成 C-O 键、C-Cl 键和 Ti-Cl 键时的电荷密度分布如图 3 所示, 图 3(b)~3(d)分别对应图 2(b)~2(d)。图 3(b)中 C 周围区域呈蓝色, 这是因为 C 原子将一部分电子从表面传递到 Cl_2 分子, 此时 Cl_2 解离为两个 Cl 原子。其中一个 Cl 原子与 C 原子成键, 另一个 Cl 原子在真空层中未找到与之

成键的原子, 体系的稳定性较低。图 3(c)中 C 原子和 Ti(5c)周围呈黄色, 而 O(2c)和两个 Cl 原子周围呈蓝色, 即电荷富集区域, 表明 Cl_2 解离并与 Ti(5c)成键需从表面获得电子, 其中一部分电子来源于 C。图 3(d)中电子集中在 Ti(5c)-Cl 键和 Ti(5c)-C 键周围, 电子并未完全传递于 Cl 原子, 体系已达到平衡, 这与 Mulliken 电荷分析结果一致。

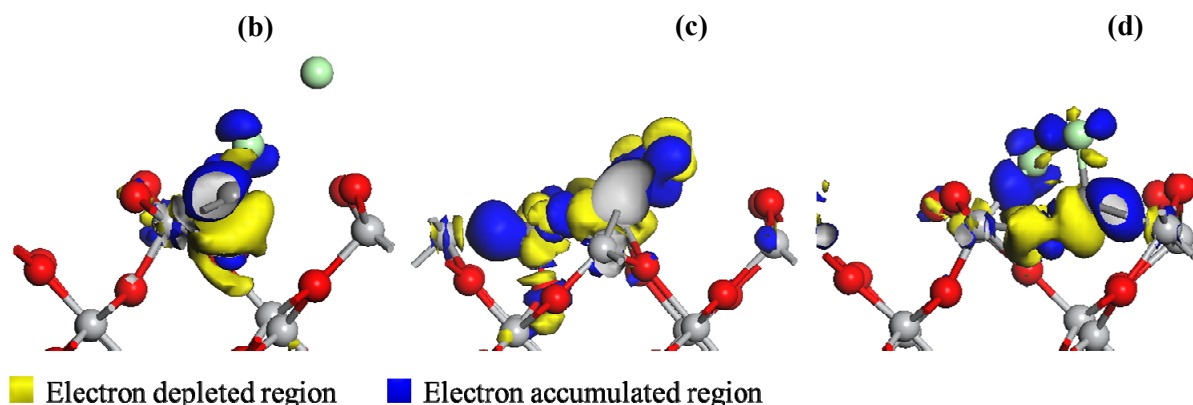


图 3 C 和 Cl_2 在 $\text{TiO}_2(100)$ 面吸附的差分电荷密度
Fig.3 Differential charge densities for adsorption of both C and Cl_2 on $\text{TiO}_2(100)$ surface

3.4 态密度分析

图 4 为 TiO_2 清洁表面(a)、单质 Cl_2 吸附(b)和 C, Cl_2 吸附在 $\text{TiO}_2(100)$ 面(c, d)的态密度, 图 4(b)~4(d)分别对应图 2(a)~2(c)。C 和 Cl_2 在 $\text{TiO}_2(100)$ 面共吸附时形成 C-Cl 及 Ti(5c)-Cl 键的过程中, 与 Ti(5c)成键的表面桥氧原子 O(2c)有脱离吸附表面的趋势。研究 C-Cl, Ti(5c)-Cl 和 Ti(5c)-O(2c)键态密度对研究吸附结构的成键过程具有重要意义。

态密度图中 Ti3d 轨道和 O2p 轨道分别在 -4.03, -2.95, -2.44 和 2.89 eV 处存在叠加峰, 即 Ti(5c)和 O(2c)周围的电子更易集中在成键轨道和反键轨道能量较高的区域, 表明 $\text{TiO}_2(100)$ 面 Ti(5c)-O(2c)键稳定性较低。图 4(b)结构的态密度峰值和峰型与 TiO_2 态密度图相比并无显著差别, 表明图 4(b)结构中 TiO_2 表面电子跃迁的数量较少, 其中 O2p 轨道和 Ti3d 轨道在 -3.42 和 2.44 eV 处存在明显共振峰, Ti(5c)和 O(2c)成键作用减弱, 一部分电子跃迁到高能级处。

由图 4(b)与 4(c)可知, C 原子吸附后, Ti(5c)-O(2c)在费米能级左侧的成键轨道态密度峰宽度增加。Ti3d 轨道与 O2p 轨道分别在 -7.25, -3.16 和 -1.62 eV 处形成共振峰, 其中 -3.16 eV 处的重叠峰峰值较高, 表明 Ti(5c)

和 O(2c)的成键作用减弱, 更多的电子活跃在高能级处, 在费米能级右侧 Ti3d 轨道分裂为两个峰, 且费米能级右侧的 Ti(5c)-O(2c)态密度峰明显向低能级处偏移, 表明形成的 Ti(5c)-O(2c)键稳定性降低, 更多电子从 TiO_2 表面跃迁。C2p 轨道和 Cl3p 轨道分别在费米能级左侧 -6.72, -4.93, -1.57 eV 处和费米能级右侧 0.75 eV 处出现重叠峰, 表明 C 原子和 Cl 原子间存在较明显的相互作用。

图 4(d)中 Ti3d 轨道和 O2p 轨道分别在 -4.74 eV 和 0 处形成峰值低缓的共振峰, 表明 Ti3d 和 O2p 成键作用较弱, 更多电子转移到 C 原子和 Cl 原子周围。C2s 轨道和 O2s, 2p 轨道在 -9.26 eV 形成 σ 键, 与图 4(c)比较可知, 图 4(d)在费米能级左侧, C 原子和 O(2c)在 -9.32, -6.84 和 -6.37 eV 处成键作用较强, 费米能级右侧 C 原子和 O(2c)原子在 -2.02 eV 处反键作用较弱, 即电子更易聚集在低能级和费米能级处, 表明 C-O(2c)键稳定性更高。在费米能级左侧, Ti3d 轨道和 Cl3p 轨道分别在 -3.08, -1.36, 0.11 eV 处出现共振峰, 表明 Ti(5c)和 Cl 原子间存在明显的成键作用。在费米能级右侧, Ti3d 轨道和 Cl3p 轨道 2.02 eV 处出现共振峰, 表明 Ti(5c)和 Cl 原子间存在一定的反键作用。

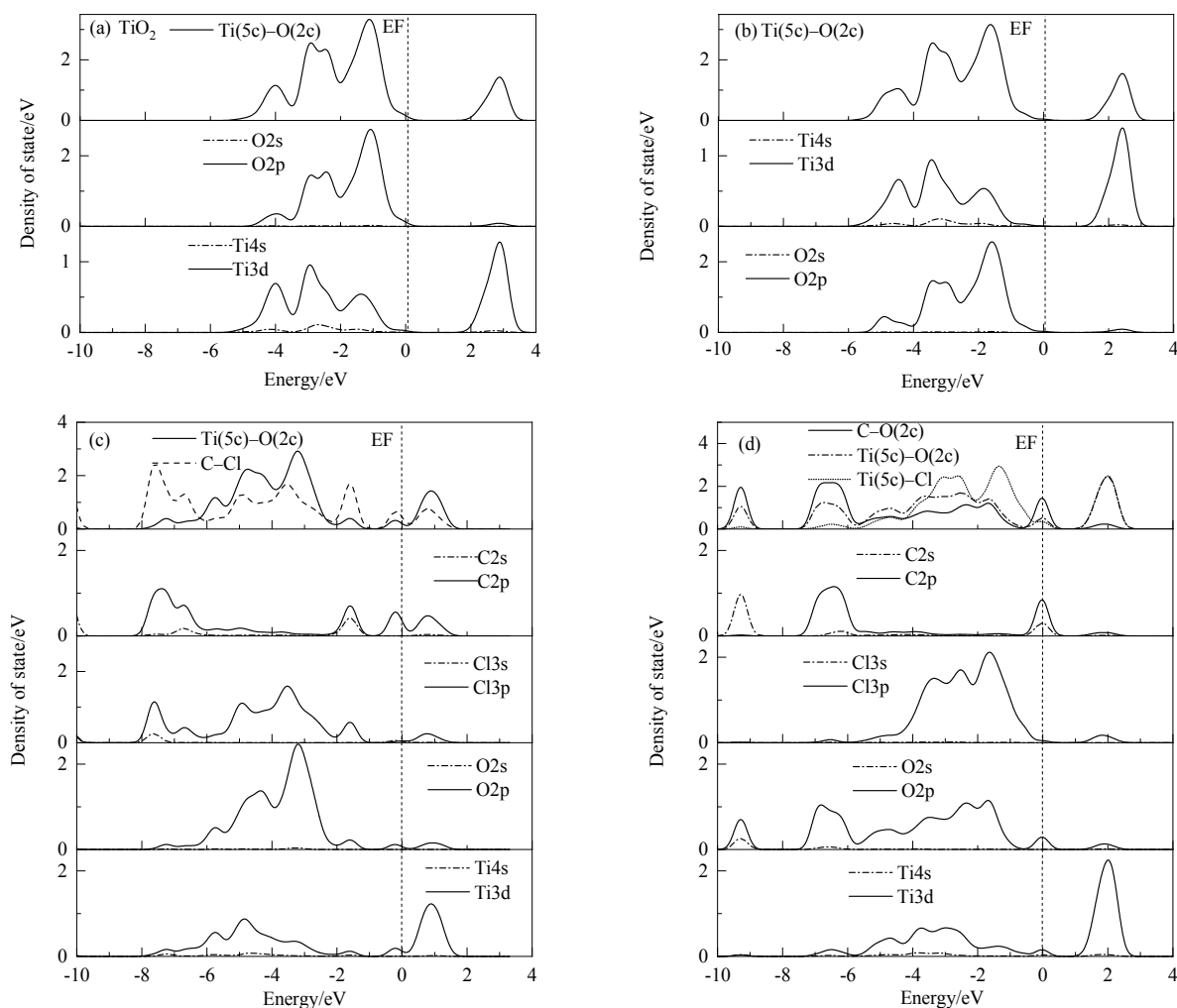


图4 TiO₂ 清洁表面(a)、单质 Cl₂ 吸附(b)和 C 与 Cl₂ 同时吸附在 TiO₂(100)面(c, d)的态密度
 Fig.4 Density of state for TiO₂ clean surface (a), the absorption of Cl₂ (b) and the absorption of both C and Cl₂ on TiO₂(100) surface (c, d)

4 结论

采用密度泛函理论的第一性原理计算方法,对 TiO₂(100)面加 C 氯化催化反应的吸附机理进行了研究,得到以下结论:

(1) Cl₂ 单独在 TiO₂(100)表面吸附的过程为物理吸附, C 和 Cl₂ 同时向 TiO₂(100)表面吸附的过程为化学吸附。单质 Cl₂ 单独在 TiO₂(100)面吸附时,不能与表面 Ti(5c)或 Ti(6c)成键。单质 C 和 Cl₂ 同时向 TiO₂(100)表面吸附时,单质 Cl₂ 会通过 C 原子与表面 O(2c)或 O(3c)成键而解离并游离在真空层中或与表面 Ti(5c)、C 原子成键。Cl₂ 及 C 和 Cl₂ 同时吸附在 TiO₂(100)表面时形成的 4 种结构体系,吸附能分别为-0.14, -5.25, -7.78 和 -6.75 eV。

(2) C 和 Cl₂ 同时在 TiO₂(100)表面吸附时,体系中存在游离 Cl 原子时,体系的稳定性最低;体系中含两

个 Ti-Cl 键时,体系的稳定性最高。且存在 C-O(2c)键的吸附体系吸附能低于存在 C-O(3c)键的吸附体系。

(3) 单质 C 和 Cl₂ 向 TiO₂(100)表面吸附所形成 Ti-Cl 键的体系结构中, Ti(5c)和 C 均是电子的提供者, O(2c)和 Cl₂ 均是电子的接受者。对于单质 C 和 Cl₂ 向 TiO₂(100)表面吸附所形成 C-Cl 键的体系结构中, Ti(5c)为电子的提供者, C, O(2c)和 Cl₂ 均为电子的接受者。

(4) TiO₂ 清洁表面和 Cl₂ 单独吸附在 TiO₂(100)面的态密度峰型相似,即 Cl₂ 单独吸附在 TiO₂(100)时, Ti(5c)和 O(2c)周围的电子转移量较少。单质 C 和 Cl₂ 同时在 TiO₂(100)表面的吸附结构与 Cl₂ 单独吸附结构比较可知, Ti(5c)原子和 O(2c)原子的成键作用减弱,形成的 Ti(5c)-O(2c)键稳定性降低,更多电子从 TiO₂ 表面转移到 C 原子和 Cl 原子周围,其中两个 Cl 原子均形成 Ti-Cl 键吸附结构中的电子更易聚集在低能级和费米能级处,即 C-O(2c)键稳定性强于 Ti(5c)-O(2c)键。

参考文献

- [1] Xiong S F, Yuan Z F, Xu C, et al. Composition of off-gas produced by combined fluidized bed chlorination for preparation of TiCl_4 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 128–134.
- [2] Xu C, Yuan Z F, Wang X Q. Preparation of TiCl_4 with the titanium slag containing magnesia and calcia in a combined fluidized bed [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(3): 281–288.
- [3] 张苏新, 杨仰军, 陆平, 等. 含钛碳化高炉渣为原料制备 TiCl_4 实验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(6): 25–28.
Zhang S X, Yang Y J, Lu P, et al. Study on preparation of TiCl_4 using titanium-containing carbonized blast furnace slag as raw material [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(6): 25–28.
- [4] 陈一凡, 唐晓宁, 刘韶浦, 等. 沸腾氯化法制备四氯化钛过程热力学分析 [J]. 有色金属工程, 2019, 9(5): 34–40, 45.
Chen Y F, Tang X N, Liu S P, et al. Thermodynamic analysis of preparation of titanium tetrachloride by boiling chlorination process [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(5): 34–40, 45.
- [5] 王玉明, 刘瑞丰, 周荣会, 等. 制备四氯化钛过程中加碳氯化反应热力学 [J]. 计算机与应用化学, 2006, 23(3): 263–266.
Wang Y M, Liu R F, Zhou R H, et al. Thermodynamics on the reaction of carbochlorination of titania for getting titanium tetrachloride [J]. Computers and Applied Chemistry, 2006, 23(3): 263–266.
- [6] 任元, 张超, 刘学杰, 等. Nb–Si–N 纳米复合薄膜表面吸附与迁移的第一性原理研究 [J]. 功能材料, 2015, 46(5): 5089–5094.
Ren Y, Zhang C, Liu X J, et al. Surface adsorption and diffusion of Nb–Si–N nano-composite films: a first principles study [J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(5): 5089–5094.
- [7] 张菊花, 冯庆, 朱洪强, 等. N–Cu 共掺杂金红石相 TiO_2 光催化剂的第一性原理研究 [J]. 中国激光, 2015, (6): 192–200.
Zhang J H, Feng Q, Zhu H Q, et al. First-principles study on rutile TiO_2 photocatalyst Co-doped with N and Cu [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, (6): 192–200.
- [8] Hong Z, Wen L Y, Zou C, et al. Density functional theory study on the carbon-adhering reaction on $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ surface [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2015, 46(5): 2288–2295.
- [9] 王霞, 李宗宝, 杨晓红. 水环境对 CO 在 Cu/N– $\text{TiO}_2(001)$ 表面吸附影响的理论研究 [J]. 分子科学学报, 2015, 31(5): 373–376.
Wang X, Li Z B, Yang X H. Effect of H_2O adsorption for CO on (Cu, N)– $\text{TiO}_2(100)$ surface: a DFT calculations [J]. Journal of Molecular Science, 2015, 31(5): 373–376.
- [10] Grant F A. Properties of rutile (titanium dioxide) [J]. Review of Modern Physics, 1959, 31(3): 646–674.
- [11] 田芸, 冯庆, 丁守兵, 等. 非金属杂质 C, N, S 共掺金红石相 TiO_2 引起的光谱红移效应 [J]. 光学学报, 2013, 33(8): 182–189.
Tian Y, Feng Q, Ding S B, et al. Effect of red shift in rutile TiO_2 caused by nonmetallic impurity C, N, S co-doping [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(8): 182–189.
- [12] 李鑫, 冯宥霖, 谢泉. Co–C 共掺金红石相 TiO_2 光学性质的第一性原理研究 [J]. 硅酸盐学报, 2018, (7): 946–951.
Li X, Feng Y L, Xie Q. First-principles study on optical properties of Co-, C- and Co/C-doped rutile TiO_2 [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, (7): 946–951.
- [13] 朱洪强, 冯庆. 卤化氢气体在二氧化钛表面的吸附及氧空位氧化特性研究 [J]. 中国激光, 2015, 42(8): 219–225.
Zhu H Q, Feng Q. A study on titanium dioxide surface adsorption hydrogen halide gas and oxygen vacancy oxidation characteristics [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(8): 219–225.
- [14] 黄俊, 李荣兴, 谢刚, 等. 金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面吸附 TiCl_4 的微观机理 [J]. 材料导报, 2018, 32(20): 39–45.
Huang J, Li R X, Xie G, et al. Microscopic mechanism of rutile titanium dioxide(110) surface adsorption TiCl_4 molecule [J]. Materials Review, 2018, 32(20): 39–45.
- [15] 崔颖颖, 刘子忠, 蒋亚军, 等. TiO_2 表面吸附三氟乙酸的密度泛函理论研究 [J]. 化学学报, 2012, 70(19): 2049–2058.
Cui W Y, Liu Z Z, Jiang Y J, et al. Study on trifluoroacetic acid adsorbed on TiO_2 surface with density functional theory [J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(19): 2049–2058.
- [16] 洪峰, 徐文娟, 倪宇恒, 等. 水在金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面<001>阶梯边缘吸附的第一性原理研究 [J]. 中国科学: 化学, 2012, (6): 806–814.
Hong F, Xu W J, Ni Y H, et al. A first-principles study of water adsorption at <001> step edge on rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface [J]. Scientia Sinica (Chimica), 2012, (6): 806–814.
- [17] Vogtenhuber D, Podlucky R, Redinger J. Ab initio study of atomic Cl adsorption on stoichiometric and reduced rutile $\text{TiO}_2(110)$ surfaces [J]. Surface Science, 2000, 454/455/456: 369–373.
- [18] Batzill M, Hebenstreit E L D, Hebenstreit W, et al. Influence of subsurface, charged impurities on the adsorption of chlorine at $\text{TiO}_2(110)$ [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 367(3): 319–323.
- [19] Perron H, Domain C, Roques J, et al. Optimisation of accurate rutile $\text{TiO}_2(110)$, (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2007, 117(4): 565–574.
- [20] Diebold U. The surface science of titanium dioxide [J]. Surface Science Reports, 2003, 48(5/6/7/8): 53–229.
- [21] Patrick T S, Olivier C, Stravros T, et al. Titania formation by TiCl_4 gas phase oxidation, surface growth and coagulation [J]. Journal of Aerosol Science, 2014, 33(1): 17–34.
- [22] Molina L M, Rasmussen M D, Hammer B. Adsorption of O_2 and oxidation of CO at Au nanoparticles supported by $\text{TiO}_2(110)$ [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(16): 7673–7680.
- [23] Tutuianu M, Inderwildi O R, Bessler W G, et al. Competitive Adsorption of NO , NO_2 , CO_2 , and H_2O on $\text{BaO}(100)$: a quantum chemical study [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(35): 17484–17492.
- [24] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Erratum: atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Physical Review B, 1993, 48(7): 4978.
- [25] Payne M C, Arias T A, Joannopoulos J D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients [J]. Reviews of Modern Physics (United States), 1992, 64(4): 1045–1097.
- [26] Hao C, Li X C, Wan R D. Theoretical studies on the electronic structure and optical absorption property of (Ni, C) co-doped anatase TiO_2 [J]. Computational Condensed Matter, 2017, 13: 16–28.