高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

Cl_2和O_2在TiC(100)表面共吸附行为的密度泛函理论分析

陈　荣[1]，温良英[1]，岳　东[1]，杨仲卿[2]
（1. 重庆大学材料科学与工程学院，
2. 能源与动力工程学院，重庆 400044）

摘要　基于密度泛函理论的第一性原理从头计算方法，建立了Cl_2和O_2在TiC(100)表面的共吸附模型．通过分析吸附能、电荷密度和偏态密度(PDOS)等参数，研究了Cl_2和O_2在TiC(100)表面的反应机理，发现解离后的Cl原子和O原子与TiC(100)表面的原子均成键，从而破坏了Ti—C键．Cl_2分子在吸附过程中充当电子的受体，得到与之成键的Ti原子贡献的电子，O_2分子在吸附过程中也充当电子的受体，得到C原子贡献的电子．TiC(100)表面在吸附分子后，Ti—C成键轨道上电子占据数变少，反键轨道上电子占据数增多，Ti原子与C原子之间的成键作用减弱．同时，Ti3*d*与Cl3*s*，Cl3*p*发生轨道重叠杂化作用，O2*p*轨道和C2*p*轨道存在较强的共振峰，Cl原子和O原子与TiC表面相互作用强烈．

关键词　碳化钛；吸附行为；氯气；氧气；密度泛函理论
中图分类号　O641.3　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20230497

Density Functional Theory Analysis of Coadsorption Behavior of Cl_2 and O_2 on TiC（100）Surface

CHEN Rong[1], WEN Liangying[1*], YUE Dong[1], YANG Zhongqing[2]
（*1. School of Materials Science and Engineering*,
2. School of Energy and Power Engineering, *Chongqing University*,
Chongqing 400044, *China*）

Abstract　Based on the first-principles *ab initio* calculation method of density functional theory（DFT）, the coadsorption model of Cl_2 and O_2 molecules on the TiC（100）intact surface was established. The reaction mechanism of Cl_2 and O_2 molecules on the TiC（100）intact surface was studied by analyzing adsorption energy, charge density, partial density of states（PDOS）and other parameters. And it was found that the dissociated Cl and O atoms bond with the TiC（100）surface atoms, thus breaking the Ti—C bond. The Cl_2 molecule acts as an electron acceptor during the adsorption process, obtaining electrons contributed by the Ti atom that bonds with it, and the O_2 molecule also acts as an electron acceptor during the adsorption process, obtaining electrons contributed by the C atom. On the surface of TiC（100）, the number of electrons occupied in the bonding orbitals of Ti—C decreases, and the number of electrons occupied in the antibonding orbitals increases, which indicates the bonding between Ti and C atoms is weakened. At the same time, Ti3*d* has orbital overlapping hybridization with Cl3*s* and Cl3*p*, and there are strong formant peaks in O2*p* and C2*p* orbits, and Cl and O atoms interact strongly with TiC surfaces.

Keywords　Titanium carbide; Adsorption behavior; Chlorine gas; Oxygen; Density functional theory

收稿日期：2023-12-06. 网络首发日期：2024-03-01.
联系人简介：温良英，女，博士，教授，主要从事资源综合利用、多相表界面反应与传递等方面的研究．E-mail: cquwen@cqu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：51974046)资助．
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.51974046).

四川攀西地区蕴藏的钒钛磁铁矿占中国钛资源总量的90%以上. 经过高炉炼铁后, 会形成TiO_2含量为21%~25%的高钛型高炉渣[1]. 目前, 高钛高炉渣“高温碳化-低温选择性氯化工艺”已被认为是制备四氯化钛($TiCl_4$)最具产业化前景的工艺路线, 因为它具有工艺流程短、含钛渣处理规模大、氯化温度低(约500 ℃)和反应速率快等特点[2~6]. 该工艺主要分为3个工序: 电炉碳化还原高炉渣、碳化高炉渣氯化和氯化残渣处理, 以实现渣中钛元素的赋存状态从TiO_2到TiC, 最后到$TiCl_4$的转变[7]. 研究主要聚焦于碳化高炉渣选择性氯化碳化钛(TiC)的行为机制. 现有研究表明, 在碳化钛渣低温氯化过程中, 钙和镁等杂质氧化物也会发生部分氯化. 这是因为TiC氯化反应产生的高活性碳会促进钙镁等杂质氧化物的氯化. 彭毅[8]从热力学角度对碳化攀钢高炉渣的低温选择性氯化反应进行了分析, 发现CaO加碳氯化反应的吉布斯自由能($\Delta G_T^{\ominus}$=−358265+54.20T)比TiC直接氯化反应的吉布斯自由能($\Delta G_T^{\ominus}$=−289530+54.86T)更小, 并且MgO加碳氯化反应的吉布斯自由能($\Delta G_T^{\ominus}$=−236925+56.45T)也与TiC直接氯化的吉布斯自由能接近, 因此, 钙镁氧化物的氯化是不可避免的. 并提出抑制钙镁氧化物氯化的关键在于阻止这些氧化物的加碳氯化, 在反应体系中引入适量的氧气可以消耗碳化钛氯化生成的碳以CO_2/CO的形式逸出, 从而促进碳化钛氯化, 抑制钙镁氧化物的加碳氯化, 达到选择性氯化提取钛的目的. 刘晓华[9]在进行碳化渣低温氯化的实验时, 发现向氯化反应体系中引入适量的O_2, 可以部分抑制钙镁氧化物杂质的氯化. 岳东等[10]通过热力学计算发现, 在低温氯化过程中引入氧气可降低碳化渣中TiC氯化反应的标准吉布斯自由能(TiC加氧氯化的$\Delta G_T^{\ominus}$=−486285+53.42T), 提高TiC氯化反应趋势, 使其氯化顺序位于CaO和MgO之前, 从而提高碳化钛的氯化率. 但是这些基于热力学的计算和动力学宏观的实验很难揭示在有氧气的协同作用下碳化钛氯化过程的本质, 这也正是试图从微观层面探索氯气和氧气在碳化钛表面上共吸附反应行为的必要. 基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法已被证明是阐明化学物质在金属和金属碳化物上的性质、反应、相互作用和扩散过程的有用工具[11~14].

对于TiC的表面性质以及气体分子在TiC表面的吸附反应, 研究人员计算了TiC(001), (110)和(111)3个表面的相关性质, 得出TiC(001)的表面能最低, 即最稳定[15~19]. 由于TiC晶胞属于立方结构, 原子在(100), (010)和(001)表面上虽然在空间的位向不同, 但其原子排列情况完全相同, Asara等[20]通过基于周期密度泛函理论(DFT)的计算研究了CO在洁净TiC(001)表面上的吸附, 发现CO趋向于吸附在表面C原子的顶部, 其中, 以C原子端向下取向并且其分子轴垂直于表面最稳定, 并指出CO在相对低覆盖率下与该表面的键合涉及到CO分子和C表面原子的直接相互作用, 除非CO覆盖率非常大, 否则与Ti位点的相互作用不太有利. Wang等[21]研究了H_2S, SH和S在TiC(001)表面的吸附和解离反应机制, 通过对H_2S以及它的反应中间产物SH和S在TiC(001)表面的吸附能、电子特性进行分析, 得出H_2S较弱地吸附在TiC(001)表面, 而SH和S原子与TiC(001)表面会发生强烈的相互作用, 同时过渡态计算结果显示, H_2S很容易解离为SH, 而共吸附的H的存在会抑制SH的进一步解离, 进而表明H_2S很难完全解离为S原子并与TiC表面发生反应. Vines等[22]在进行TiC(001)表面O_2分子吸附与解离的系统密度泛函理论研究时得出, O_2分子优先选择吸附于TiC表面上的Ti原子上方, 氧桥接两个Ti原子时吸附能为−0.45 eV, 氧吸附在Ti原子顶部且氧原子指向相邻碳原子时吸附能为−0.27 eV. 夏雅兵等[23]也计算出O_2分子优先束缚在表面的金属Ti原子上方并且O—O键平行于表面, 在表面的吸附能为−0.79 eV. 也有研究者计算了TiC(100)表面吸附O原子的性能, 发现O原子吸附在TiC(100)表面倾向与非金属C原子结合, 且O原子吸附能的最大值位于C原子上方的位置(−6.00 eV/atom[23], −4.96 eV/atom[24], −6.68 eV/atom[25]). Yue等[26]在研究Cl_2分子单独在TiC(100)表面吸附行为时得出, Cl_2分子会在表面解离成Cl原子, Cl原子倾向于和表面的Ti原子形成Ti—Cl键, Cl原子与表面Ti原子键合的体系比与表面C原子键合形成的结构更稳定, 并计算了Cl原子单独吸附在Ti原子顶部时具有最低的吸附能(−3.06 eV). 综上, 在TiC(100)表面上存在着各种独立的吸附、扩散和反应行为, 在此基础上, 本文对在有氧气的协同作用下, 碳化钛氯化过程中Cl_2和O_2在TiC(100)表面共吸附的行为进行探究, 为进一步研究碳化钛加氧低温氯化反应过程的微观行为和调控碳化渣低温选择性氯化工艺提供了参考.

1 计算方法及模型构建

1.1 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理从头计算方法，运用Materials Studio软件中的CASTEP模块计算Cl_2分子和O_2分子在TiC(100)表面的吸附反应过程. 为了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[27,28]. 由超软赝势产生的Ti，C，Cl和O原子价电子构型分别为Ti3$s^2$3$p^6$3$d^2$4s^2，Cl3$s^2$3p^5和O2$s^2$2p^4. 交换关联泛函选用广义梯度近似(Generalized gradient approximation，GGA)方法下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函[29~32]，由于裸PBE函数没有考虑原子之间的弱相互作用力[33,34]，则考虑对PBE函数采用色散校正密度泛函理论(DFT-D)中的Grimme方法进行校正[22,26]. 计算中的能量、最大力、最大应变和最大位移的收敛精度分别为2.0×10^{-5} eV/atom，0.001 eV/nm，0.1 GPa和0.0002 nm. K-point和截断能经过收敛性测试后分别选用5×5×1，400 eV，以保证体系能量和构型在平面波基组水平上的收敛，K-point和截断能的收敛性测试数据如图1所示.

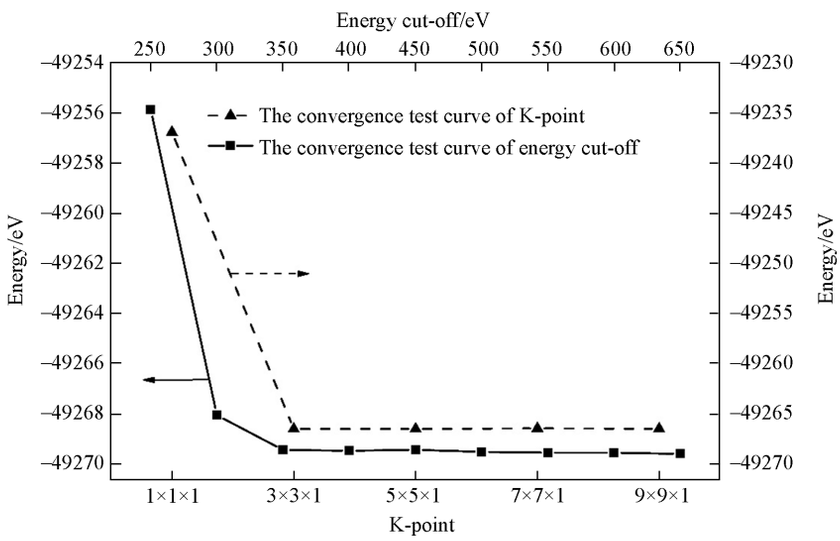


Fig. 1 Convergence curve of TiC(100) surface with different K-point and energy cut-off

1.2 计算模型

TiC晶体在常温常压下为面心立方结构，晶体空间群为$Fm3m$(225)，其中，Ti原子和C原子均采用八面体配位形式，配位数均为6，TiC晶胞优化后晶格参数为a=b=c=0.4328 nm，这与之前的理论[35~37]和实验[38,39]的结果相接近. 在几何构型的优化计算中，选取TiC最稳定的(100)表面，模型采用($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45°超晶胞. Fang等[18]在进行TiC(100)表面性质计算时，利用表面能收敛性得出当原子层数为7时，顶部3层原子间距的弛豫程度基本收敛，且在满足表面构型具有内部体相特征的前提下，又可以最节约计算成本. 因此，在模拟计算中选择原子层数为7层，对模型底部4层原子进行固定，顶部3层设置弛豫，并且在垂直于表面方向添加1.50 nm的真空层，以消除周期性镜像之间的相互影响. 为了吸附体系中形成更多的Ti—Cl键和C—O键，在TiC(100)表面的Ti顶位设立1个Cl_2分子的初始吸附位点A，在C原子顶位和空心位点设置2个O_2分子的初始吸附位点B和C，优化后的TiC(100)表面模型及Cl_2分子和O_2分子的初始吸附位置如图2所示.

对于所有的吸附结构，吸附能的计算如下：

$$\Delta E_{ads} = E_{system} - \left(E_{TiC} + mE_{Cl_2} + nE_{O_2}\right) \quad (1)$$

式中：ΔE_{ads}，E_{system}，E_{TiC}，E_{Cl_2}和E_{O_2}(eV)分别为吸附前后体系的能量差、吸附分子吸附后模型总能量、吸附前所用TiC模型、Cl_2分子和O_2分子的能量；m，n分别表示吸附Cl_2分子和O_2分子的数量，文中m，n值均取为1. 若ΔE_{ads}为负值，表示该吸附是放热过程，反之则为吸热过程，且负值的绝对值数值越大，体系放出的能量越多，体系结构越稳定.

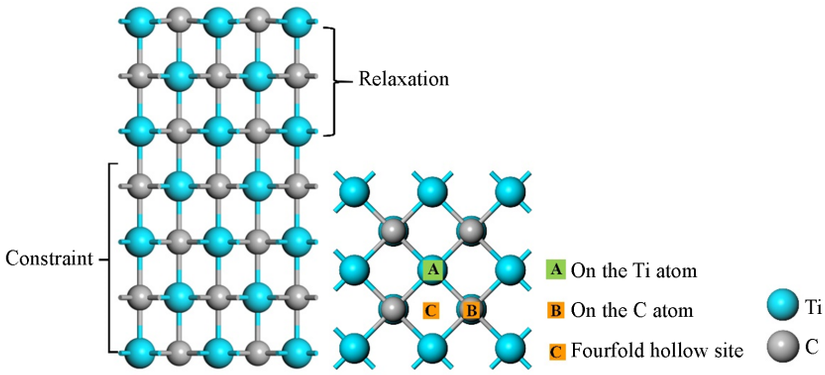


Fig. 2　Side view(left) and top view(right) of optimized TiC(100) clean surface

2　结果与讨论

2.1　Cl_2分子和O_2分子在TiC(100)表面的共吸附

图3为TiC(100)清洁表面吸附1个Cl_2分子和1个O_2分子的6种典型共吸附结构(I~VI). 表1列出了TiC(100)清洁表面和表面吸附Cl_2和O_2分子后原子之间的键长和布居数. 键布居数反映了两个成键原子间的电子交迭程度, 布居数的正值和负值分别代表成键和反键状态, 布居数的正值越大, 共价键作用越强, 相反, 共价键越弱, 离子键越强[40]. 原子之间距离大于0.30 nm时的布居数未显示, 表示两个原子未成键, 可见, 在TiC(100)清洁表面吸附的两个Cl原子及O原子(吸附结构III除外)均未成键.

结合图3和表1可得, 当Cl_2分子作用在TiC(100)表面时, 6种结构Cl_2分子的化学键均断裂形成Cl原子, 再与TiC(100)表面的Ti原子或C原子形成Ti—Cl键、C—Cl键或进入真空层. 而对作用于TiC(100)表面的O_2分子, 竖直放置于表面的O_2分子(吸附结构III)仍以分子态吸附于TiC(100)表面, 仅O═O键被活化, 键长增加了0.02 nm, 此时的吸附能为−2.02 eV, 平行放置于表面的O_2分子均断裂化学键形成氧原子, 再与表面的Ti原子和C原子成键, 它们的吸附能分别为−6.23, −4.52, −8.72, −6.34和−4.67 eV, 与Yu[41]计算的O_2分子在硅烯表面发生解离化学吸附的吸附能(−5.384 eV)相当. 本研究中Cl_2和O_2在TiC(100)表面发生了解离吸附, 也表明O_2分子以水平方式接近TiC(100)表面时, O═O键更易断开, 反应活性更强. 此外, 吸附原子与表面原子之间或吸附原子与吸附原子之间存在微弱的范德华力相互作用, 如图3中粉色虚线所示, 表明这些原子之间存在物理吸附. 对比之前报道的数据, TiC(100)表面吸附2个Cl_2分子的吸附能在−3.62~−1.59 eV之间[26], O_2分子在TiC(100)表面的吸附能为−0.79 eV[23], 说明在TiC(100)表面的Cl_2和O_2共吸附结构更加稳定.

由图3(A)可见, 结构I中Cl_2分子发生解离后, Cl1原子与表面相邻两个Ti原子形成两个键长分别为0.255和0.256 nm的Ti—Cl键, Cl2原子与表面一个C原子形成键长为0.183 nm的C—Cl键. O_2分子解离形成两个氧原子, 并与表面的同一个C原子形成两个键长均为0.136 nm的C═O键. 由图3(B)可见, 结构II中的两个Cl原子均与邻近的一个Ti原子和一个C原子成键. 解离后的O1原子则与两个Ti原子和一个C原子成键, O2原子和表面一个相邻的Ti原子成键. 由图3(C)可见, 结构III中Cl_2分子解离后的Cl1原子的成键方式与结构I相同, 只是键长不同, Cl2原子与表面的两个Ti原子和一个C原子成键, 且C2—Cl2键长为0.182 nm. O_2分子仍以分子态吸附于TiC(100)表面, 下部O原子与C原子相连. 由图3(D)可见, 结构IV中的O2原子和C1原子发生置换, O1原子与置换出来的C1原子形成键长为0.116 nm的C≡O键, C原子末端与Ti原子相连, O2原子则填补C1原子空位与周围邻近的4个Ti原子成键. 由图3(E)可见, 结构V中Cl2原子的成键形式与结构III相同, 且形成的C2—Cl2键长为0.186 nm, Cl1原子则游离于真空层中. 解离出的两个O原子均与表面一个C原子和表面两个相邻的Ti原子成键. 与前5种结构成键规律均不同的是, 结构VI中解离出的Cl和O原子中, O2原子与表面的一个Ti原子成键, 而Cl1原子又与O2原子成键, 最终形成一个Ti—O—Cl结构, O1原子则和表面两个相邻的Ti原子成键, Cl1原子和一个临近的C原子成键[图3(F)]. 此外, 表面上与吸附原子成键的原子的位置

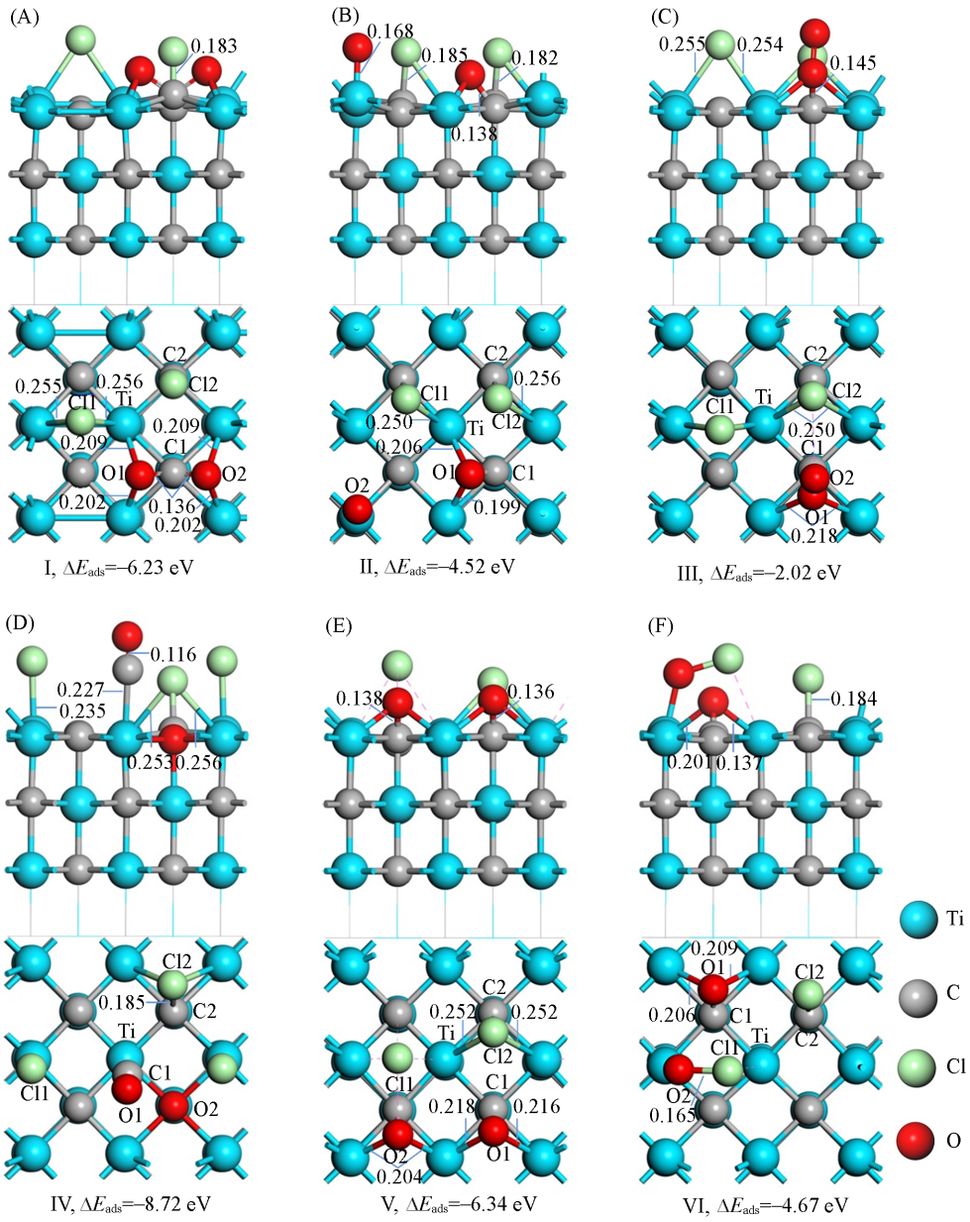


Fig. 3 Adsorption structure of Cl_2 and O_2 molecules on TiC(100) clean surface

(A)—(F) Represent adsorption structures I—VI, respectively. The upper part of each small image is a side view, and the lower part is a top view. The dotted pink line represents the role of van der Waals force. For clarity, the chlorine atoms in the Cl_2 molecule are denoted as Cl1 and Cl2, the oxygen atoms in O_2 are denoted as O1 and O2, the carbon atoms bonded to O are denoted as C1, and the carbon atoms bonded to Cl are denoted as C2. Bond lengths are in nm.

Table 1 Bond population(p) and bond length(d) of Cl_2 and O_2 molecule coadsorbed on TiC(100) clean surface*

Structure	C1—Ti		C1—O1		Ti—O1		Cl1—Ti		Cl2—C2		O1—O2		Cl1—Cl2	
	p	d/nm	p	d/nm	p	d/nm	p	d/nm	p	d/nm	p	d/nm	p	d/nm
TiC(100) clean surface	0.42	0.217	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I	0.01	0.231	0.65	0.136	0.13	0.209	0.37	0.256	0.30	0.183	−0.16	0.221	—	0.332
II	0.04	0.214	0.63	0.138	0.12	0.206	0.13	0.250	0.33	0.182	−0.03	0.284	—	0.302
III	0.33	0.223	0.48	0.145	—	0.309	0.08	0.250	0.33	0.182	0.25	0.143	—	0.328
IV	0.27	0.227	1.31	0.116	0.27	0.218	—	0.400	0.31	0.185	—	0.368	—	0.320
V	0.35	0.226	0.66	0.136	—	0.304	0.10	0.252	0.28	0.186	—	0.307	—	0.322
VI	0.36	0.223	0.65	0.137	—	0.311	—	0.362	0.33	0.184	−0.02	0.294	—	0.362

* Distance cutoff for bond populations: 0. 30 nm.

与清洁表面相比均向真空层方向发生了一定程度的移动. 这些现象表明Cl_2和O_2分子在吸附时会发生断键, 解离后的Cl和O原子与表面的Ti和C原子均可以成键, 进而不断破坏TiC(100)表面的Ti—C键. 比较图3中6种吸附结构的吸附能发现, Cl原子与表面Ti原子成键的结构比与C原子成键的结构更稳定, 同时表面上的C—O键越多, 体系的吸附能越低, 稳定性越高. 以稳定性较高的吸附结构I, IV和V做进一步的性质分析.

2.2 差分电荷密度分析

原子或分子在金属或金属碳化物体系表面的吸附和扩散必然伴随着电荷的转移. 图4为1个Cl_2分子和1个O_2分子在TiC(100)清洁表面吸附后的差分电荷密度图, 其中, 图4(A), (B)和(C)分别对应于图3中的吸附结构I, IV和V. 以结构I为例进行分析, 由图4(A)可见, Cl1原子在靠近Ti原子一侧存在的部分蓝色区域是电荷聚集区, Cl1原子的p_x和p_y轨道区域均呈现蓝色且p_y轨道聚集的电子少于p_x轨道, Ti原子在远离Cl1原子一侧存在的少量黄色区域是电荷损失区, Ti原子的p_x轨道区域呈现少量黄色, 表明存在部分电子由Ti原子的p_x轨道向Cl1原子的p_x和p_y轨道转移. 而Cl2原子与C2原子成键, Cl2原子的p_x和p_y轨道区域均呈现蓝色, 表示获得电子, p_z轨道区域呈现黄色表示电子的损失, 且蓝色区域面积小于黄色区域, 表明Cl2原子失去电子, 而C2原子周围的p_x和p_y轨道蓝色区域面积小于p_z轨道黄色区域, 表明C2原子也失去电子. 同时, O1和O2原子的p_x, p_y和p_z轨道均被蓝色区域包围, 与之相连的C1原子p轨道也被大量黄色区域包围, 表明大量电子从C1原子向O1和O2原子转移.

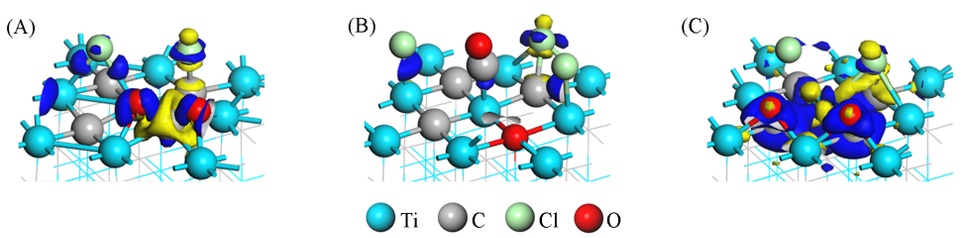


Fig. 4 Differential charge density of adsorption sturctures I(A), IV(B) and V(C) of Cl_2 and O_2 molecules coadsorb on TiC(100) clean surface

The blue area and yellow area represent the charge accumulation and loss, respectively. The value of the isosurface is 0.008 nm.

2.3 Mulliken电荷分析

为了阐明Cl_2分子和O_2分子在TiC(100)表面的电荷转移数量, 计算了1个Cl_2分子和1个O_2分子在TiC(100)清洁表面吸附的Mulliken电荷分析(表2). 可见, 在TiC(100)清洁表面的Ti原子与C原子成键时, 处于激发态的电子发生跃迁, Ti4s轨道上的电子跃迁到3d和4p轨道, C2s轨道上的电子跃迁到2p轨道, 同时Ti原子向C原子转移了0.75 e.

Table 2 Mulliken charge analysis of Cl_2 and O_2 molecules coadsorb on TiC(100) clean surface

Structure	Charge(Ti)/e					Charge(C1)/e				Charge(C2)/e			
	3s(4s)	3p(4p)	3d	q	Δq	2s	2p	q	Δq	2s	2p	q	Δq
TiC(100) clean surface	2.00(0.28)	6.00(0.40)	2.57	11.25	0.75	1.56	3.19	4.75	−0.75	1.56	3.19	4.75	−0.75
I	2.00(0.21)	6.00(0.42)	2.55	11.18	0.82	1.26	2.93	4.19	−0.19	1.52	3.22	4.74	−0.74
IV	2.00(0.22)	6.00(0.47)	2.54	11.23	0.77	1.46	2.23	3.69	0.31	1.54	3.20	4.74	−0.74
V	2.00(0.23)	6.00(0.44)	2.58	11.25	0.75	1.41	3.08	4.49	−0.49	1.52	3.21	4.73	−0.73

* q is the total charge, Δq represents an electron gain or loss (positive value represents electron loss and negative value represents an electron gain).

在吸附Cl_2和O_2分子后, 表面的Ti原子依然失去电子, C原子得到电子, 但数量有所改变. 吸附结构I和V的Ti原子均与解离后的Cl原子成键, Ti原子转移电子给C原子的同时, 转移部分电子给与之成键的Cl原子. 其中, 结构V中Ti原子转移少量电子给Cl2原子, 总计失去0.75 e; 结构I中的Ti原子还需转移电子给与之成键的O1原子, 故失去更多电子, 为0.82 e; 结构IV的Ti原子则直接转移电子给

C原子和与之成键的O原子，失去0.77 e.

表3列出了Cl原子和O原子在TiC(100)清洁表面吸附前后的Mulliken电荷分析．可见，3种结构的Cl原子分为得到电子和失去电子两种情况，吸附结构I，IV和V的Cl1原子仅与Ti原子成键，均从Ti原子处得到电子，Cl2原子均与C原子成键，Cl原子和C原子贡献出少量电子形成C—Cl共价键，因此，均失去少量电子．在吸附过程中，3种结构的Ti原子均为电子的贡献者，转移电子给与之成键的C，O和Cl原子，C原子在接受Ti原子贡献电子的同时转移电子给与之成键的O原子和Cl原子，Cl原子既接收到Ti原子转移的电子又贡献电子给O原子和与之共享电子的C原子，O原子在成键过程中均得到大量电子．具体转移的电荷数量如表3所示，这些电荷转移情况与差分电荷密度结果(图4)一致．比较I，IV和V 3种吸附结构的电荷转移情况发现，吸附表面的原子的电荷转移具有相同路径，只是电荷转移数量不同，即原子之间相互作用的强弱不同，进一步以吸附结构I为例进行态密度分析．

Table 3　Mulliken charge analysis of Cl_2 and O_2 molecules coadsorbed on TiC(100) clean surface

Structure	Charge(Cl1)/e				Charge(Cl2)/e				Charge(O1)/e				Charge(O2)/e			
	3*s*	3*p*	*q*	Δ*q*	3*s*	3*p*	*q*	Δ*q*	3*s*	3*p*	*q*	Δ*q*	2*s*	2*p*	*q*	Δ*q*
Cl	2	5	7	0	2	5	7	0	—	—		—	—	—		—
O	—	—	—	—	—	—	—	—	2	4	6	0	2	4	6	0
I	1.94	5.32	7.26	−0.26	1.94	4.98	6.92	0.08	1.85	4.5	6.35	−0.35	1.85	4.61	6.46	−0.46
IV	1.94	5.44	7.38	−0.38	1.94	4.99	6.93	0.07	1.83	4.45	6.28	−0.28	1.85	4.80	6.65	−0.65
V	1.95	5.38	7.33	−0.33	1.94	4.95	6.89	0.11	1.86	4.63	6.49	−0.49	1.86	4.59	6.45	−0.45

2.4　态密度分析

通过对体系的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)进行分析，可以更加具体地解释吸附原子与被吸附表面化学键合的本质[42]，在此选取−26~10 eV的TiC(100)清洁表面的态密度图进行分析[图5(A)~(C)]．可见，TiC(100)清洁表面的电子局域化程度很高，电子态主要集中于−11.96~−7.90 eV，−5.37~0.15 eV和0.25~2.16 eV这3个能量区间内，Ti—C键态密度在这3个区间内出现3个比较明显的峰[图5(A)]，分别在费米能级左侧−8.85 eV处，归属于由C2*s*轨道和Ti3*d*轨道存在共振峰形成的σ成键轨道，−1.64 eV处的峰值则主要归属于由Ti3*d*轨道和C2*p*轨道形成的π成键轨道，而右侧1.27 eV处的峰主要归属于由Ti3*d*轨道贡献形成的π^*反键轨道．

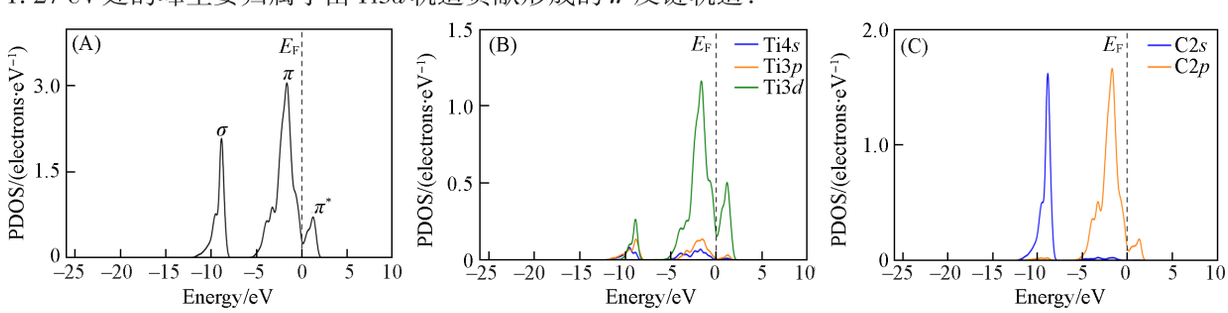


Fig. 5　Partial density of states(PDOSs) of Ti—C bond(A), Ti(B) and C(C) atoms of TiC(100) clean surface

The dotted line at energy=0 eV indicates the Fermi energy level.

Fang等[18]计算表明，TiC的成键性质是离子性、共价性和金属性的结合，其中，以Ti—C共价键为主．Cl_2和O_2分子在TiC(100)表面共吸附结构I的态密度如图6(A)~(E)所示．通过对比图5和图6可见，在Cl_2和O_2分子吸附后，与TiC(100)清洁表面相比，吸附结构I的费米能级左侧Ti—C键的态密度峰值减小，表明成键轨道上电子占据数变少，而在费米能级右侧Ti—C键的态密度峰值增大，表明反键轨道上电子占据数增多，Ti原子与C原子之间的成键作用减弱，其余5种结构的Ti—C键成键情况与之相同，只是键态密度的峰值不同，即Ti原子与C原子之间的成键作用减弱程度不同．结合表1可得，吸附结构I的Ti—C键的键长变长，布居数变小，剩余几种吸附结构Ti—C键的键长变长，布居数变小，也可证明吸附Cl_2和O_2分子削弱了表层C原子与Ti原子之间的共价键作用．同时，对比之前报道的数据，TiC(100)表面吸附2个Cl_2分子后Ti—C键长在0.218~0.223 nm之间[26]，而表面在有O_2分子的协同作用

下，Ti—C键长在0.223~0.231 nm之间，表明在有O_2的作用下，可以进一步降低表面Ti—C键的稳定性.

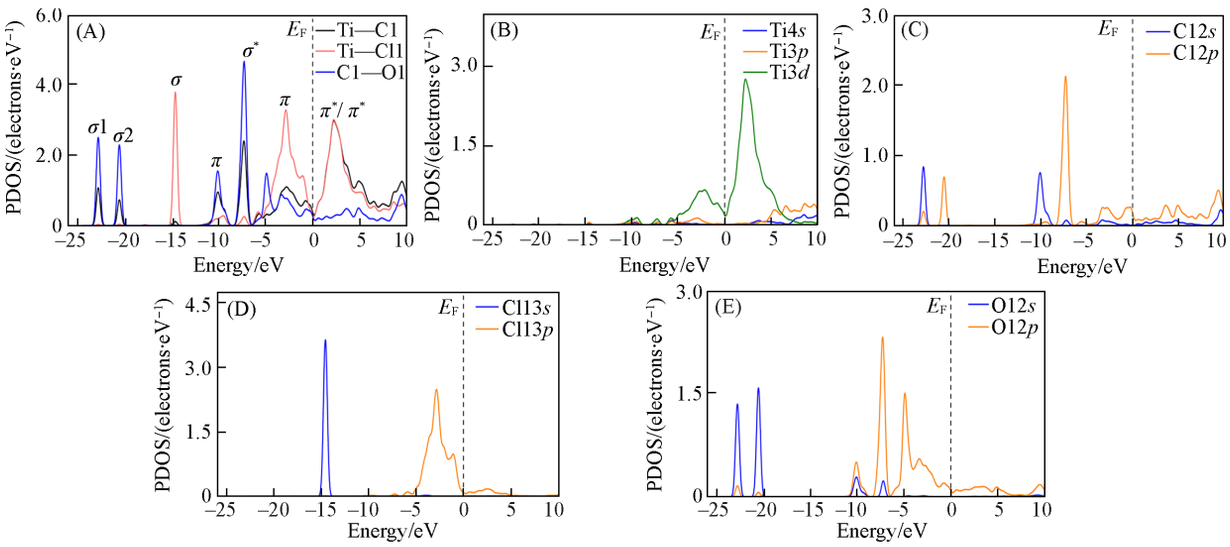


Fig. 6 PDOSs of co-adsorption structure I of Cl_2 and O_2 molecules on TiC(100) surface

The dashed line at energy=0 eV indicates the Fermi level. (A)—(E) represent the state density diagram of Ti—C, Ti—Cl and C—O bonds, Ti, C, Cl, O atoms, respectively.

Cl_2分子在共吸附过程中，解离后的Cl原子与TiC(100)清洁表面的Ti原子发生相互作用. 由图6可见，吸附结构I的Ti—Cl1键态密度出现3个比较明显的峰，在费米能级左侧−14.56 eV处的态密度主要归属于由Ti3*p*轨道和Cl3*s*轨道形成σ成键轨道，−2.82 eV处的态密度则主要归属于由Ti3*d*轨道和Cl3*p*轨道形成的π成键轨道，而右侧2.20 eV处的态密度主要归属于由Ti3*d*轨道形成的π^*反键轨道，其它几个吸附结构中，Cl原子只与Ti原子成键时，Ti—Cl键态密度所形成共振峰的位置与结构I的相近，键布居数也相近；若Cl原子与Ti和C原子同时成键，则Ti—Cl键上占据的电子数更少，Ti—Cl键态密度的峰值比结构I的Ti—Cl1键更低. 这些现象表明TiC(100)清洁表面Ti原子与Cl原子存在较强的相互作用，且本质为Ti3*d*与Cl3*s*和Cl3*p*轨道发生重叠杂化作用.

同时，O_2分子在共吸附过程中，解离后的O原子也与TiC(100)清洁表面的C原子存在十分强烈的相互作用. 各吸附结构的C—O键态密度电子聚集区间基本相同，并在费米能级左侧约−22.0 eV处的态密度由O2*s*轨道和C2*p*轨道形成的σ成键轨道，在−10.0 eV处的态密度归属于由O2*p*轨道和C2*s*轨道形成的σ^*成键轨道，在−7.0 eV处的态密度归属于由O2*p*轨道和C2*p*轨道形成的π成键轨道. 吸附结构I~III，V和VI的C—O键的态密度峰值也基本相同，结合表1中C—O键的布居数据可得，这5种吸附结构C—O键长均在0.140 nm左右，布居数均在0.60左右. 而吸附结构IV的C1—O1键的成键轨道和反键轨道的态密度峰值相比于其它5种结构均明显上升，表明C和O原子的相互作用更强，对应于布居数据可知C1—O1的键长更短，这是由于结构IV表面的O原子和一个C原子置换，与另一个C原子形成键长为0.116 nm的C≡O键，这与CO分子的理论键长相近[43].

3 结　　论

采用密度泛函理论的第一性原理从头计算方法，对Cl_2和O_2在TiC(100)表面吸附反应的本质进行了研究，结果表明，Cl_2和O_2分子在TiC(100)表面解离形成的Cl原子和O原子与表面的Ti原子和C原子均成键，从而削弱表面Ti—C键的强度. TiC(100)表面在吸附Cl_2和O_2分子后，表面Ti原子贡献的电荷数增加，而C原子接收的电荷数减少. 在所形成Ti—Cl键的体系结构，Ti原子均提供电子，Cl原子均接受电子；对于C—O键的体系结构，C原子均提供电子，O原子均接受电子；对于C—Cl键的体系结构，C和Cl原子共同贡献电子形成共价键. TiC(100)表面在吸附Cl_2和O_2分子后，Ti—C成键轨道上电子占据数变少，反键轨道上电子占据数增多，且Ti—C键长增加，键布居数减少，Ti与C原子间的相互作用力

减弱. 同时, Ti—Cl和C—O键的态密度均形成共振峰且能量较高, Cl和O原子与表面相互作用强烈.

参 考 文 献

[1] Zhu F. X., Ma S. G., Ma Z. S., Qi L. H., Peng W. X., Li K. H., Qiu K. H., *J. Mater. Res. Technol.*, **2023**, *23*, 2703—2718
[2] Shi J. J., Qiu Y. C., Yu B., Xie X. K., Dong J. J., Hou C. L., Li J. Z., Liu C. S., *JOM*, **2022**, *74*(2), 654—667
[3] Lu P., *Iron Steel Vanadium Titanium*, **2013**, *34*(3), 33—38(陆平. 钢铁钒钛, **2013**, *34*(3), 33—38)
[4] Li L., *Light Metals*, **2021**, (10), 42—48(李亮. 轻金属, **2021**, (10), 42—48)
[5] Zhang Y., Wang H. B., Liu X., *J. New Industrialization*, **2018**, *8*(8), 124—127(张月, 王海波, 刘湘. 新型工业化, **2018**, *8*(8), 124—127)
[6] Huang J. X., Yang Y. J., Lu P., Liu S. L., *Iron Steel Vanadium Titanium*, **2011**, *32*(4), 12—15, 50(黄家旭, 杨仰军, 陆平, 刘森林. 钢铁钒钛, **2011**, *32*(4), 12—15, 50)
[7] Huang J. X., Long F. H., Zhao Q. E., Liu Y. D., *Light Metals*, **2022**, (1), 51—55(黄家旭, 龙飞虎, 赵青娥, 刘亚东. 轻金属, **2022**, (1), 51—55)
[8] Peng Y., *Titanium Industry Progress*, **2005**, *22*(6), 45—49(彭毅. 钛工业进展, **2005**, *22*(6), 45—49)
[9] Liu X. H., *Study on High-temperature Carbonization and Low-temperature Chlorination on Modified Titanium Bearing Blast Furnace Slag*, Northeastern University, Shenyang, **2009**(刘晓华. 改性含钛高炉渣高温碳化低温氯化的研究, 沈阳: 东北大学, **2009**)
[10] Yue D., Wen L. Y., Chen R., Wang J. X., Yang Y. J., *Iron Steel Vanadium Titanium*, **2023**, *44*(5), 1—8(岳东, 温良英, 陈荣, 王建鑫, 杨仰军. 钢铁钒钛, **2023**, *44*(5), 1—8)
[11] Wen L. Y., Qin J., Zhao Y., Shi S. Y., Yang F., Zhang S. F., Yang Z. Q., *JOM*, **2020**, *72*(10), 3483—3490
[12] Zhao Y., Chen R., Yue D., Wen L. Y., Zhang S. F., Yang Z. Q., *New. J. Chem.*, **2023**, *47*(5), 2264—2272
[13] Pavlova T. V., Andryushechkin B. V., Zhidomirov G. M., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*(5), 2829—2836
[14] Ilyasov V. V., Pham K. D., Ershov I. V., Nguyen C. V., Hieu N. N., *Comp. Mater. Sci.*, **2016**, *124*, 344—352
[15] Fang L. H., *First-principles Study on TiC Bulk and Surfaces Properties and Al/TiC Interfaces Properties*, Shandong University, Jinan, **2011**(房立红. TiC体性质、表面性质以及Al/TiC界面性质的第一原理研究, 济南: 山东大学, **2011**)
[16] Zaima S., Shibata Y., Adachi H., Oshima C., Otani S., Aono M., Ishizawa Y., *Surf. Sci.*, **1985**, *157*(2), 380—392
[17] Pinto H. M., Coutinho J., Ramos M. M. D., Vaz F., Marques L., *Mater. Sci. Eng. B*, **2009**, *165*(3), 194—197
[18] Fang L. H., Wang L., Gong J. H., Dai H. S., Miao D. Z., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2010**, *20*(5), 857—862
[19] Wang L., Fang L. H., Gong J. H., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2012**, *22*(1), 170—174
[20] Asara G. G., Feria L., Florez E., Ricart J. M., Liu P., Rodriguez J. A., Illas F., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*(45), 22495—22504
[21] Wang S. Y., Zhang X. L., Zhang Y. X., Mao J. J., Yang Z. X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*(39), 27116—27122
[22] Vines F., Sousa C., Illas F., Liu P., Rodriguez J. A., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*(45), 16982—16989
[23] Xia Y. B., Wang Y., Guo X. T., Yang X. W., Yang Z. X., *J. Atom. Molec. Phys.*, **2023**, *40*(2), 37—42(夏雅兵, 王雁, 郭笑天, 杨新伟, 杨宗献. 原子与分子物理学报, **2023**, *40*(2), 37—42)
[24] Ruberto C., Lundqvist I. B., *Phys. Rev. B*, **2007**, *75*(23), 235438
[25] Ilyasov V. V., Pham K. D., Holodova O. M., Ershov I. V., *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, *351*(Oct.1), 433—444
[26] Yue D., Wen L. Y., Chen R., Wang J. X., Yang Z. Q., *Surf. Sci.*, **2024**, *739*, 122384
[27] Zhong H., Wen L. Y., Zou C., Zhang S. F., Bai C. G., *Metall. Mater. Trans. B*, **2015**, *46*(5), 2288—2295
[28] Wang Z. M., Li Y. Q., Dou Y. P., Li K. J., Yu W. H., Sheng P. C., *Molecules*, **2023**, *28*(16), 5971
[29] Wang Y., Yang Z. X., *J. Chem. Phys.*, **2018**, *149*(5), 054705
[30] Victor V. I., Khang D. P., Igor V. E., Nguyen N. H., Chuong V. N., *J. Electron Spectrosc.*, **2018**, *222*, 142—148
[31] Delley B., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*(1), 508—517
[32] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*(18), 3865—3868
[33] Ramalho J. P. P., Gomes J. B. R., Illas F., *RSC Adv.*, **2013**, *3*(32), 13085—13100
[34] Grimme S., *J. Comput. Chem.*, **2006**, *27*(15), 1787—1799
[35] Yang Y., Lu H., Yu C., Chen J. M., *J. Alloy. Compd.*, **2009**, *485*(1/2), 542—547
[36] Chen K. Y., Zhao L. R., *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, *68*(9), 1805—1811
[37] Liu Y. Z., Jiang Y. H., Zhou R., Feng J., *J. Alloy. Compd.*, **2014**, *582*, 500—504
[38] Nakamura K., Yashima M., *Mater. Sci. Eng. B*, **2008**, *148*(1—3), 69—72
[39] Dunand A., Flack H. D., Yvon K., *Phys. Rev. B*, **1985**, *31*(4), 2299—2315
[40] Segall M. D., Shah R., Pickard C. J., Payne M. C., *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*(23), 16317—16320
[41] Yu Y. X., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*(1), 205—213
[42] Pang X. Z., Yang J. B., Pang M. J., He J. X., Yang W. C., Qin H. Q., Zhan Y. Z., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *470*, 1064—1070
[43] Demaison J., Császár A. G., *J. Mol. Struct.*, **2012**, *1023*, 7—14

(Ed.: Y, K, S)