

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2019.08.006

# CO 和 Cl<sub>2</sub> 在 TiO<sub>2</sub>(110) 表面的吸附行为

石胜云<sup>1a,1b</sup>, 温良英<sup>1a,1b</sup>, 曹 娇<sup>1a,1b</sup>, 杨 帆<sup>1a,1b</sup>, 徐 建<sup>1a,1b</sup>,  
张生富<sup>1a,1b</sup>, 杨仲卿<sup>1c</sup>, 韩东升<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 a. 材料科学与工程学院; b. 钒钛冶金及新材料重庆市重点实验室;  
c. 动力工程学院, 重庆 400044; 2. 山东省化工研究院, 济南 250014)

**摘要:**采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法研究了 CO 和 Cl<sub>2</sub> 分子在 TiO<sub>2</sub>(110) 面上的吸附反应,通过计算体系的吸附结构、吸附能、电荷密度和态密度等性质,揭示了 CO 和 Cl<sub>2</sub> 共同吸附在 TiO<sub>2</sub>(110) 表面的行为机制。CO 和 Cl<sub>2</sub> 在 TiO<sub>2</sub>(110) 面上的吸附存在相互促进的关系,共同吸附时其平均吸附能为 -1.367 4 eV, Cl<sub>2</sub> 能够被表面 Ti 原子捕获,表面 Ti(5c) 原子发生 sd<sup>3</sup> 轨道杂化,吸附发生时表面形成 CO→TiO<sub>2</sub>(110)→Cl 流向的瞬时电子流,态密度的分布显示 TiO<sub>2</sub>(110) 表面的 Ti-O 键强度被削弱,说明 CO 的存在对 TiO<sub>2</sub> 的氯化有促进作用,同时表面 O 原子被激活,其随着 CO 从表面解离形成 CO<sub>2</sub> 分子平均释放 1.418 6 eV 的能量,使得 TiO<sub>2</sub>(110) 结构被破坏,同时也为下一个 Cl<sub>2</sub> 分子提供了良好的吸附位。

**关键词:** 二氧化钛; 吸附行为; 密度泛函理论; 吸附结构; 态密度分布

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2019)08-050-09

## Adsorption of both CO and Cl<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>(110) surface

SHI Shengyun<sup>1a,1b</sup>, WEN Liangying<sup>1a,1b</sup>, CAO Jiao<sup>1a,1b</sup>, YANG Fan<sup>1a,1b</sup>, XU Jian<sup>1a</sup>,  
ZHANG Shengfu<sup>1a,1b</sup>, YANG Zhongqing<sup>1c</sup>, HAN Dongsheng<sup>2</sup>

(1a. School of Materials Science and Engineering; 1b. Chongqing Key Laboratory of Vanadium-Titanium Metallurgy and Advanced Materials; 1c. School of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China; 2. Chemical Technology Academy of Shandong Province, Jinan 250014, P. R. China)

**Abstract:** The first principle calculation based on density functional theory(DFT) is used in this paper to investigate the adsorption behavior of CO and Cl<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>(110) surface. The behavioral mechanism of the co-adsorption of CO and Cl<sub>2</sub> on the TiO<sub>2</sub>(110) surface is revealed by the calculation of the adsorption structure, adsorption energy, charge density and density of states (DOS) of the system. The adsorption of both CO and Cl<sub>2</sub> on the TiO<sub>2</sub>(110) surface was mutually reinforcing, and the average adsorption energy was -1.367 4 eV, and Cl<sub>2</sub> could be captured by the surface Ti atom, the sd<sup>3</sup> orbital hybridization happening on the surface Ti(5c) atom. When the adsorption reaction occurred, a transient electron flow CO→TiO<sub>2</sub>(110)

收稿日期: 2019-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674052, 91634106); 重庆市基础研究与前沿技术研究计划项目(cstc2018jcyjAX0003)。

Supported by the National Science Foundation of China(51674052 and 91634106) and the Chongqing Research Program of Basic Research and Frontier Technology(cstc2018jcyjAX0003).

作者简介: 石胜云(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事钛氧化物加碳氯化相关研究, (E-mail) 781367817@qq.com。

通讯作者: 温良英, 女, 教授, 博士生导师, 主要从事流态化处理粉矿、钛氧化物加碳氯化等多相界面反应相关研究, (E-mail) cqwen@cqu.edu.cn。

→Cl was formed on the surface. The DOS showed that the strength of Ti-O bond on (110) surface was weakened, indicating that the presence of CO has a promoting effect on the chlorination of TiO<sub>2</sub>. Meanwhile, the surface O atoms was activated and the average energy of 1.418 6 eV was released as the dissociation of this O atom with CO from the surface to form CO<sub>2</sub> molecules, which destroyed the structure of TiO<sub>2</sub>(110) and provided a good adsorption site for the next Cl<sub>2</sub> molecules.

**Keywords:** rutile TiO<sub>2</sub>; adsorption behavior; density functional theory; adsorption structure; density of states

二氧化钛加碳沸腾氯化制备四氯化钛技术被视为最具前景的方法,受到国内外广泛关注并开展了加碳促进 TiO<sub>2</sub> 氯化反应进程的研究<sup>[1-6]</sup>。有研究发现,加碳氯化体系中存在大量的 CO<sup>[7]</sup>,其在氯化过程中所起的作用不可忽视。Gamboa 等<sup>[8]</sup>曾提出 CO 可能是促进 TiO<sub>2</sub> 氯化的因素之一,Dunn<sup>[9]</sup>通过实验研究发现 CO 对 TiO<sub>2</sub> 氯化的促进作用不如碳高效。然而,通过传统的热力学计算和动力学实验的分析和推测<sup>[6,8-10]</sup>,并未揭示钛氧化物加碳催化氯化反应的本征过程。近年来,基于密度泛函理论的第一性原理在揭示物质化学性质、相互作用、化学反应本质等方面有着很好的应用<sup>[11-18]</sup>,其中 Perron 等<sup>[13]</sup>利用密度泛函理论计算了不同晶型的二氧化钛,对比得出金红石型 TiO<sub>2</sub> 是最稳定的晶相,此外还对比了金红石型 TiO<sub>2</sub> 不同表面的稳定性,得出 TiO<sub>2</sub>(110)面是最稳定的表面。Vogtenhuber 等<sup>[15]</sup>探究了 Cl 原子在有 O 缺陷存在的 TiO<sub>2</sub>(110)面的吸附反应,并通过吸附能的计算得出 Cl 原子最稳定的吸附位为桥氧空位,对于完整的 TiO<sub>2</sub>(110)面,Cl 原子更倾向于吸附到 5 配位 Ti 原子上。Inderwildi 等<sup>[18]</sup>研究了 Cl 在 TiO<sub>2</sub>(110)面上的吸附、扩散以及解离等行为,得出 5 配位 Ti 对 Cl<sub>2</sub> 分子的捕获率较低。Sorescu<sup>[19]</sup>和 Yang<sup>[20]</sup>等探究了 CO 在 TiO<sub>2</sub>(110)表面上的吸附,认为 5 配位 Ti 原子上 Ti-CO 吸附结构更为稳定,且以物理吸附为主。对 TiO<sub>2</sub>(110)表面上发生的各种单独吸附行为已有很多报道,但很少有研究涉及 CO 和 Cl<sub>2</sub> 同时作用于 TiO<sub>2</sub>(110)表面的吸附行为或 CO 促进氯化反应机制。

在本研究中拟基于密度泛函理论,利用 CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)软件包构造金红石 TiO<sub>2</sub>(110)表面,并对 CO 和 Cl<sub>2</sub> 作用于该表面时所发生的吸附反应进行计算分析,揭示 CO 和 Cl<sub>2</sub> 同时作用于 TiO<sub>2</sub>(110)表面的吸附行为,为进一步探究钛氧化物的加碳氯化催化反应机理过程奠定基础。

## 1 计算方法和模型

本研究中所有的计算均采用基于赝势平面波基组的 DFT 方法来完成<sup>[21]</sup>。计算过程中所有原子均选用超软赝势(ultrasoft pseudopotentials)<sup>[22]</sup>来模拟自由电子体系中的电子势,所采用的交换关联泛函为 GGA-PBE 型交换关联泛函<sup>[23]</sup>。计算中所有模型的单个原子能量、最大力、最大应变以及最大位移的收敛精度分别设置为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV、0.3 eV/nm、0.05 GPa 以及 0.1 pm,计算体系的截断能设置为 400 eV,布里渊区的波基组的选取采用 Monkhorst-Pack (MP)方法, TiO<sub>2</sub>(110)超胞的 K 点设置为  $2 \times 1 \times 1$ 。体系截断能以及 K 点的设置均由收敛性测试最终确定。

金红石型 TiO<sub>2</sub> 晶胞属于 P4<sub>2</sub>/mnm (No. 136)空间群,晶格常数分别为  $a=b=0.458 7$  nm, $c=0.295 4$  nm, $u=0.305$ , $c/a=0.644$ <sup>[24]</sup>。一个 Ti 原子分别与 6 个 O 原子键合形成一个微变形八面体,Ti 原子位于八面体中心,6 个 O 原子分别位于八面体的 6 个顶角处<sup>[25]</sup>,如图 1 所示。TiO<sub>2</sub>(110)面是金红石最稳定的一个面<sup>[13,26]</sup>,主要由 2 种类型的 Ti 原子(6 配位的 Ti(6c)和 5 配位的 Ti(5c))以及 2 种类型的 O 原子(3 配位的 O(3c)和 2 配位的 O(2c))构成<sup>[13]</sup>,如图 2 所示。由于表面的弛豫作用,表层的 Ti(5c)原子和 O(2c)原子向下凹陷了一定距离,而 Ti(6c)和 O(3c)原子则向上移动了一定距离<sup>[17]</sup>。本研究中建立了  $2 \times 2 \times 1$ (包含有 24 个 Ti 原子和 48 个 O 原子)的 TiO<sub>2</sub>(110)超晶胞模型,晶胞厚度为 9 个原子层<sup>[27-28]</sup>,即 3 个 O-Ti-O 周期层,其中底部的 2 个 O-Ti-O 层完全固定、顶层的 O-Ti-O 层完全弛豫。为了避免相邻晶胞之间的相互作用,设置了厚度为 2 nm 的真空层<sup>[29]</sup>。

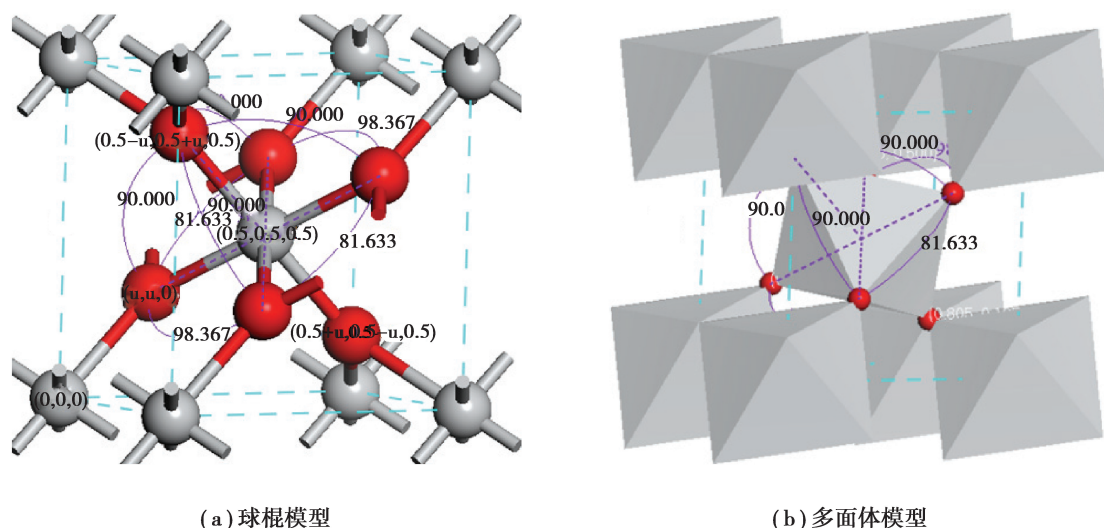


图 1 金红石型  $\text{TiO}_2$  的晶体结构。图中红色球为 O 原子,灰色球为 Ti 原子

Fig. 1 Crystal structure of rutile  $\text{TiO}_2$ , in which the grey and red balls represent the Ti and O atoms respectively

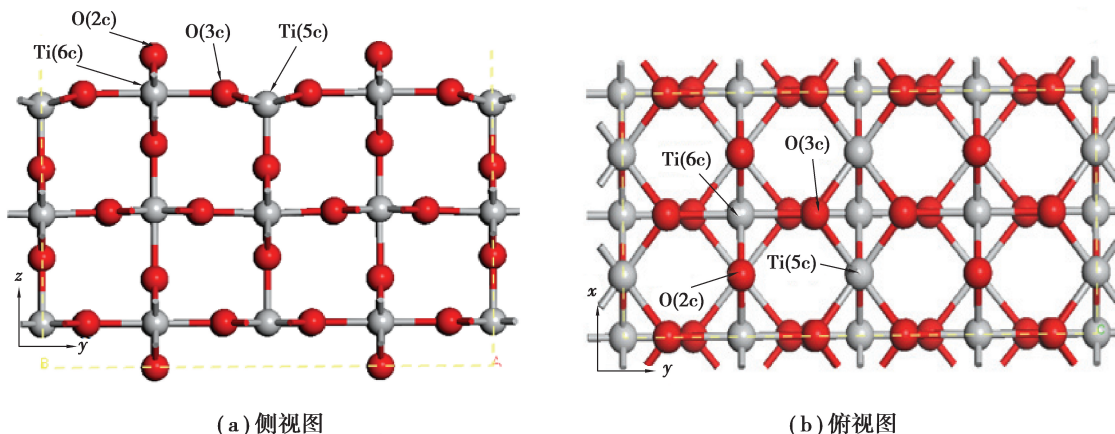


图 2 优化后的金红石型  $\text{TiO}_2$  (110) 面

Fig. 2 The optimized  $\text{TiO}_2$  (110) surface

用吸附能  $E_a$  表示吸附体系的稳定性,并将其定义为<sup>[30]</sup>:

$$E_a = E_{\text{system}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{Cl}_2} + E_{\text{CO}}) \quad (1)$$

式中: $E_a$ 、 $E_{\text{system}}$ 、 $E_{\text{surface}}$ 、 $E_{\text{Cl}_2}$ 、 $E_{\text{CO}}$ 分别表示体系的吸附能、吸附体系的总能、自由面的总能、纯  $\text{Cl}_2$  分子的总能以及  $\text{CO}$  分子的总能; $E_a$  越低,体系越稳定。

用差分电荷密度表示吸附成键时的电荷密度变化情况如下<sup>[31]</sup>:

$$\Delta\rho = \rho_{(\text{Cl}_2+\text{CO})@\text{TiO}_2(110)} - (\rho_{\text{Cl}_2} + \rho_{\text{CO}} + \rho_{\text{TiO}_2(110)}) \quad (2)$$

式中: $\rho_{(\text{Cl}_2+\text{CO})@\text{TiO}_2(110)}$ 为  $\text{Cl}_2 + \text{CO} + \text{TiO}_2(110)$ 系统的总的电子密度; $\rho_{\text{Cl}_2}$ 、 $\rho_{\text{CO}}$ 和  $\rho_{\text{TiO}_2(110)}$ 分别为吸附物  $\text{Cl}_2$  和  $\text{CO}$  及基底未受扰动的电子密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CO}$ 和 $\text{Cl}_2$ 在 $\text{TiO}_2(110)$ 面上的吸附反应

图 3 为  $\text{CO}$  和  $\text{Cl}_2$  在  $\text{TiO}_2(110)$  面上的 6 种典型吸附结构,分别用 I、II、III、IV、V、VI 表示。 $\text{CO}$  无论是单独吸附还是与  $\text{Cl}_2$  共同作用,均能与表面  $\text{O}(2c)$  原子形成平均键长 0.119 5 nm 的  $\text{C}-\text{O}(2c)$  键并将其从表面夺走,形成  $\text{CO}_2$  分子,如图 3(a)(c)和(d)所示。当  $\text{CO}$  和  $\text{Cl}_2$  共同作用于  $\text{TiO}_2(110)$  表面时, $\text{CO}$  被 (110) 面

捕获并与 O(3c)原子形成键长 0.138 8 nm 的 C-O(3c)键,且该 O(3c)原子明显突出所在表面,O(3c)-Ti(6c)键发生断裂,如图 3(b)所示;而 CO 单独作用于 TiO<sub>2</sub>(110)表面时与 O(3c)原子无明显作用,如图 3(e);吸附过程中,Cl<sub>2</sub> 分子发生解离,2 个 Cl 原子距离平均延长至 0.302 0 nm,几乎无相互作用,生成的 Cl 原子分别与附近的 C 原子和 Ti(5c)原子形成键长为 0.119 3 nm 的 C-Cl 键(图 3(b)) and 平均 0.224 6 nm 的 Ti-Cl 键(图 3(a)(b)和(c)),新成键的 Ti(5c)原子在 Cl 原子的作用下突出所在表面,甚至与内部的 1 个 3 配位 O 原子发生了断键(图 3c),而 Cl<sub>2</sub> 单独作用 TiO<sub>2</sub>(110)表面时与 Ti(5c)原子无明显作用,如图 3(f)所示。结合各体系的吸附能发现,共同作用吸附体系的吸附能总体低于单独作用体系,说明 CO 和 Cl<sub>2</sub> 共同作用于 TiO<sub>2</sub>(110)面时体系更稳定。比较图 3(a)(b)和(c)体系的吸附能发现:存在游离 Cl 原子的体系较不稳定;游离 Cl 原子结合表面 Ti(5c)原子的体系比结合 C 原子的体系更稳定。由此可见,体系(b)和(c)还有着进一步稳定的可能,而各体系的成键与断键反应似乎还预示着 TiO<sub>2</sub>(110)结构在 CO 和 Cl<sub>2</sub> 的共同作用下有可能被瓦解。

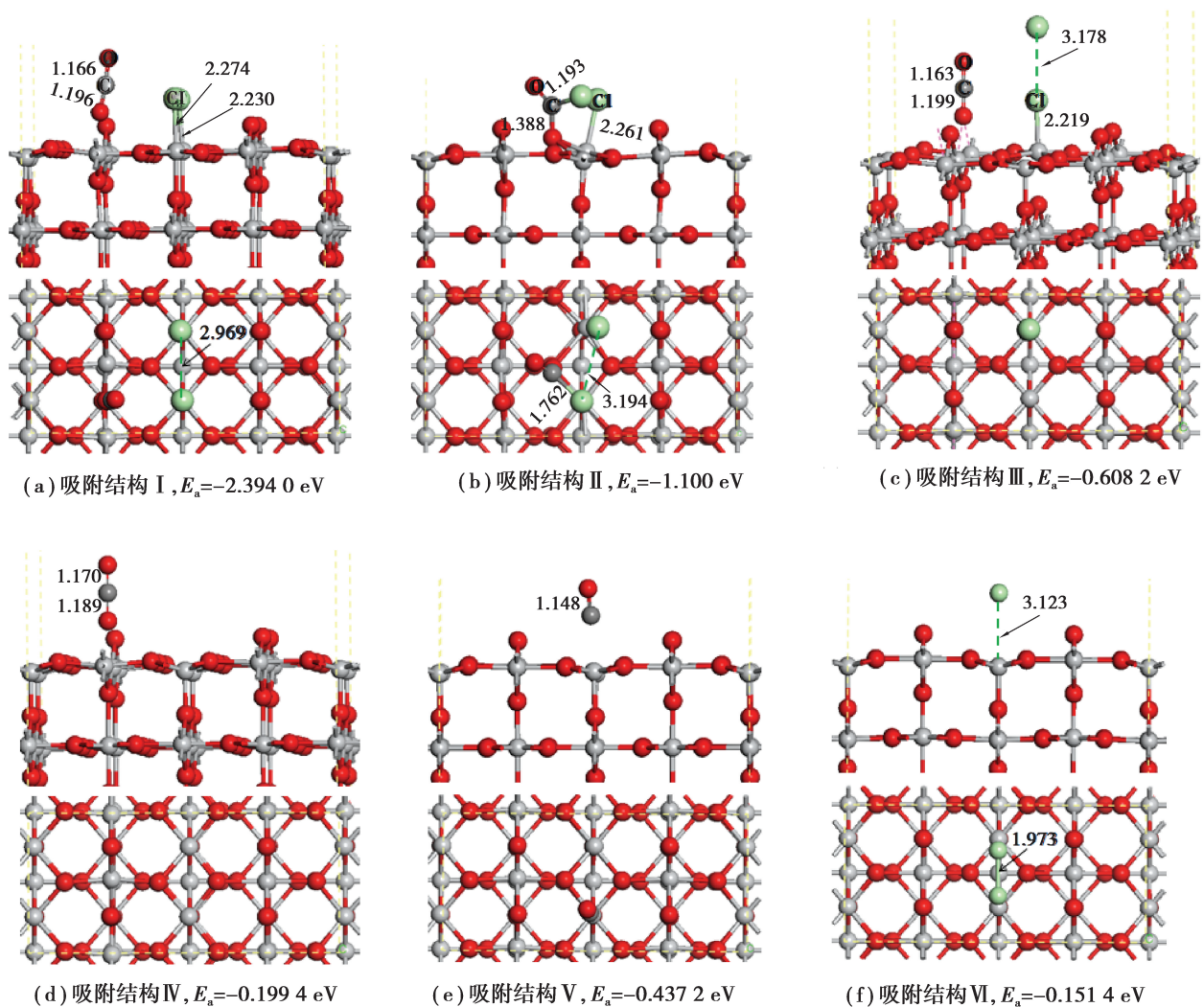


图 3 CO 和 Cl<sub>2</sub> 分子在 TiO<sub>2</sub>(110)面上不同位置的吸附结构。每个图的上方为正视图,下方为俯视图, C、O 和 Cl 原子分别为灰色、红色和绿色,红色虚线表示范德华力作用,绿色虚线标记距离,无实际意义

Fig. 3 Schematic diagram of adsorption structure of CO and Cl<sub>2</sub> onto TiO<sub>2</sub>(110) surface. The upper part is the positive view and the bottom is the top view. The C, O and Cl atoms are in grey, red and green respectively. The red dashed lines represent van der Waals forces while the green dotted lines is used to mark distance without any practical significance

CO 单独作用于 TiO<sub>2</sub>(110)面时能夺走 O(2c)原子却不能结合 O(3c)原子,如图 3 中(d)和(e)所示,说明 O(2c)原子更具活性,正常 TiO<sub>2</sub> 晶胞中的 O 原子配位数为 3,而 O(2c)原子为 2 配位,说明其所具有的活性是其配位数降低的表现。此外,Cl<sub>2</sub> 单独跟 TiO<sub>2</sub>(110)表面几乎没有作用,说明 CO 与(110)面上 O 原子的

结合强于  $\text{Cl}_2$  与该面上的 Ti 原子的结合。

## 2.2 电荷密度分析

差分电荷密度非常形象地显示了化学反应期间分子或团簇等键合到表面时电荷密度的变化情况,如图 4 所示。 $\text{CO}$  和  $\text{Cl}_2$  吸附到  $\text{TiO}_2(110)$  上,与表面 Ti 原子成键的 Cl 原子周围区域总体呈现蓝色,而其下的钛原子附近区域呈现黄色,说明在形成 Ti-Cl 键的过程中,Cl 原子得电子而 Ti 原子失电子。同样, $\text{CO}$  分子在与表面 O 原子成键后,C 原子附近区域呈现黄色,说明其在成键过程中失去电子,而对于从表面解离出来的 O(2c)原子,其下部靠近 Ti(6c)原子的附近呈现黄色区域,而上部分靠近 C 原子的附近区域呈现蓝色,说明该 O 原子在断键(Ti-O)后原本从 Ti(6c)原子那里得来的部分电子被重新归还,同时又从 C 原子那里得到新电子。图中 Cl 原子以及 CO 分子上部存在一定的黄色区域,实际上是在靠近并接触  $\text{TiO}_2(110)$  面时发生了极化所致。

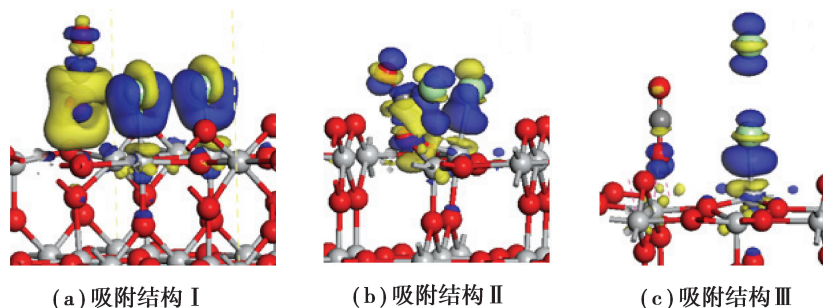


图 4  $\text{CO}$  和  $\text{Cl}_2$  吸附在  $\text{TiO}_2(110)$  面上的差分电荷密度图。等值面的取值  $0.000\ 05\ e/\text{nm}^3$ , 蓝色区域和黄色区域分别代表电荷的聚集和损失

Fig. 4 Differential charge density for adsorption of  $\text{Cl}_2$  and  $\text{CO}$  on  $\text{TiO}_2(110)$  surface. The isosurface level is  $0.000\ 05\ e/\text{nm}^3$ . The blue and yellow colors indicate the electron accumulation and depletion, respectively.

穆林肯电荷分析能较好地量化  $\text{Cl}_2$  和  $\text{CO}$  吸附在  $\text{TiO}_2(110)$  面上的电荷转移情况<sup>[32]</sup>。表 1 所示为  $\text{CO}$ 、 $\text{Cl}_2$  分子以及吸附结构 I, II 和 III 中  $\text{CO}$  和 Cl 原子的价电子轨道上的电荷分布和转移量。不难看出,各个吸附体系中所有标记的 Cl 原子均得电子(其中吸附结构 I 得  $0.26e$ 、II 得  $0.23e$ 、III 得  $0.19e$ ),所有标记的  $\text{CO}$  分子均失电子(其中 I 失  $0.54e$ 、II 失  $0.10e$ 、III 失  $0.58e$ ),由此可以推断与 C 原子对应成键的 O(2c)原子必然得电子,从而形成 C-O 键;而与 Cl 原子对应成键的 Ti(5c)原子必然失电子,从而形成 Ti-Cl 键,该结果与差分电荷密度的分析相吻合。吸附发生时体系的电子流向应为  $\text{CO} \rightarrow \text{TiO}_2(110) \rightarrow \text{Cl}$ 。

表 1  $\text{Cl}_2$  和  $\text{CO}$  吸附在  $\text{TiO}_2(110)$  面上的穆林肯电荷分析\*

Table 1 Mulliken charge analysis for adsorption of  $\text{Cl}_2$  and  $\text{CO}$  on  $\text{TiO}_2(110)$  surface\*

被吸附对象	原子轨道	$q_{\text{CO}}/e$	$q_{\text{Cl}_2}/e$	$q_{\text{I}}/e$	$\Delta q_{\text{I}}/e$	$q_{\text{II}}/e$	$\Delta q_{\text{II}}/e$	$q_{\text{III}}/e$	$\Delta q_{\text{III}}/e$
Cl	s		1.95	1.94	0.01	1.94	0.01	1.95	0
	p		5.05	5.32	-0.27	5.29	-0.24	5.24	-0.19
	s+p		7	7.26	-0.26	7.23	-0.23	7.19	-0.19
C	s	1.68		0.74	0.94	0.99	0.69	0.73	0.95
	p	1.91		2.35	-0.44	2.55	-0.64	2.36	-0.45
	s+p	3.59		3.09	0.50	3.54	0.05	3.09	0.50
O	s	1.83		1.83	0	1.82	0.01	1.84	-0.01
	p	4.58		4.54	0.04	4.54	0.04	4.49	0.09
	s+p	6.41		6.37	0.04	6.36	0.05	6.33	0.08
CO	s+p	10		9.46	0.54	9.90	0.10	9.42	0.58

\* 正的  $\Delta q$  表示失电子,负的  $\Delta q$  表示得电子。对应的 C, O 和 Cl 原子在图 3 中已标记。

\* Positive  $\Delta q$  indicates the electron donor and negative  $\Delta q$  indicates the electron acceptor. The C, O and Cl atoms are marked in configurations in Fig. 3.

各个轨道上的得失电子现象可以用杂化轨道理论来解释。Cl 的电子排布为 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>,Ti 的电子排布为 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup>,Ti 原子的 4s 轨道和 3p 轨道首先发生 sd<sup>3</sup> 杂化,形成的 sd<sup>3</sup> 轨道再和 Cl 原子的 3p 轨道作用形成 Ti-Cl 键;C 原子的轨道电子排布为 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>,O 原子的电子排布为 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>,C 原子的 2s 轨道和 2p 轨道首先发生 sp 杂化,形成的 sp 轨道再和 O 原子的 2p 轨道作用形成 C-O 键。这就是成键过程中 C 原子 s 轨道失电子而 p 轨道得电子、Cl 原子 s 轨道上电子数几乎不变而 p 轨道得电子的原因。

### 2.3 态密度分析

对 TiO<sub>2</sub>(110)面上 Ti(5c)原子与 O(3c)原子的分波态密度(PDOS)进行了分析,结果如图 5 所示。对于 TiO<sub>2</sub>(110)自由面,总 DOS 曲线的价带顶端主要由 O 原子的定域轨道 2p 贡献,形成成键轨道,而导带底端主要由 Ti 原子的非定域轨道 3d 贡献,形成反键轨道<sup>[33]</sup>。吸附发生后,对比自由面上 Ti(5c)原子与 O(3c)原子的态密度,其反键轨道对应的态密度往低能级方向迁移甚至跨过了费米能级(图 5(b)和(d)),导致反键轨道所处的能级能量降低,即电子分布在反键轨道上所需的能量降低,使得电子更易跃迁到反键轨道上,从而增强了反键作用;图 5(c)中成键轨道态密度跨度的增加是由于 O(3c)原子与 CO 结合所致,并非说明 Ti(5c)-O(3c)成键轨道作用增强,在 O(3c)结合 CO 之后,Ti(5c)-O(3c)成键轨道态密度强度仍然有所降低,更能说明其成键作用的减弱。由此可以断定 CO 和 Cl<sub>2</sub> 的吸附削弱了表面 O(3c)-Ti(5c)键的强度,而 O(3c)-Ti(5c)键的强度是 TiO<sub>2</sub>(110)表面稳定性的保证。

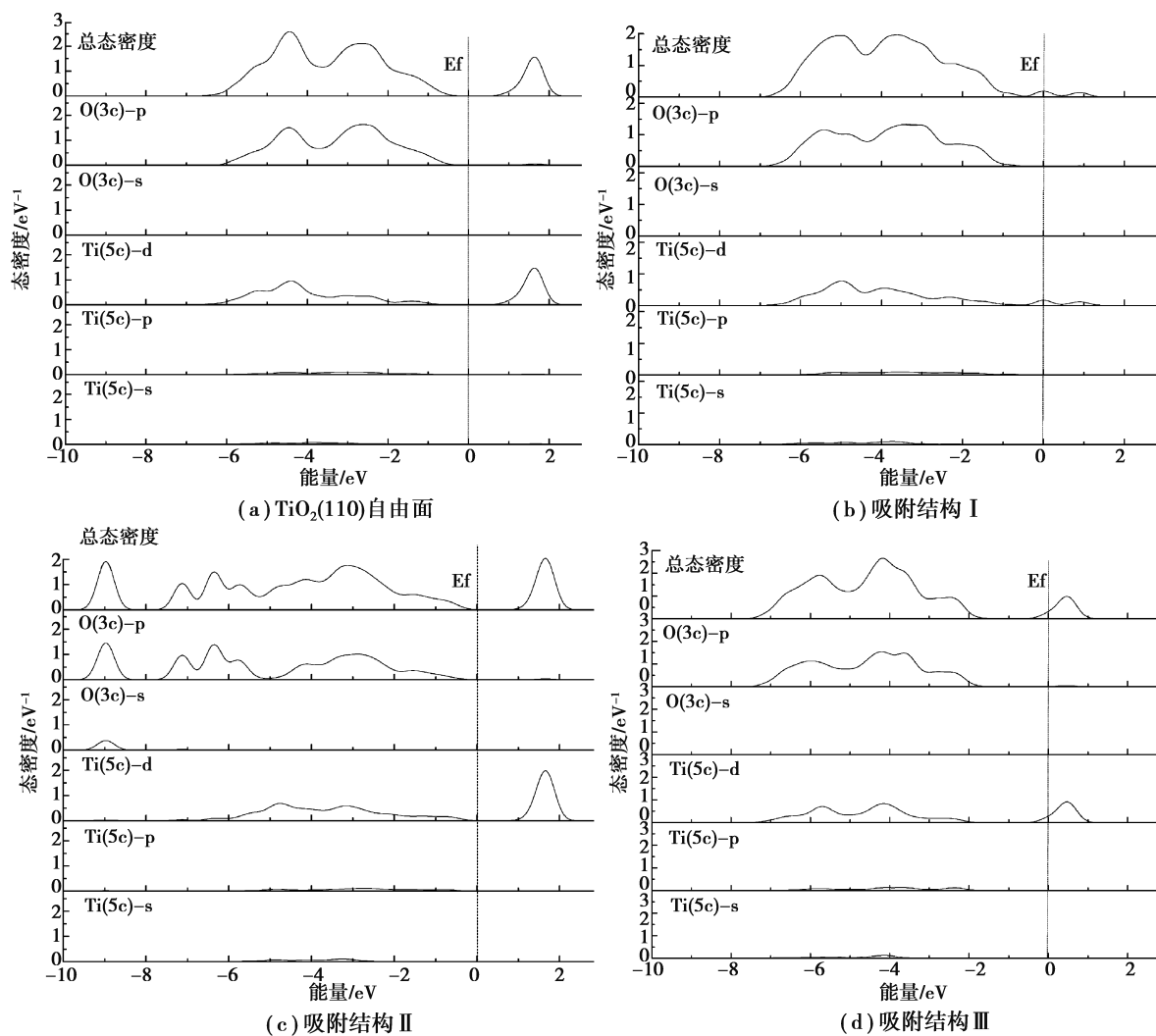


图 5 Ti(5c)原子与 O(3c)原子的分波态密度,图中 Energy=0 处的竖直虚线表示费米能级(Ef)

Fig. 5 Partial density of states (PDOS) for O(3c) and Ti(5c) atoms of TiO<sub>2</sub>(110) surface. The dashed vertical line at energy = 0 eV indicates the Fermi level (Ef).

Ti(5c)-O(3c)键强度减弱反映在吸附后的晶体结构上是对应键长增加,Ti(5c)原子或 O(3c)原子向真空层凸起(图 3),断键趋势较大。进而可说明 CO 和 Cl<sub>2</sub> 的共同吸附发生后很有可能破坏 TiO<sub>2</sub>(110)的原有晶体结构,在接下来继续通入 Cl<sub>2</sub> 的过程中,TiO<sub>2</sub> 晶体结构被逐步瓦解。Hoffmann<sup>[34]</sup>也曾提到吸附分子与固体表面成键之后,在表面和吸附分子的内部,成键作用将会被减弱。而在本研究中发生吸附形成 C-O 键以及 Ti-Cl 键的过程中,电子从一个组分的成键轨道转移到了另一个组分的反键轨道,例如在被吸附的 Cl<sub>2</sub> 分子与表面之间形成 Ti-Cl 键时,TiO<sub>2</sub> 和 Cl<sub>2</sub> 内部的成键作用被减弱了,因而导致以上吸附结构中 Cl-Cl 键和 TiO<sub>2</sub>(110)表面及内部的一些 Ti-O 键断裂。

#### 2.4 能量反应路径

基于线性同步变换和二次同步变换(completed LST/QST)<sup>[35-38]</sup>方法对 II 和 III 吸附体系进行了能量反应路径的探索,反应依据式为:TiO<sub>2</sub>+2Cl<sub>2</sub>+2CO=TiCl<sub>4</sub>+2CO<sub>2</sub>。Cl<sub>2</sub> 和 CO 吸附在 TiO<sub>2</sub>(110)面上的吸附能分别为-0.100 1 eV(图 6(a))和 0.608 2 eV(图 6(b))(IS),CO<sub>2</sub> 穿过 13.637 5 eV 的能垒从表面解离形成过渡态(TS),然后释放 14.688 2 eV 的能量从而形成 CO<sub>2</sub>(FS),整个反应过程释放能量 1.050 7 eV,如图 6(a)所示。游离的 Cl 原子被吸附表面上的另一个 Ti(5c)原子捕获需要首先跨越 0.459 1 eV 能垒(TS)然后释放 2.245 5 eV 能量(FS),整个捕获过程释放 1.786 4 eV 能量,如图 6(b)所示。

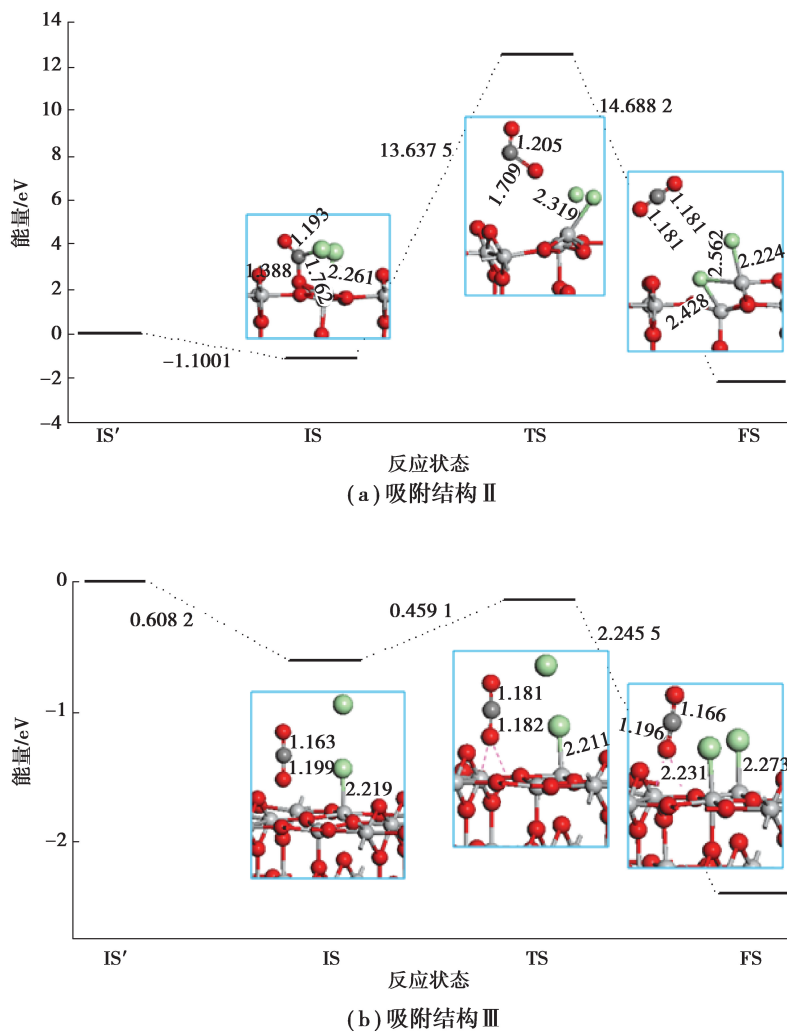


图 6 CO<sub>2</sub> 解吸附过程的能量演化路径,IS'对应 TiO<sub>2</sub>(110)面、CO 和 Cl<sub>2</sub> 分子的自由状态;IS 对应反应初态;TS 对应反应过渡态;FS 对应终态

Fig. 6 The energy profiles for reaction pathway of desorption of CO<sub>2</sub> from TiO<sub>2</sub>(110). IS' refers to a state of free TiO<sub>2</sub>(110) surface, free CO and Cl<sub>2</sub> molecules, IS to a state of adsorption of Cl<sub>2</sub> and CO on TiO<sub>2</sub>(110) surface, TS to a state of transformation of CO<sub>2</sub> species into transition state on surface, and FS to a state of formation of CO<sub>2</sub>

### 3 结 论

通过密度泛函理论方法对 CO 和 Cl<sub>2</sub> 在 TiO<sub>2</sub>(110)表面的吸附机理进行研究,得出如下结论。

1)CO 和 Cl<sub>2</sub> 在 TiO<sub>2</sub>(110)表面的吸附存在相互促进的作用关系,即 CO 与表面 O 原子的结合促进 Cl<sub>2</sub> 与表面 Ti 原子的结合,Cl<sub>2</sub> 与表面 Ti 原子的结合同时促进 CO 与表面 O 原子的结合。CO 与 TiO<sub>2</sub>(110)面的 O 原子的作用强于 Cl<sub>2</sub> 与该面上的 Ti 原子的作用,TiO<sub>2</sub> 氯化的激发点在于 CO 是否与表面 O 原子结合成键。

2)Ti 和 C 原子分别发生 sd<sup>3</sup> 杂化和 sp 杂化形成 Ti-Cl 和 C-O 键,成键的瞬间在 TiO<sub>2</sub>(110)表面构成短距离的电子转移通道,电子转移流动的方向为 CO→TiO<sub>2</sub>(110)→Cl。

3)C-O 以及 Ti-Cl 键的形成削弱了 TiO<sub>2</sub>(110)表面以及内部 Ti-O 键的强度,激活了表面的 Ti、O 原子,促使部分 Ti-O 键断裂,为下一个 Cl-Ti 以及 C-O 键的形成做准备。

4)CO<sub>2</sub> 从 TiO<sub>2</sub>(110)表面的解离反应为放热反应,氯化过程中若提供一定的反应能量,则很有可能发生该解离反应,在表面生成 O 空位缺陷,为下一个 Cl<sub>2</sub> 分子提供新的吸附位点。

#### 参考文献:

- [1] 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 Yuming, LIU Ruifeng, ZHOU Ronghui, et al. Thermodynamics on the reaction of carbochlorination of titania for getting titanium tetrachloride[J]. Computers and Applied Chemistry, 2006, 23(3): 263-266. (in Chinese)
- [2] Adipuri A, Zhang G Q, Ostrovski O. Chlorination of titanium oxycarbide produced by carbothermal reduction of rutile[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2008, 39(1): 23-34.
- [3] Youn I J, Park K Y. Modeling of fluidized bed chlorination of rutile[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1989, 20(6): 959-966.
- [4] Zhou L, Sohn H Y. Mathematical modeling of fluidized-bed chlorination of rutile[J]. AIChE Journal, 1996, 42(11): 3102-3112.
- [5] Morris A J, Jensen R F. Fluidized-bed chlorination rates of Australian rutile[J]. Metallurgical Transactions B, 1976, 7(1): 89-93.
- [6] Barin I, Schuler W. On the kinetics of the chlorination of titanium dioxide in the presence of solid carbon[J]. Metallurgical Transactions B, 1980, 11(2): 199-207.
- [7] 邓国珠. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 109-146.  
DENG Guozhu. Metallurgy on titanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 109-146. (in Chinese)
- [8] Gamboa J A, Bohé A E, Pasquevich D M. Carbochlorination of TiO<sub>2</sub> [J]. Thermochemica Acta, 1999, 334(1/2): 131-139.
- [9] Dunn W E. High temperature chlorination of titanium bearing minerals: part IV[J]. Metallurgical Transactions B, 1979, 10(2): 271-277.
- [10] Gamboa J A, Pasquevich D M. A model for the role of carbon on carbochlorination of TiO<sub>2</sub> [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(6): 1439-1446.
- [11] 王锦涛, 韩校宇, 刘守平, 等. Si、V 对 Fe-Al-Cr 合金抗高温氧化性的影响[J]. 重庆大学学报, 2019, 42(2): 82-93.  
WANG Jintao, HAN Xiaoyu, LIU Shouping, et al. Effect of Si and V on high-temperature oxidation resistance of Fe-Al-Cr alloys[J]. Journal of Chongqing University, 2019, 42(2): 82-93. (in Chinese)
- [12] 谢奉好, 高家诚, 王宁, 等. Zn 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的电子结构及光学性质的研究[J]. 重庆大学学报, 2017, 40(10): 79-86.  
XIE Fengyu, GAO Jiacheng, WANG Ning, et al. Electronic structure and optical properties of Zn-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Chongqing University, 2017, 40(10): 79-86. (in Chinese)
- [13] Perron H, Domain C, Roques J, et al. Optimisation of accurate rutile TiO<sub>2</sub> (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations[J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2007, 117(4): 565-574.
- [14] Lu J B, Yang K S, Jin H, et al. First-principles study of the electronic and magnetic properties of oxygen-deficient rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(5): 1148-1152.
- [15] Vogtenhuber D, Podloucky R, Redinger J. Ab initio study of atomic Cl adsorption on stoichiometric and reduced rutile



- TiO<sub>2</sub>(110) surfaces[J]. *Surface Science*, 2000, 454/455/456: 369-373.
- [16] Hebenstreit E L D, Hebenstreit W, Geisler H, et al. The adsorption of chlorine on TiO<sub>2</sub>(110) studied with scanning tunneling microscopy and photoemission spectroscopy[J]. *Surface Science*, 2002, 505: 336-348.
- [17] Vogtenhuber D, Podloucky R, Redinger J, et al. *Ab initio* and experimental studies of chlorine adsorption on the rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(12): 125411.
- [18] Inderwildi O R, Kraft M. Adsorption, diffusion and desorption of chlorine on and from rutile TiO<sub>2</sub>{110}: a theoretical investigation[J]. *ChemPhysChem*, 2007, 8(3): 444-451.
- [19] Sorescu D C, Yates J T. Adsorption of CO on the TiO<sub>2</sub>(110) surface: a theoretical study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(23): 4556-4565.
- [20] Yang Z X, Wu R Q, Zhang Q M, et al. First-principles study of the adsorption of CO on TiO<sub>2</sub>(110)[J]. *Physical Review B*, 2001, 63(4): 045419.
- [21] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [22] Kresse G, Hafner J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1994, 6(40): 8245-8257.
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865.
- [24] Muscat J, Swamy V, Harrison N M. First-principles calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(22): 224112.
- [25] Grant F A. Properties of rutile (titanium dioxide)[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1959, 31(3): 646.
- [26] Ramamoorthy M, Vanderbilt D, King-Smith R D. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> surfaces[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(23): 16721.
- [27] Zhu J, Jin H, Chen W J, et al. Structural and electronic properties of a W<sub>3</sub>O<sub>9</sub> cluster supported on the TiO<sub>2</sub>(110) surface[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(40): 17509-17517.
- [28] Martsinovich N, Jones D R, Troisi A. Electronic structure of TiO<sub>2</sub> surfaces and effect of molecular adsorbates using different DFT implementations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(51): 22659-22670.
- [29] Bates S P, Kresse G, Gillan M J. A systematic study of the surface energetics and structure of TiO<sub>2</sub>(110) by first-principles calculations[J]. *Surface Science*, 1997, 385(2/3): 386-394.
- [30] Zhong H, Wen L Y, Zou C, et al. A mechanistic study of the interaction among C, N and Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(100) surface based on density functional theory[C]// TMS2015 Supplemental Proceedings. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015: 799-810.
- [31] Song E H, Zhu Y F, Jiang Q. Density functional theory calculations of adsorption of hydrogen fluoride on titanium embedded graphene[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 546: 124-127.
- [32] 杨亚丽, 陈文凯, 陆春海, 等. H<sub>2</sub>S在立方 ZrO<sub>2</sub>(110)面的吸附与解离[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(8): 1457-1463.  
YANG Yali, CHEN Wenkai, LU Chunhai, et al. Density functional theory study of H<sub>2</sub>S adsorption and decomposition on cubic ZrO<sub>2</sub>(110) surface[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(8): 1457-1463. (in Chinese)
- [33] Wang Y, Hwang G S. Adsorption of Au atoms on stoichiometric and reduced TiO<sub>2</sub>(110) rutile surfaces: a first principles study[J]. *Surface Science*, 2003, 542(1/2): 72-80.
- [34] Miller G J. Book review: solids and surfaces: a chemist's view of bonding in extended structures by R. Hoffmann[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1989, 28(8): 1070.
- [35] Zhang R G, Liu H Y, Li J R, et al. A mechanistic study of H<sub>2</sub>S adsorption and dissociation on Cu<sub>2</sub>O(111) surfaces: thermochemistry, reaction barrier[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24): 9932-9943.
- [36] Liu H Y, Wang B J, Fan M H, et al. Study on carbon deposition associated with catalytic CH<sub>4</sub> reforming by using density functional theory[J]. *Fuel*, 2013, 113: 712-718.
- [37] Zhang R G, Wang B J, Ling L X, et al. Adsorption and dissociation of H<sub>2</sub> on the Cu<sub>2</sub>O(111) surface: a density functional theory study[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(4): 1175-1180.
- [38] Zhang Y L, Zhao H B, Guo L, et al. Decomposition mechanisms of Cu-based oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling based on density functional theory calculations[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(4): 1265-1274.