

不同元素掺杂对氯离子在 TiO₂ 膜扩散的影响研究

周 娴^{1,2,3}, 岳有成^{1,2,3}, 王劲松², 包崇军^{1,3}, 张正富²

(1. 昆明冶金研究院有限公司, 云南 昆明 650031)

(2. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(3. 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 云南 昆明 650503)

摘 要: 通过过渡态计算软件 CINEB 模拟了不同元素掺杂到金红石型 TiO₂ 膜后, 氯离子在 TiO₂ 膜的扩散路径和对扩散势垒的影响。结果表明, TiO₂ 膜中扩散路径 A 具有更大的孔洞, 钛和氯离子吸附性较弱, 使氯离子扩散势垒较小, 因此氯离子在路径 A 中更容易扩散。Al 元素掺杂后铝原子失去电子转移到邻近的氧, 氯离子和氧离子间存在较强的排斥作用, 导致晶体结构畸变, 有效阻碍氯离子扩散, 提高耐腐蚀性能。Mo 元素掺杂后, Mo 的 3d 轨道与 Cl 的 2p 轨道有较强的杂化作用, Mo 和 Cl 之间有较强吸附作用, 使得氯离子很难脱离, 因此提高材料的耐蚀性。Al、Zr、Mo、Nb 的扩散势垒较高, 对提高钛合金的耐腐蚀性能有显著作用。通过实验验证了 Ti-5.5Al-3.0Zr-2.0Sn-0.8Mo-1.5Nb 合金的自腐蚀电流最小, 耐腐蚀性能最好, 与计算结果一致。

关键词: 腐蚀; TiO₂ 膜; 氯离子; 扩散势垒

中图分类号: TG174.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)06-017-06

Influence of Different Elements Doping on the Diffusion of Chloride Ion in TiO₂ Film

Zhou Xian^{1,2,3}, Yue Youcheng^{1,2,3}, Wang Jingsong², Bao Chongjun^{1,3}, Zhang Zhengfu²

(1. Kunming Metallurgical Research Institute Co., Ltd., Kunming 650031, China)

(2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(3. State Key Laboratory of Pressure Hydrometallurgical Technology of Associated Nonferrous Metal Resources, Kunming 650503, China)

Abstract: The transition state calculation software CINEB was used to simulate the diffusion path and diffusion barrier of chlorine ion, after doping with different elements in rutile type TiO₂ film. The results show that the diffusion path A has larger holes and the adsorption of titanium and chlorine ions is weak, which makes the diffusion barrier of chlorine ions smaller, leading to the diffusion of chloride ion easier in path A. After Al element doping, aluminum atoms lose electrons and transfer to adjacent oxygen. Strong repulsion exists between chlorine ion and oxygen ion, result in the distortion of crystal structure and the slowly diffusion of chloride ion to improve corrosion resistance. After Mo doping, the 3d orbital of Mo has a strong hybridization effect with the 2P orbital of Cl, and there is a strong adsorption effect between Mo and Cl, making it difficult for chlorine ion to get out, so the corrosion resistance of material improved. The diffusion barrier of Al, Zr, Mo and Nb are high, which has a significant effect on the corrosion of titanium alloy. It is verified by experiments that Ti-5.5Al-3.0Zr-2.0Sn-0.8Mo-1.5Nb has the minimum corrosion current and the best corrosion resistance, which is consistent with the calculated results.

Key words: corrosion; TiO₂ film; chloride ion; diffusion barrier

高强耐蚀近 α 钛合金成分中常常有 Mo、Nb、Zr 等价格高且熔炼困难的合金元素, 导致在开发和设

计钛合金时, 单纯采用实验的手法会消耗大量的精力和成本。因此在设计和研究钛合金时, 如果能通过计算的手段预测出所添加元素对钛合金的影响, 能够提前得到添加各个元素后钛合金的耐腐蚀性能等, 这样不仅可以节省设计成本, 也可以从理论上

收稿日期: 2020-08-25

基金项目: 云南省重大科技专项(2018ZE013, 2018ZE002)

通信作者: 岳有成(1984—), 男, 工程师。

更加准确地获得钛合金的性能参数^[1-3]。

近年,通过第一性原理计算方法进行钛基材料成分理性设计的研究取得了良好效果^[4-6]。已有研究表明^[7-9],TiO₂为半导体材料,对于TiO₂膜主要通过Pb、N、B、V等元素掺杂,从而提高其传感器气敏性和光电催化性能。Hu等^[10]通过第一性原理计算方法研究了氮原子从TiO₂锐钛矿表面沿间隙向基体的扩散行为,采用过渡态计算软件CINEB(climbing image nudged elastic band)计算了锐钛矿表面附近N原子扩散的最小能量路径和鞍点。Ilyasova等^[11]利用第一性原理计算方法研究了具有不同吸附构型的Ti₂C₇(111)表面上钨原子的原子结构、电子分布和热力学性质。但是在不同元素添加后对氯离子在TiO₂膜表面扩散的影响研究较少。钛暴露于大气以及含氧介质中,都可以形成一层致密而坚固的钝化膜,这层钝化膜形成的耐蚀层十分稳定,所以钛合金在中性和氧化介质中有良好的耐蚀性。但海洋环境中存在大量的氯离子,由于氯离子有很强的可被金属吸附的能力,氯离子和氧争夺金属表面上的吸附点,甚至可以取代吸附中的钝化离子与金属形成氯化物,氯化物与金属表面的吸附并不稳定,形成可溶性物质,这样导致了腐蚀加速^[12-14]。因此,氯离子对氧化膜具有破坏作用。氧原子要通过吸附—分解—扩展—迁移等过程进入合金中^[15],原子在钛合金表面钝化膜扩散的难易程度决定了材料的耐腐蚀性能。用过渡态计算软件CINEB来模拟氯离子扩散,将耐腐蚀的关键问题通过离子扩散来衡量,能够把复杂的实际过程简化,因此为了直观反映掺杂对抗海水腐蚀的影响,阐明氯离子在TiO₂膜中的扩散机理,本研究利用CINEB软件模拟Al、Zr、Mo、Nb、Sn等元素掺杂入TiO₂膜内,计算氯离子在TiO₂膜内的扩散势垒,由此预测元素扩散对材料耐蚀性能的影响。研究结果可为筛选耐蚀性钛合金成分提供理论参考。

1 实验

本研究采用基于密度泛函理论的VASP软件包进行计算^[16-18],电子交换和关联作用采用广义梯度近似泛函的Perdew-Burke-Emzerhof方案处理,平面波截断能设置为500 eV。晶体结构优化采用共轭梯度算法,其收敛标准设置为:能量的收敛精度10⁻⁴ eV,力的收敛精度0.1 eV/nm。布里渊区采用Monkhors-Pack的3×3×3网格划分,计算电子性质

时采用更大的6×6×6网格划分,以获得更加精确的电子性质。由于过渡金属化合物包含局域d轨道电子,是强关联体系,因而采用基于密度泛函理论的GGA+U方法修正。文中所有计算都考虑了自旋极化修正。扩散势垒计算采用集成于VASP软件包中的CINEB方法。根据金红石型TiO₂的孔道结构特点,本研究对图1所示A、B 2条不同路径进行建模(图中蓝色表示钛原子,红色表示氧原子,绿色是氯离子),VASP软件包中的过渡态计算软件CINEB根据始末结构进行插点,不同路径分别插入6个点的Images文件。通过调整路径上的各个点的输入信息卡POSCAR,然后进行收敛计算,分别获得6个点的过渡态扩散势垒。计算过程是从第1个点起点开始,直到第6个点终点收敛,得到氯离子不同扩散路径的扩散势垒图。不同元素掺杂替换金红石型TiO₂中心的Ti原子后,通过结构优化,然后进行态密度计算,得到不同元素掺杂后的态密度图(pDOS)。Al、Mo、Zr等元素掺杂替换金红石型TiO₂中心的Ti原子后,通过结构优化计算,得到掺杂不同元素后氯离子在TiO₂中扩散的结构优化图和电子局域电荷图(ELF)。Al、Mo、Nb、Zr、Sn、V等元素掺杂替换金红石型TiO₂中心的Ti原子后,路径A分别插入6个点的Images文件,通过调整路径上各个点的输入信息卡(POSCAR),然后进行收敛计算,获得6个点的扩散势垒,得到不同元素掺杂后的扩散势垒图。

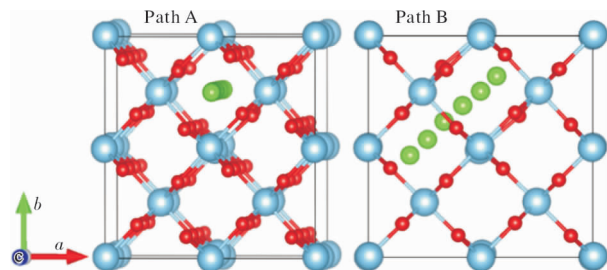


图1 氯离子扩散通道图

Fig. 1 Diagram of chloride ion in different diffusion paths

为了验证不同元素对钛合金耐腐蚀性能的影响,选择强度和耐蚀性能均优异的近 α 钛合金Ti-4.09Al-3.9Zr-2.05Sn-1.5Mo-1.06V-0.96Nb(质量分数,%),在其成分基础上进行成分优化设计。在3.5% NaCl溶液中对不同成分钛合金进行极化曲线测试。使用线切割制备电化学试样,试样尺寸为10 mm×10 mm×5 mm,背面用铜导线焊接后,使用环氧树脂将试

样密封在 PVC 圆管内，将工作面依次用 240[#]、400[#]、800[#]、1200[#]、1500[#]、2000[#]的水磨砂纸打磨，除油后用去离子水和无水乙醇清洗，吹干后待用。按照 GB/Y24196—2009《金属和合金的腐蚀电化学试验方法恒电位和动电位极化测量导则》，使用瑞士万通公司的 AUTOLAB PGSTAT 302N 电化学工作站进行动电位极化曲线扫描，电化学测试采用常规三电极体系，辅助电极为铂片，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，工作电极为钛合金试样。扫描速率为 0.001 V/s，扫描范围为 -0.4 ~ 0.6 V。测试开始前进行除氧处理，以减少溶液中溶解氧对耐蚀性的影响，获得较为可靠的自腐蚀电流和自腐蚀电位。

2 结果与讨论

2.1 不同扩散路径中氯离子的扩散势垒

图 2 为在图 1 所示 A、B 扩散路径各插入 6 个氯原子，计算得到的过渡态扩散势垒图。从图 2 可以看出，路径 A 插入 6 个点后，得到的扩散势垒较低。路径 A 和路径 B 第 1 个插入点的扩散势垒均为 0 eV，对于第 2 个到第 5 个插入点，路径 A 的扩散势垒均小于路径 B。这是由于路径 A 的扩散通道较大，具有更大的孔洞，同时氯离子被 O 原子包围，Ti 和氯离子吸附作用较弱，致使氯离子扩散势垒较小，氯离子在路径 A 中更容易扩散。相较于路径 A，路径 B 中氯离子更容易与 Ti 原子相互作用，导致扩散中受到 Ti 原子的束缚，扩散势垒较大。但 A、B 路径中的扩散势垒都较小，小于 0.3 eV，表明氯离子很

容易透过 TiO₂ 钝化膜，加剧材料腐蚀。杨亮等^[12]研究了氧原子在 α 钛晶体中的间隙占位，发现 3 种稳定间隙氧原子位点间存在 7 条独立扩散路径。因此，通过此方法研究氯离子的扩散势垒可行。

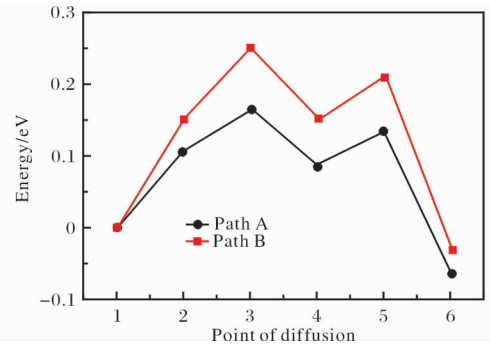


图 2 不同扩散路径中氯离子的扩散势垒图

Fig. 2 Diffusion barrier diagram of the chloride ion in different diffusion paths

2.2 不同元素掺杂后的态密度图

图 3 为掺杂不同元素后氯离子在 TiO₂ 膜中扩散的态密度图(pDOS)。TiO₂ 结构中填充 Cl 元素后，Cl 的 p 轨道和 TiO₂ 之间未形成较强的杂化作用，二者各自保持原有的电子状态，氯离子与 TiO₂ 之间的吸附作用较弱，导致氯离子很容易扩散。这主要是因为 TiO₂ 中 +4 价 Ti 与氧形成了较稳定结构。采用 Al 元素掺杂，可在 TiO₂ 中引入缺陷。计算结果发现，Al 掺杂后，在深能级 (-10 ~ -8) eV，O 与 Cl 杂化作用消失；而在能级 -2 eV，O 与 Cl 杂化增强。Mo 掺杂后，Mo 的 3d 轨道与 Cl 的 2p 轨道形成较强的杂化作用。

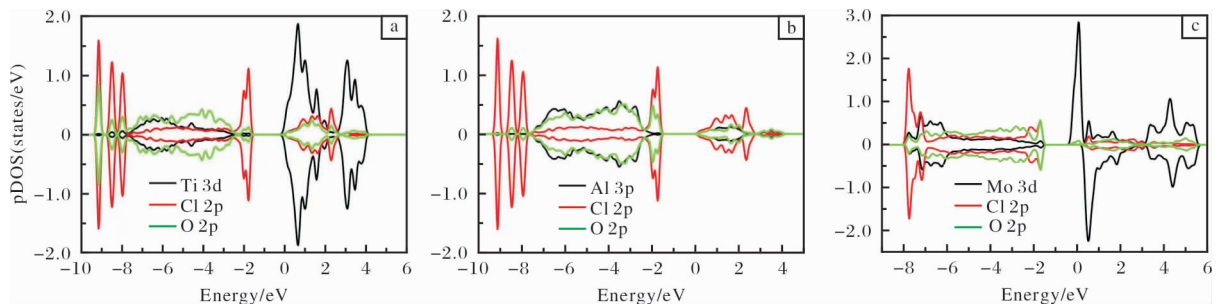


图 3 掺杂不同元素后氯离子在 TiO₂ 膜中扩散的态密度图

Fig. 3 pDOS diagrams of the chloride ion diffusion in TiO₂ film after doping different elements; (a) Cl; (b) Al; (c) Mo

2.3 不同元素掺杂后的结构优化图和电子局域电荷图

图 4 为不同元素掺杂后氯离子在 TiO₂ 中扩散的结构优化图和电子局域电荷图。对比图 4a 和图 4b 结构发现，由于 TiO₂ 的结构对称性，氯离子处于孔洞正中位置。而掺杂 Al 后，Al 原子失去的电子转移

到邻近的 O，氯离子与氧离子之间存在较强的排斥作用，导致氯离子偏离孔洞正中心，说明 Al 掺杂导致材料结构发生明显变化。从图 4f 可以看出，Al 原子周围电子的局域性越强，Cl 和 O 表现出更强的共价特性。Al 掺杂导致结构扭曲，因此能够有效阻碍

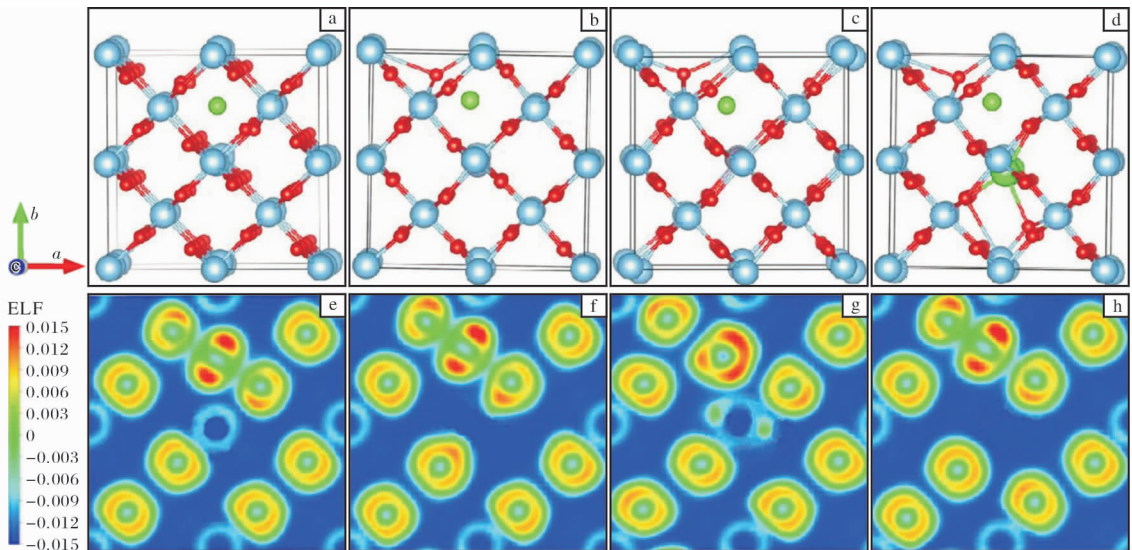


图4 不同元素掺杂后氯离子在 TiO_2 中扩散的结构优化图和电子局域电荷图

Fig. 4 Structure optimization diagrams (a ~ d) and ELF diagrams (e ~ h) of chlorine ion diffusion in TiO_2 film after doping with different elements; (a, e) Ti; (b, f) Al; (c, g) Mo; (d, h) Zr

氯离子扩散, 提高材料的耐腐蚀性。

由于过渡金属包含部分填充的 d 轨道能级, 在众多材料体系中表现出独特的性质。因此, 本研究也尝试采用过渡金属 Mo 元素掺杂来调控 TiO_2 钝化膜耐腐蚀性。如图 3c 所示, Mo 掺杂后, Mo 的 3d 轨道与 Cl 的 2p 轨道形成较强的杂化作用。从图 4g 可以看出, Mo 掺杂后, 电荷局域在 Mo 和 Cl 之间, 表明 Mo 和 Cl 之间形成较强的吸附作用, 这与态密度结果相一致。因此, Cl 在扩散过程中, 由于 Mo 和 Cl 之间较强的吸附作用, 使得 Cl 很难脱离, 提高材料的耐腐蚀性。从图 4h 可以看出, Zr 掺杂后和 Mo 的情况类似。另外, Zr 原子半径(159 pm)大于 Ti 原子半

径(145 pm), 导致氯离子在相同扩散路径中的扩散空间存在差异。Zr 掺杂导致 TiO_2 结构扭曲, 因此能够有效阻碍氯离子扩散, 提高材料的耐腐蚀性。

2.4 不同元素掺杂后的扩散势垒图

在电子结构的预测下, 进一步采用 CINEB 计算了 Al 和 Mo 元素掺杂对氯离子扩散势垒的影响。图 5 为不同元素掺杂后氯离子在 TiO_2 中的扩散势垒图。从图 5 可知, 未掺杂 TiO_2 中的扩散势垒较低, 仅为 0.19 eV, 因而在普通环境中就能发生氯离子的扩散, 且扩散速度较快。而当采用 Al 和 Mo 元素掺杂后, 扩散势垒分别提高到 0.68、0.71 eV, 能有效阻碍氯离子在 TiO_2 钝化膜扩散, 提高材料的耐腐蚀性。

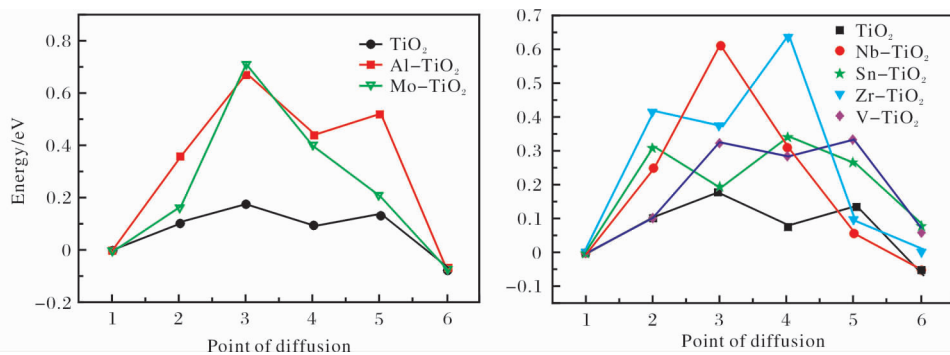


图5 不同元素掺杂后氯离子在 TiO_2 中的扩散势垒图

Fig. 5 Diffusion barrier energy diagrams of the chlorine ion in TiO_2 film after doping with different elements

表1 为不同元素掺杂后氯离子在 TiO_2 中的扩散势垒。可以看出, 对于不同的掺杂元素, 氯离子扩散势

垒存在明显差异。由于 Nb、Mo、Co、V 等过渡金属元素存在 d 层电子空位, 从而加强了与氧的结合,

强化了钛合金的钝化膜。特别是掺杂 Nb 元素后,扩散势垒提高接近 1 倍,说明 Nb 元素掺杂后具有较好的抗海水腐蚀能力。此外,由于原子半径的差异,导致氯离子在相同扩散路径中,扩散空间存在差异。例如,Zr、Mo、Nb 原子半径大于 Ti 原子半径,能有效阻碍氯离子的扩散,提高扩散势垒,从而解决钛合金局部腐蚀的问题。因此,理论上 Al、Mo、Nb 和 Zr 元素都能够提高钛合金的抗海水腐蚀能力,具有潜在的应用前景。杨亮等^[12]利用 CINEB 算法结合第一性原理对 3 种稳定间隙氧原子位点间的 7 种不同扩散路径和扩散势垒进行计算,并预测扩散发生的难易程度,与本研究氯元素在钛合金内部的扩散,由扩散势垒大小预测耐蚀性能的思路一致,这都说明了该模拟方法的适用性和合理性。

表 1 不同元素掺杂后氯离子在 TiO₂中的扩散势垒(eV)

Table 1 Diffusion barrier energy of chlorine ion in TiO₂ film after doping with different elements

TiO ₂	V-TiO ₂	Al-TiO ₂	Zr-TiO ₂	Sn-TiO ₂	Mo-TiO ₂	Nb-TiO ₂
0.19	0.32	0.65	0.68	0.34	0.71	0.61

表 1 中 Mo、Nb、Zr、Al 元素的扩散势垒较高,都大于 0.6 eV,对钛合金耐蚀性能的提升有显著作用,而 V、Sn 元素的扩散势垒相对较小,仅为 0.3 eV,对钛合金耐蚀性能的提升作用小。

2.5 实验验证

经过几十年的发展,国内外对于海洋环境用钛合金的研究和应用已经较为成熟。影响钛合金强度与耐蚀性的因素主要分为合金元素和热处理工艺两部分。其中合金元素的影响有迹可循,目前已经有了较为系统的研究成果^[12-15]。能够提高钛合金强度的元素有 Al、V、Sn、Zr、Mo、Nb 等;能够提高钛合金耐蚀性能的元素有 Ni、Mo、Zr、Cr、Ta 以及铂族元素 Pd、Pt、Ru 等。

通过实验对理论计算结果进行验证是研究人员一直采用的方法^[19-21]。根据表 1 计算结果可知,Mo、Nb、Zr、Al 对钛合金耐蚀性能提升具有重要作用。由以上模拟计算结果可知,V 与 Sn 的扩散势垒和耐蚀作用接近,则选取成本较低的 Sn 元素进行实验。设计经过优化的四因素三水平共 12 组 Ti-Al-Zr-Sn-Mo-Nb 系合金,研究合金化对 Ti-5.5Al-Zr-X(Sn、Mo、Nb)合金耐蚀性能的影响,其中 Zr 元素范围为 1.0%~3.0%,Sn 元素范围为 0.5%~2.0%,Mo 元素范围为 0.3%~2.0%,Nb 元素范围为 0.4%~1.5%。

表 2 为不同组分 Ti-5.5Al-Zr-X(Sn、Mo、Nb)合金在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位与自腐蚀电流。

表 2 不同组分 Ti-5.5Al-Zr-X(Sn、Mo、Nb)合金的自腐蚀电位与自腐蚀电流

Table 2 Corrosion potential and corrosion current of different components of Ti-5.5Al-Zr-X(Sn, Mo, Nb) alloys

Samples	Composition of samples	E_{corr}/V	$I_{corr}/\mu A$
A-1	Ti-5.5Al-1.0Zr-0.5Sn-0.3Mo-0.4Nb	-0.647	0.1382
A-2	Ti-5.5Al-1.0Zr-1.0Sn-0.8Mo-0.7Nb	-0.655	0.1775
A-3	Ti-5.5Al-1.0Zr-1.5Sn-1.5Mo-1.0Nb	-0.597	0.1367
A-4	Ti-5.5Al-1.0Zr-2.0Sn-2.0Mo-1.5Nb	-0.573	0.1875
A-5	Ti-5.5Al-2.0Zr-0.5Sn-0.8Mo-1.5Nb	-0.508	0.1247
A-6	Ti-5.5Al-2.0Zr-1.0Sn-1.5Mo-0.4Nb	-0.511	0.0799
A-7	Ti-5.5Al-2.0Zr-1.5Sn-2.0Mo-0.7Nb	-0.561	0.1283
A-8	Ti-5.5Al-2.0Zr-2.0Sn-0.3Mo-1.0Nb	-0.619	0.1231
A-9	Ti-5.5Al-3.0Zr-0.5Sn-1.5Mo-1.0Nb	-0.555	0.1478
A-10	Ti-5.5Al-3.0Zr-1.0Sn-2.0Mo-0.7Nb	-0.451	0.0340
A-11	Ti-5.5Al-3.0Zr-1.5Sn-0.3Mo-0.4Nb	-0.446	0.0499
A-12	Ti-5.5Al-3.0Zr-2.0Sn-0.8Mo-1.5Nb	-0.221	0.0310

根据 Zr 元素添加量,A-1 至 A-12 样品大致分为 3 组,A-1 至 A-4 中 Zr 含量为 1.0%,A-5 至 A-8 中 Zr 含量为 2.0%,其余 Zr 含量为 3.0%。Zr 的扩散势垒较高,达到 0.68,说明 Zr 在合金耐腐蚀性能中起重要作用。Zr 元素的最大添加量为 3.0%,因此排除 Zr 元素添加比较少的合金,将最优耐蚀性能集中在 A-9 到 A-12 样品范围内考察。根据扩散势垒大小,Zr、Nb、Mo 的扩散势垒较高,Sn 的扩散势垒较低,因此需要综合考察最优元素组合对合金耐蚀性能的影响。A-12 样品中 Nb、Sn、Zr 元素含量均为最高,因而自腐蚀电流最小,这与模拟计算结果一致。A-9 样品中 Nb、Mo、Sn 含量均未达到最高添加量,因此合金耐腐蚀性能最差。A-10、A-11 和 A-12 这 3 个合金的 Sn、Mo、Nb 元素含量不同,由表 1 可知 Mo、Nb 的扩散势垒较高,大于 0.6 eV,Sn 的扩散势垒相对较低,为 0.3 eV,对氯离子在 TiO₂中的扩散阻碍作用较小。结合计算和实验结果分析,A-12 样品中 Sn 和 Nb 元素含量达到最大值,A-10 样品中只有 Mo 元素含量达到最大值,A-11 样品中只有 Sn 元素含量达到最大值,且 Sn 的扩散势垒最小,对合金耐腐蚀性能提高作用最小,因此 A-11 样品的自腐蚀电流最大,耐腐蚀性最差。3 个

样品耐腐蚀性能排序为 A-12 > A-10 > A-11, 实验结果与模拟计算结果一致。

3 结 论

(1) 氯离子在 TiO₂ 膜的孔道结构扩散时, 扩散路径 A 中的扩散势垒小于扩散路径 B 中, 氯离子在扩散路径 A 中更易扩散。

(2) Al 掺杂 TiO₂ 膜后, Al 原子失去电子转移到邻近的氧, 氯离子和氧离子间存在较强的排斥作用, Al 原子周围电子局域性高, 氯离子和氧离子表现更强共价特性, 有效阻碍氯离子扩散, 提高材料的耐腐蚀性能。

(3) Mo 掺杂 TiO₂ 膜后, Mo 的 3d 轨道与 Cl 的 2p 轨道有较强的杂化作用, 电荷局域在 Mo 和 Cl 之间, Mo 对 Cl 有较强吸附作用, 使氯离子很难脱离, 因此能够提高材料的耐蚀性。

(4) Al、Zr、Mo、Nb 的扩散势垒较高, 对钛合金耐腐蚀性提高有显著作用。实验验证了 Ti-5.5Al-3.0Zr-2.0Sn-0.8Mo-1.5Nb 合金的自腐蚀电流最小, 与计算结果一致。

参考文献

- [1] 魏薪, 董超芳, 徐奥妮, 等. 金属腐蚀的多尺度计算模拟研究进展[J]. 中国材料进展, 2018, 37(1): 1-8.
- [2] 罗湖斌, 胡青苗, 杨锐. 合金化对 β 钛合金热膨胀系数的影响: 第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 399-403.
- [3] 张向超, 杨华明, 陶秋芬. TiO₂ 基纳米材料第一性原理计算模拟的研究进展[J]. 材料工程, 2008, 36(1): 76-80.
- [4] 赵曦, 王昌, 刘汉源, 等. 第一性原理计算在新型医用金属材料中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(S2): 530-534.
- [5] 贾晓, 李金山, 唐斌, 等. Ti-Mo 合金 β 结构稳定性及理论强度的第一性原理研究[J]. 航空材料学报, 2010, 30(3): 1-4.
- [6] Hu X, Tu R, Wei J H, et al. Nitrogen atom diffusion into TiO₂ anatase bulk via surfaces[J]. Computational Materials Science, 2014, 82: 107-113.
- [7] Pan F J, Lin H, Zhai H Z, et al. Pd-doped TiO₂ film sensors prepared by premixed stagnation flames for CO and NH₃ gas sensing[J]. Sensors & Actuators, 2018, 261: 451-459.
- [8] Ranganathan K, Morais A, Isaac N, et al. Study of photo electrochemical water splitting using composite films based on

- TiO₂ nanoparticles and nitrogen or boron doped hollow carbon spheres as photo anodes[J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2016, 422: 165-174.
- [9] Zhang J S, Xu J R, Wang Q Y, et al. Nitrogen and vanadium Co-doped TiO₂ mesosponge layers for enhancement in visible photo catalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2014, 315: 131-137.
- [10] Hu X, Tu R, Wei J H, et al. Nitrogen atom diffusion into TiO₂ anatase bulk via surfaces[J]. Computational Materials Science, 2014, 82: 107-113.
- [11] Ilyasova V V, Phama K D, Zhdanova T P, et al. First-principles study of structure, electronic properties and stability of tungsten adsorption on TiC(111) surface with disordered vacancies[J]. Physica B, 2017, 526: 28-36
- [12] 杨亮, 王才壮, 林仕伟, 等. 氧原子在 α 钛晶体中扩散的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2017, 66(11): 251-260.
- [13] 祝令刚, 胡青苗, 杨锐. β 钛合金中原子与间隙氧的相互作用及氧在 β 钛合金中扩散的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 544-549.
- [14] 刘松, 王寅岗. 氢在钛晶体中扩散行为的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(11): 3100-3106.
- [15] 李媛媛. 苛刻腐蚀环境下钛合金钝化膜的稳定性研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2018, 33(4): 120-126.
- [16] Min X H, Emura S, Nishimura T, et al. Microstructure, tensile deformation mode and crevice corrosion resistance in Ti-10Mo-xFe alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 5499-5506.
- [17] Dong X C, Zhang X X, Cui H, et al. A first principle simulation of competitive adsorption of SF₆ decomposition components on nitrogen-doped anatase TiO₂(101) surface[J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 331-338.
- [18] von Neumann J. Mathematical Foundations of Quantum Mechanics; New Edition[M]. Princeton: Princeton University Press, 2018: 58.
- [19] Ghatak K P. Quantum Effects, Heavy Doping, and the Effective Mass[M]. India: World Scientific, 2017: 756.
- [20] Zhang T T, Feng K, Li Z G, et al. Effects of rare earth elements on the microstructure and wear properties of TiB₂ reinforced aluminum matrix composite coatings: Experiments and first principles calculations[J]. Applied Surface Science, 2020, 530: 147051.
- [21] Dong B X, Yang H Y, Qiu F, et al. Design of TiC_x nanoparticles and their morphology manipulating mechanisms by stoichiometric ratios; Experiment and first-principle calculation[J]. Materials & Design, 2019, 181: 107951.