

Mo- X (B, C, N, O, F) 共掺杂 TiO₂ 体系的光催化协同效应研究*

梁培[†] 王乐 熊斯雨 董前民 李晓艳

(中国计量学院光学与电子科技学院, 杭州 310018)

(2011 年 5 月 4 日收到; 2011 年 7 月 19 日收到修改稿)

采用密度泛函理论平面波超软赝势方法, 计算并分析了 Mo/ X (B, C, N, O, F) 共掺杂 TiO₂ 体系的形成能、电子结构和光学性质, 研究了共掺杂协同效应对于计算体系光催化性能的影响机制. 首先计算出不同掺杂体系的态密度及能带结构, 利用能带理论分析了共掺杂效应对于禁带宽度的调控作用, 进而分析了共掺杂对 TiO₂ 光催化能力和稳定性的协同作用. 结合电荷密度图, 分析原子间的电荷转移情况, 得到计算体系中各原子成键状态. 最后, 结合光吸收谱线分析得出 Mo/C 共掺杂类型在调制 TiO₂ 体系中可见光波段的光催化性能上优势明显, 在催化作用上表现出协同效应. 本文的理论研究对共掺杂方法在 TiO₂ 光催化领域有着一定的指导意义.

关键词: 密度泛函理论, 共掺杂, 光催化, 二氧化钛

PACS: 31.15.es, 31.15.Ve, 61.72.-y, 61.72.Bd

1 引言

二氧化钛 (TiO₂) 是一种具有优异的光化学性能、稳定性好、无毒且成本低的光催化材料^[1-4]. 同时, 由于具有良好的光催化性能, 使得其在染料敏化太阳能电池领域也有着十分重要的意义^[1]. 但其禁带宽度 (3.2 eV) 较宽, 对可见光响应差, 只有波长小于 380 nm 的紫外光 (UV) 才能使其激发产生光生电子-空穴对, 因而其太阳能利用率较低 (约 3%—5%), 严重影响了其在光催化领域的应用推广. 因此对 TiO₂ 进行改性, 提高其在可见光区域的光催化活性是近些年研究的热点^[2].

近年来, 研究者们尝试并采用了各种方法对 TiO₂ 进行修饰改性, 提高其可见光利用效率. 主要手段包含贵金属沉积、离子掺杂、半导体复合、有机染料光敏化催化等. 其中离子掺杂技术是目前应用最为广泛的研究之一, 该方法是以物理或化学方法将离子引入到 TiO₂ 晶格结构中, 通过改变其电荷密度分布, 形成缺陷或改变晶格类型, 从而调节能带结构, 改善光催化性能. 离子掺杂修饰 TiO₂ 包括金属离子和非金属离子掺杂. 采用

金属离子掺杂 (如贵金属、过渡金属^[3] 和稀土金属) 改性 TiO₂ 的研究相对较多. Kim 等^[4] 利用第一性原理的方法研究了 V, W, Cr, Mo 和 Mn 掺杂的 TiO₂(110) 面体系对 CO 的氧化作用, 结果表明掺杂之后的体系的催化效果明显优于未掺杂的体系. 但金属离子掺杂 TiO₂ 往往具有热不稳定性, 且载流子复合速率增加, 从而牺牲其在 UV 区的光催化能力. 2001 年, Asahi 等^[5] 报道了 N 掺杂 TiO₂ 光催化剂 Ti_{2-x}N_x 的制备, 将 TiO₂ 催化剂的光激发波长扩展到可见光区, 并保持其 UV 区催化活性不变, 引发了采用非金属对 TiO₂ 光催化剂进行改性的热潮. 最近利用非金属如 N^[6], F^[7], S^[8], C^[9,10], B^[11-13] 等对 TiO₂ 进行改性的研究逐渐增多, 其中如何提高可见光催化效率和量子效率也逐渐成为 TiO₂ 光催化研究的重要课题. 但是由于非金属掺杂存在容易形成深能级的复合中心的缺点, 人们逐渐开始寻找金属和非金属共掺杂的方式对 TiO₂ 体系的光催化性能进行改进. Long 和 English^[14] 利用广义梯度近似 (GGA)+ U 的方法研究了 F/Zr 共掺杂的锐钛矿型 TiO₂ 的电子结构, 表明共掺杂有利于其光催化性质的改进. 赵学军等^[15] 对 N 和 Fe

* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 61006051) 和浙江省自然科学基金重点项目 (批准号: Y407370) 资助的课题.

[†] E-mail: plianghust@gmail.com

共掺杂的 TiO_2 体系与单掺杂的相比不仅保持了其强氧化还原能力, 还降低了光生载流子的复合概率, 提高了光催化效率. Tan 等^[16] 对 Mo 和 N 掺杂的 TiO_2 体系的研究表明共掺杂有利于光催化性能的提高, 同时可以提高掺杂物的稳定性. Gai 等^[17] 研究了 X/C 共掺杂的 TiO_2 体系, 其研究表明该种 Mo/C 共掺杂能明显地提高 TiO_2 在可见光波段的催化性能. 但是目前对于非金属元素 (B, C, N, O, F) 和大原子半径的金属 (Mo, W 等) 共掺杂的光催化效果和机理的研究尚不十分清晰.

基于以上的研究, 笔者认为催化效应中稳定性和电荷转移是两个重要的方面, Mo 和非金属元素共掺杂对于 TiO_2 体系的光催化性质有着重要的促进作用, 其中必然存在着一定的共性协同机制. 但从目前的研究来看, 还未曾有关于 Mo-X(B, C, N, O, F) 共掺杂 TiO_2 体系的系统研究. 因此, 本文拟采用第一性原理密度泛函理论, 系统地研究 Mo 和非金属 X(B, C, N, O, F) 共掺杂的 TiO_2 体系的电子结构和光学性质, 为解释 Mo 和非金属共掺杂促进光催化协同作用的机制、开发高效的 TiO_2 基的光催化剂提供理论基础.

2 模型和计算方法

本文采用基于密度泛函理论^[18] 的平面波超软赝势方法^[19,20], 交换关联能采用 GGA 中 PW-91 方案^[21]. 根据文献^[22, 23], 该方案计算出的 TiO_2 几何结构参数比 PBE 和 RPBE 方案更接近实验值. 计算中平面波截断能 E_{cut} 取为 380 eV. 在描述离子实与价电子之间的相互作用时, 选取的价电子组态分别为 B: $2s^2 2p^1$, C: $2s^2 2p^2$, N: $2s^2 2p^3$, O: $2s^2 2p^4$, F: $2s^2 2p^5$, Ti: $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, Mo: $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$, 其他轨道电子视为芯电子进行计算. 自洽场运算中, 应用了 Pulay 密度混合法^[24], 自洽精度设为每个原子能量收敛至 2.0×10^{-6} eV, 原子受力不超过 0.1 eV/nm. 在对模型的结构优化中, 采用了 BFGS 算法^[24], 每个原子能量收敛至 2.0×10^{-5} eV 以内. 第一 Brillouin 区按 $5 \times 5 \times 3$ 进行分格, 后面的所有计算均采用相同的设置. 本文所有的计算工作采用 CASTEP 软件^[25] 完成.

锐钛矿型 TiO_2 ($I4_1/amd$) 属四方晶系, 每个晶胞包含四个 TiO_2 单元. 对建立的晶胞进行优化后, 晶胞参数分别为 $a = b = 0.3784$ nm, $c = 0.9712$ nm, 与 Burdett^[26] 用中子衍射实验在 15 K 的低温下

获得的值相比, 误差分别仅为 +0.057%, +2.214%, +2.324%. 在此基础上建立了 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞结构, 总共 48 个原子, 如图 1 所示. 首先建立 Mo 和 X 单掺杂模型 (Mo_{Ti} 和 X_{O}), 即用 Mo 原子取代 Ti 原子 (A 位置) 或者用 X 原子取代 O (B 位置), 之后再建立共掺杂模型 (其中 Mo/O 共掺杂模型即 Mo 单掺杂模型, 为了表述一致而做如此规定). 因为极高的形成能及不稳定性, X 和 Mo 的间隙缺陷模型在本文中均不予考虑, 本文仅仅考虑替代缺陷对于掺杂体系的性质的作用机制.

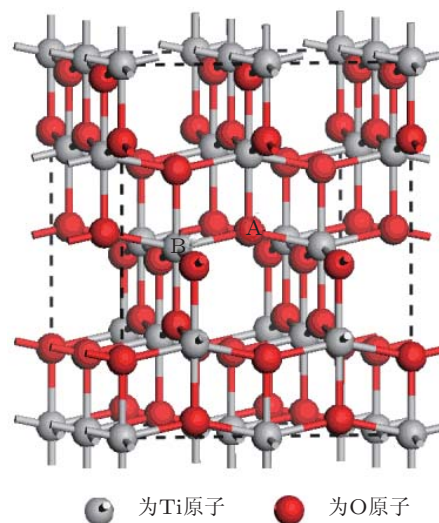


图 1 Mo/X 共掺杂 $2 \times 2 \times 1$ 的 TiO_2 超胞结构

3 结果与讨论

3.1 结构和稳定性

首先对掺杂 TiO_2 模型进行几何结构优化, 发现 Mo 和 X 掺杂 TiO_2 对几何结构的影响程度不同, 掺杂后体系的稳定性也发生了较大变化. 为了比较掺杂模型结构的稳定性, 计算了掺杂 TiO_2 的形成能.

杂质形成能 E_f 通常被用作分析比较不同离子掺杂的相对难易程度. 本文 E_f 定义为

$$E_f = E_{\text{T}}(\text{doped}) - E_{\text{T}}(\text{undoped}) - E_{\text{Mo}} - \frac{1}{2}E_{\text{X}_2} + E_{\text{Ti}} + \frac{1}{2}E_{\text{O}_2}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{T}}(\text{doped})$ 是掺杂后的体系总能量, $E_{\text{T}}(\text{undoped})$ 是与掺杂体系相同大小的纯 TiO_2 的超晶胞体系总能量 E_{X_2} , E_{O_2} , E_{Mo} , E_{Ti} 分别是 X_2 分子, O_2 分子, 单质 Mo, 单质 Ti 的能量. 所得到的结果如表 1 所示. 从表 1 中可以看出, Mo/O 共掺杂

的形成能最高,而 Mo/C 共掺杂的形成能最低,这说明相比于 Mo 元素单掺杂,Mo 与非金属元素共掺杂更容易实现,可见非金属元素与 Mo 之间必定存在着相互促进对方渗透的作用. 负的形成能表示该元素掺杂的体系反应为放热反应,掺杂原子与周围原子成键作用所减少的体系能量高于因几何畸变带来的应力能.

3.2 电子结构研究

为了研究掺杂对 TiO₂ 电子结构的影响,计算了不同非金属原子与 Mo 双掺杂后的能带结构. 由于交换关联能采用 GGA,使计算的带隙 (2.25 eV) 小于实验值 (3.23 eV). 对于纯 TiO₂,如图 2(f) 所示, Fermi 能级附近的价带主要由 O 原子 2p 轨道组成,导带由 Ti 原子 3d 轨道组成. 由于一个 Ti⁴⁺ 被六个 O²⁻ 包围,构成 TiO₆ 八面体,根据晶体场理论^[24], d 轨道分裂成 t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) 和 e_g(d_{z²}, d_{x²-y²}) 态两个部分,这使得 Fermi 能级附近的导带被分裂成上、下两部分. 导带和价带中分别存在部分的 O 2p 和 Ti 3d 态,这说明在 Ti—O 间存在部分的共价键作用.

从图 2(a) 可以看出, Mo/B 掺杂后带隙减小为 1.17 eV,导带底附近出现了几个明显的杂质能级,其中电位最低的杂质能级处于半填充状态,作为施主能级,容易成为电子和空穴的复合中心. 同时,这些杂质能级的出现有效减小了体系的禁带宽度,使得电子实现带间跃迁所需要的光子能量更低,将体系的光吸收范围由紫外区域扩展到可见光区域. 图 2(b) 显示 Mo/C 掺杂后带隙减小为 1.44 eV,与图 2 中其他的能带结构图相比,导带和价带的

位置发生了较大的变化,主要表现在 Mo 的 t_{2g} 杂质能级向上移动,与 Ti 的 3d 能级有更大的重叠(见图 3,共掺杂体系的分波态密度(PDOS)),导带与价带均明显上移. 同时该掺杂体系在价带顶和导带底附近均出现了杂质能级,而且导带下方施主杂质能级上的一个电子刚好补偿价带顶上方受主杂质能级上的一个空穴,这将分别成为电子或者空穴的捕获中心,减少电子和空穴的复合,提高量子产率,使掺杂后的 TiO₂ 材料表现出显著的半导体特征. 从图 2(c) 可以看出, Mo/F 共掺杂体系在导带下方出现了半填充的施主杂质能级,带隙略微减小,且导带与价带均稍稍偏下. 图 2(d) 显示 Mo/N 共掺杂体系尽管也在导带底附近出现了明显的杂质能级,但并没有显著的减小带隙,掺杂后的带隙为 1.83 eV,仅比纯 TiO₂ 低 0.42 eV,远没有理想中的效果好. 图 2(e) 显示 Mo/O 共掺杂体系,未出现明显的杂质能级,Mo 取代 Ti 后,周围原子配位数没有发生变化,而 Mo 比 Ti 原子多一个电子,Mo 的 3d-t_{2g} 能级电位稍低于 Ti 的 3d-t_{2g} 能级,见图 3(e). 此外,从表 1 中可以看出,Mo 掺杂后,Mo 原子的净布居数比 Ti 小 0.13 e,而周围的 O 原子净布居数减少了 0.03 e. 这些说明 Mo—O 键的共价性强于 Ti—O 键.

图 2(g) 是不同非金属与 Mo 共掺杂的 TiO₂ 体系总态密度图. 图中很清楚地反映出, Mo/C 共掺杂和 Mo/B 共掺杂两种情况明显优于其他掺杂的情况,使带隙得到了有效的减小. 但是在 Mo/B 共掺杂的体系中, Fermi 能级已经落在了导带上,所以,根据这些分析, Mo/C 体系有益于电子的迁移,能够较好地促进光催化中电子转移的发生.

表 1 掺杂体系结构优化后的物理参数 (体系的形成能 E_f, 键长, 净电荷布居, 其中 Mo/X 表示的是 Mo 和 X 元素共掺杂的 TiO₂ 体系)

计算体系	Mo/B	Mo/C	Mo/N	Mo/O	Mo/F	
E _f /eV	-19.742	-15.358	-18.459	-21.641	-19.955	
键长/Å	Mo-O	1.906	1.901	2.073	2.004	1.986
	Mo-X	1.899	1.747	1.749	1.985	2.008
	Ti-X	2.056	2.010	2.025	1.892	1.938
	Ti-O	2.373	2.361	1.995	2.062	1.984
净电荷/e	Ti	1.23—1.34	1.30—1.35	1.31—1.36	1.33—1.35	1.30—1.35
	O	-0.62—-0.68	-0.63—-0.68	-0.66—-0.67	-0.65—-0.68	-0.66—-0.69
	Mo	1.02	1.20	1.31	1.33	1.31
	X	-0.27	-0.53	-0.64	-0.67	-0.48

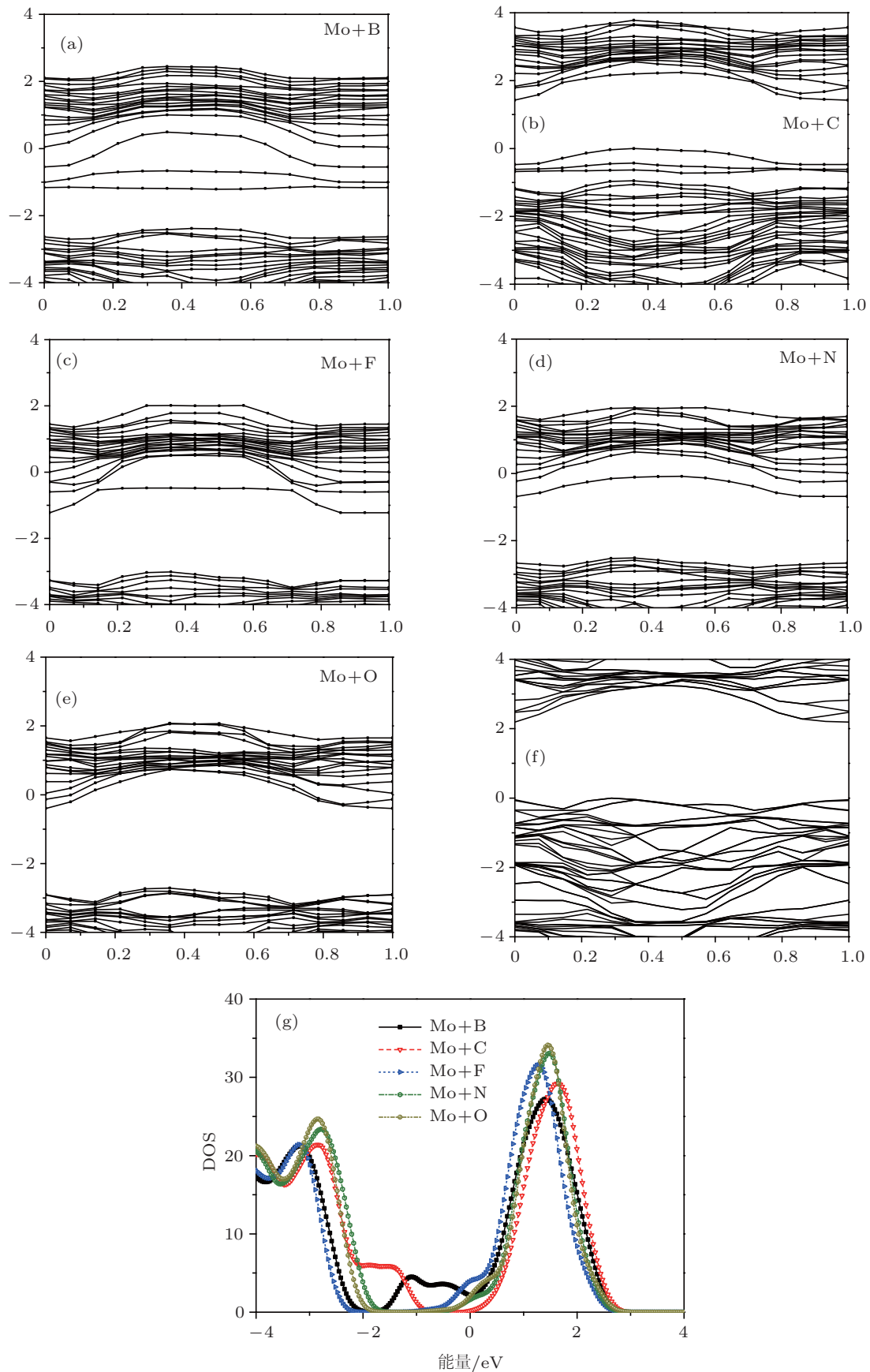


图2 Mo-X(B, C, N, O, F) 共掺杂 TiO_2 体系的电子结构 (a) Mo/B 共掺杂体系的能带结构; (b) Mo/C 共掺杂体系的能带结构; (c) Mo/F 共掺杂体系的能带结构; (d) Mo/N 共掺杂体系的能带结构; (e) Mo/O 共掺杂体系的能带结构; (f) 未掺杂体系的能带结构; (g) 五种不同的共掺杂体系的总态密度

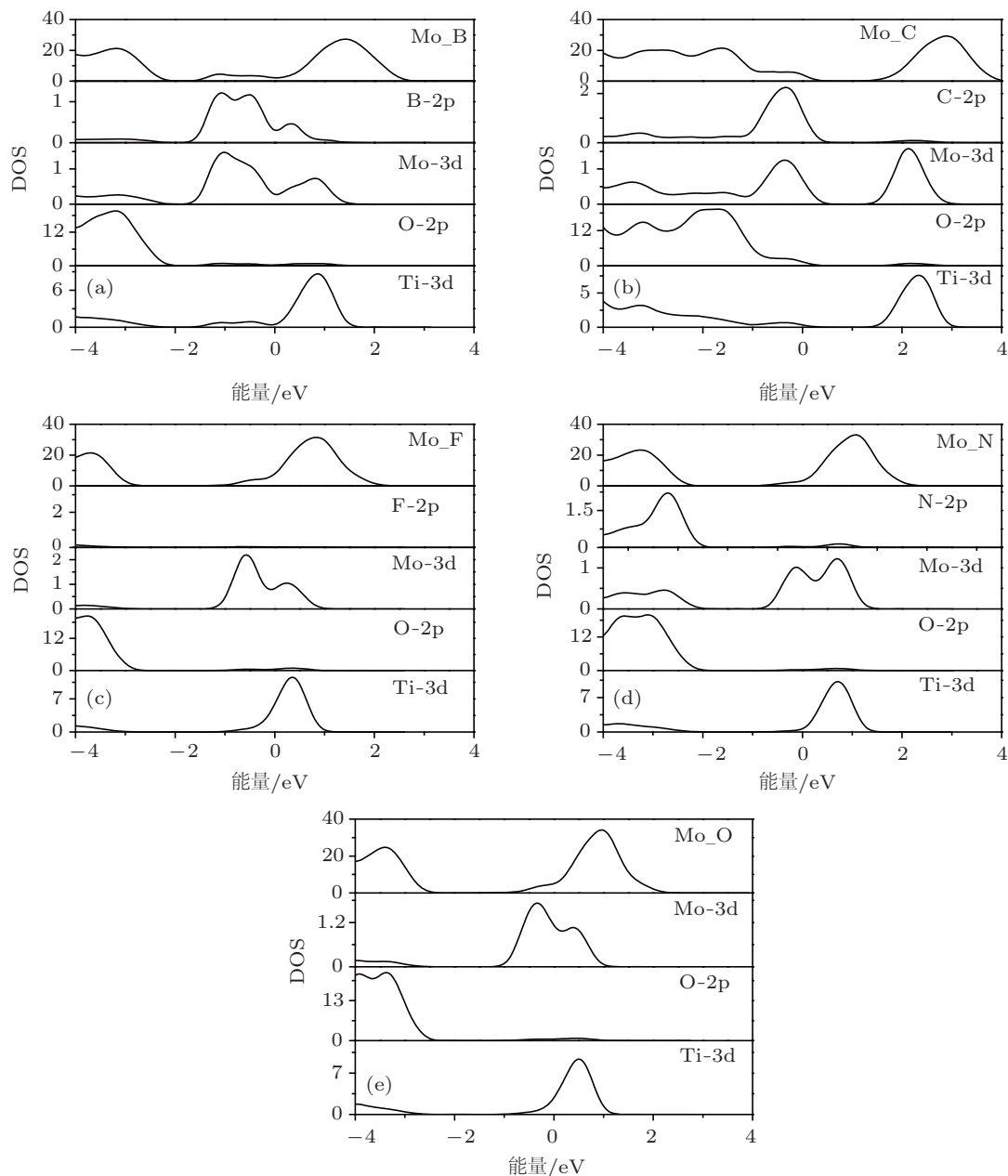


图 3 Mo-X(B, C, N, O, F) 共掺杂 TiO₂ 体系的 PDOS (a) Mo/B 共掺杂体系的 PDOS 结构; (b) Mo/C 共掺杂体系的 PDOS 结构; (c) Mo/F 共掺杂体系的 PDOS 结构; (d) Mo/N 共掺杂体系的 PDOS 结构; (e) Mo/O 共掺杂体系的 PDOS 结构

图 4 给出了 Mo/X 共掺杂 TiO₂ 的 [010] 晶面的面电荷密度图。在此采用以 Mo/O 为基准比较其他非金属元素掺杂体系的电子云分布情况的方法来分析。几何优化后图 4(e) 结果显示, Mo 原子单掺杂时, O 原子向 Mo 方向偏移, 可见 Mo 与 O 间的相互作用明显强于 Ti 与 O 间的作用。从图 3 Mo-X(B, C, N, O, F) 共掺杂 TiO₂ 体系的 PDOS 可以看出, Mo 和非金属元素的掺杂导致了晶格畸变, 导致以 Mo 原子为中心的八面体结构发生扭曲, 这种不对称的晶体场使原子能级简并度降低而表现出很强的能级分裂现象, 即 Mo 3d-t_{2g} 能级明显下

移, Mo 3d-e_g 上移, 价带顶上方的杂质能级到导带底下方的杂质能级的距离减小, 同时 Mo 3d-t_{2g} 轨道与 Ti 3d-t_{2g} 的杂化作用增强, Ti 3d-t_{2g} 能级下移。图 4(a), (b), (d) 显示 Mo/B, Mo/C, Mo/N 共掺杂后, 非金属原子 B, C, N 都明显向 Mo 原子方向偏移, 其中 C 原子的电子云与 Mo 原子的重叠程度最高, 相互作用最强。而图 4(c) 中显示的 Mo/F 共掺杂后的电荷密度分布, 就非金属原子与 Mo 原子之间的相互作用来看, 其与 Mo/O 相比并无太大变化, 只是 F 原子略微向 Mo 原子方向有所偏移, 并未显示出明显的优势。

共掺杂后的 TiO_2 体系中, Mo-X 的强成键作用导致 Ti-X 的成键作用减弱, 以至于 O 2p 和 Ti 3d 能级分裂减弱, 能带展宽减小, 带隙增加. 这说明, 共掺杂 Mo 与 X 之间的相互作用对能带的调制有很大影响.

3.3 光学性质研究

通常情况下, 杂质能级和带隙宽度的改变对 TiO_2 的光吸收都有重要影响. 为了进一步分析共掺杂协同效用对 TiO_2 可见光吸收的作用机理, 本文计算了 Mo/X 共掺杂 TiO_2 体系的光学性质. 计算中采用多晶模型, 获得如图 5 的吸收光谱. 由于仅仅考虑掺杂对吸收带边相对移动的影响, 没有对带隙进行修正.

从图 5 中可以看出, Mo/C 的吸收带边大约在 400 nm, 其余几种掺杂模型的吸收带边大约在 450 nm, 这对应于价带顶到导带底间电子的跃迁, 这个结论和 Gai 等的研究是一致的^[17]. Mo/B 共掺杂体系在可见光范围内的吸收强度优势相对比较明显, 比 Mo/N 及 Mo/O 都高出约三个数量级, 且相对比较稳定, 在可见光范围内吸收强度始终保持在 2×10^4 左右. Mo/F 共掺杂体系从可见光的长波段约 550 nm 开始, 吸收能力逐渐变强; Mo/O 体系也有类似表现, 从约 650 nm 开始增长, 但增长幅度不及前者大. Mo/C 共掺杂体系的吸收强度在可见光的短波长范围内 (400—630 nm 左右), 优于 Mo/N, Mo/O, Mo/F, 但不及 Mo/B 体系稳定, 且存在一个很长的缓冲区.

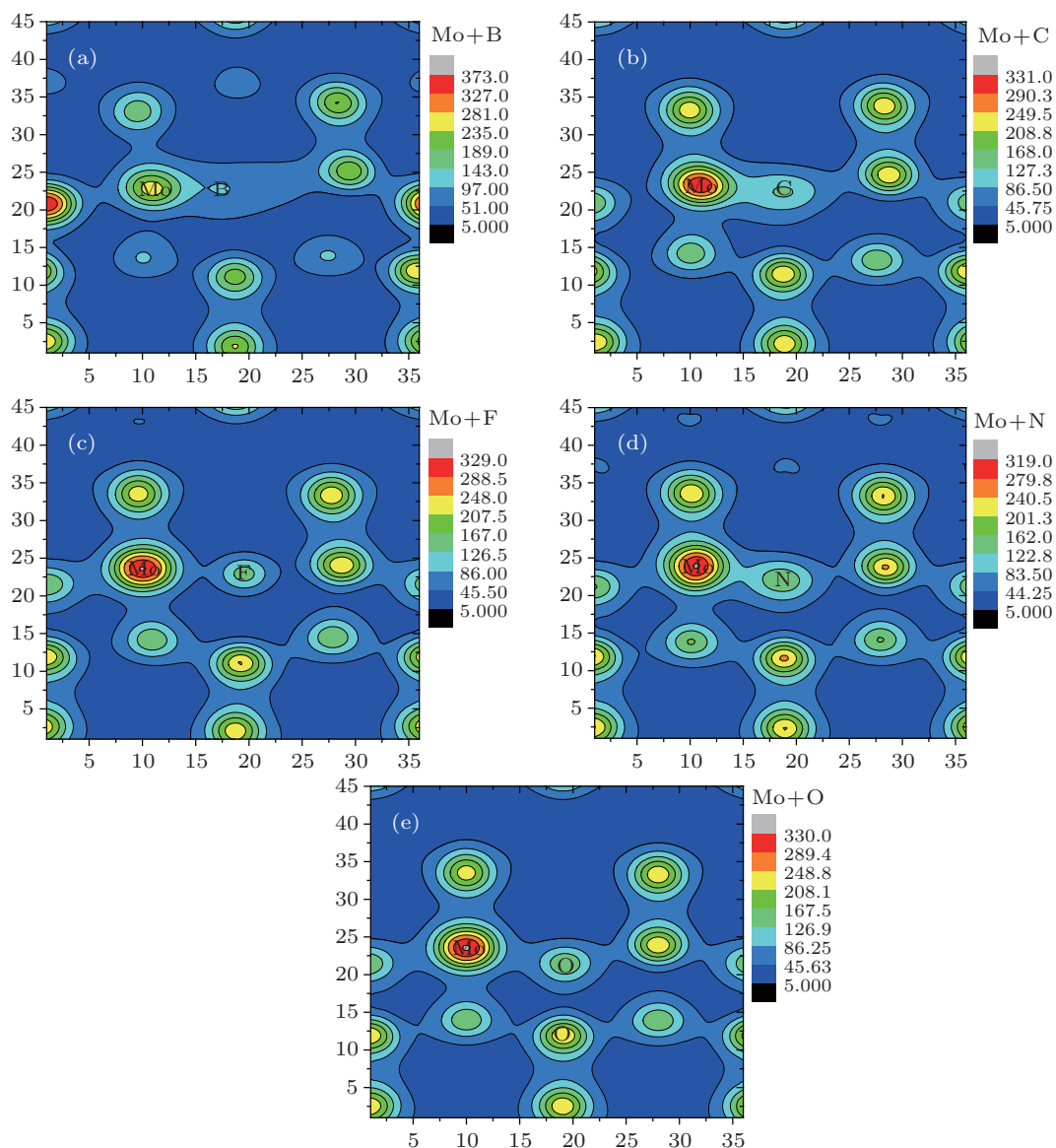
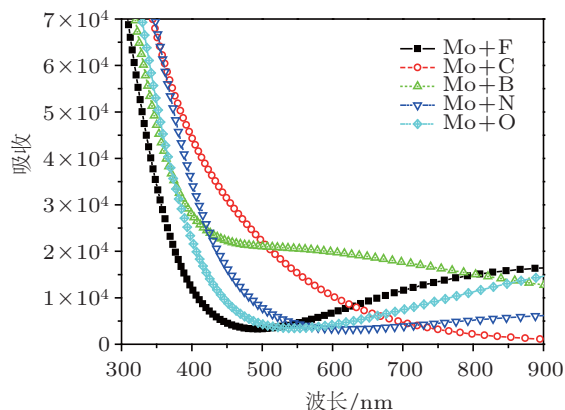


图 4 Mo-X(B, C, F, N, O) 共掺杂 TiO_2 体系沿 y 轴方向以一定深度切割所得到的 [010] 晶面电荷密度图 (a) Mo/B 共掺杂体系; (b) Mo/C 共掺杂体系; (c) Mo/F 共掺杂体系; (d) Mo/N 共掺杂体系; (e) Mo/O 共掺杂体系

图5 不同的非金属共掺杂 TiO₂ 体系的吸收谱

4 结论

本文利用第一性原理计算了 Mo 与非金属元素 B, C, N, O, F 形成的 Mo-X 共掺杂对 TiO₂ 的电子结构和光学性质的影响. 主要得到以下几点结论: 1) Mo 单掺杂对结构的影响不大, 而非金属共掺杂对结构的影响十分明显, 电荷密度图揭示 Mo/C 和 Mo/N 均表现有团聚成键的趋势, 计算出的形成能也证实了该现象, 负的形成能说明了掺杂原子与周围的原子成键, 其成键作用减少的体系能量高

于因几何畸变带来的应力能; 2) 共掺杂体系的能带结构图中清晰地表明, Mo/B 和 Mo/N 两种共掺杂 TiO₂ 体系显著减小带隙, 并使施主杂质能级上的一个电子刚好补偿受主杂质能级上的一个空穴, 成为电子或者空穴的捕获中心, 有利于光生电子-空穴对的分离, 有效提高量子产率; 3) 从可见光范围内的吸收谱线可以看出, Mo/B 共掺杂 TiO₂ 体系在可见光吸收范围内优势明显, 吸收强度远大于其他非金属掺杂的情况.

总而言之, Mo/X 共掺杂 TiO₂ 可以有效调制体系的能带结构, 从而在扩大可见光吸收范围的同时大大提高可见光吸收强度, 在性能上远优于单掺杂体系, 而其中 Mo/C 共掺杂的表现尤其突出. 此外, 由于 Mo/X 共掺杂的补偿效应, 形成的杂质能级也有利于提高量子产率. 本研究对 Mo/X 一系列共掺杂结果进行了分析, 对于之前 Mo/C 共掺杂研究的结果给出了理论论证, 并进行了横向比较, 同时也提出了如 Mo/B 或 Mo/N 共掺杂研究的可能性, 对 TiO₂ 光催化领域研究的提高有一定的指导意义.

感谢清华大学环境学院马新国博士后的有益讨论和对论文修改的意见.

- [1] O'regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Linsebigler A L, Lu G P, Yates J T 1995 *Chem. Rev.* **95** 735
- [3] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6592 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 张瑾, 朱忠其 2007 物理学报 **56** 6592]
- [4] Kim H Y, Lee H M, Pala R G S, Shapovalov V, Metiu H C 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 12398
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [6] Yang K, Dai Y, Huang B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12086
- [7] Wu X W, Wu D J, Liu X J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4788 (in Chinese) [吴雪炜, 吴大建, 刘晓峻 2010 物理学报 **59** 4788]
- [8] Wang Y, Meng Y, Ding H, Shan Y, Zhao X, Tang X 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 6620
- [9] Park J H, Kim S, Bard A J 2006 *Nano Lett.* **6** 24
- [10] Xu L, Tang C Q, Qian J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2721 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 钱俊 2010 物理学报 **59** 2721]
- [11] Finazzi E, Di Valentin C, Pacchioni G 2008 *J. Phys. Chem. C* **113** 220
- [12] Yang K, Dai Y, Huang B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 18985
- [13] Chen X, Burda C 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5018
- [14] Long R, English N J 2010 *Chem. Phys. Lett.* **498** 338
- [15] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [16] Tan K, Zhang H, Xie C, Zheng H, Gu Y, Zhang W 2010 *Catal. Commun.* **11** 331
- [17] Gai Y Q, Li J B, Li S S, Xia J B, Wei S H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 36402
- [18] Argaman N, Makov G 2000 *Am. J. Phys.* **68** 69
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [20] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [23] White J A, Bird D M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4954
- [24] Pulay P 1980 *Chem. Phys. Lett.* **73** 393
- [25] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [26] Burdett J 1995 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **51** 547

Research on the photocatalysis synergistic effect of Mo- X (B, C, N, O, F) codoped TiO_2 *

Liang Pei[†] Wang Le Xiong Si-Yu Dong Qian-Min Li Xiao-Yan

(China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 4 May 2011; revised manuscript received 19 July 2011)

Abstract

The plane-wave ultrasoft pseudopotentials based on the density functional theory is used to study the formation energy, the electronic structure and the optical properties of molybdenum and different nonmetallic elements codoped anatase TiO_2 , where the nonmetallic elements are boron, carbon, nitrogen, oxygen and fluorine. Firstly, we calculate the total densities of states and the band structures of different kinds of codoping TiO_2 , and analyse the codoping modulation effect on band gap by using the energy band theory. Furthermore, we analyse the synergistic effects on stability and catalysis of TiO_2 caused by codoping. And then the state of each atom's bond effect is obtained by analysing the total density map. Finally, we come to the conclusion that molybdenum-carbon codoping structure is superior to others on modulating the photocatalysis of TiO_2 in visible light. Our theoretical research will be instructive and meaningful for photocatalysis area of TiO_2 in the future.

Keywords: densit functional theory, codoped, photocatalysis, TiO_2

PACS: 31.15.es, 31.15.Ve, 61.72.-y, 61.72.Bd

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61006051) and the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. Y407370).

[†] E-mail: plianghust@gmail.com