

# N, Co 共掺杂锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的第一性原理研究\*

张学军<sup>1)</sup> 张光富<sup>1)</sup> 金辉霞<sup>1)</sup> 朱良迪<sup>2)</sup> 柳清菊<sup>2)†</sup>

1) (湖南城市学院通信与电子工程学院, 益阳 413000)

2) (云南大学云南省高校纳米材料与技术重点实验室, 昆明 650091)

(2012 年 4 月 20 日收到; 2012 年 8 月 1 日收到修改稿)

采用第一性原理平面波超软赝势方法研究了 N, Co 共掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的微观结构和光学性质. 结果表明: N, Co 共掺杂后  $\text{TiO}_2$  晶格中产生的偶极矩使光生电子 - 空穴对更有效地分离; 在  $\text{TiO}_2$  导带和价带之间形成了新的杂质能级, 一方面使吸收带边红移到可见光区, 光吸收性能明显增强, 另一方面有利于光生电子 - 空穴对的分离, 提高  $\text{TiO}_2$  的光量子效率; 与纯  $\text{TiO}_2$  相比, N, Co 共掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  带边的氧化还原势只有微小的变化, 共掺杂后  $\text{TiO}_2$  的强氧化还原能力得以保持.

**关键词:** 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 第一性原理, N, Co 共掺杂, 微观机理

**PACS:** 71.15.Mb, 71.55.-i, 78.20.-e

**DOI:** 10.7498/aps.62.017102

## 1 引言

$\text{TiO}_2$  因其具有氧化能力强、化学性质稳定、成本低以及无毒等优点, 成为研究最广泛、最具潜在价值的光催化材料<sup>[1,2]</sup>. 然而纯  $\text{TiO}_2$  带隙较宽 (锐钛矿相约为 3.23 eV), 仅能响应波长小于 384 nm 的紫外光, 太阳能利用率很低; 同时它的光生电子 - 空穴对容易复合, 光量子效率低. 上述两个方面的问题已成为  $\text{TiO}_2$  光催化应用的瓶颈. 因此, 提高  $\text{TiO}_2$  对可见光的吸收和光量子效率是对其进行改性的关键<sup>[3-5]</sup>.

已有研究表明, 采用掺杂非金属离子<sup>[6,7]</sup> 或金属离子<sup>[8,9]</sup> 对  $\text{TiO}_2$  进行改性, 可以改善  $\text{TiO}_2$  的光催化性能, 实现其对可见光的响应. 自从 Stao<sup>[10]</sup> 首次报道 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  表现出可见光活性以来, N 掺杂  $\text{TiO}_2$  无论在实验还是在理论上都得到了广泛研究和初步应用<sup>[11-13]</sup>. 但是 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  在可见光区光吸收系数很小, 对太阳能的利用仍然十分有

限. 而将过渡金属离子注入  $\text{TiO}_2$  晶格中, 可以显著改善  $\text{TiO}_2$  的紫外 - 可见光谱<sup>[14-17]</sup>. 闫石等<sup>[18]</sup> 采用聚合络合法制备钴掺杂  $\text{TiO}_2$ , 结果表明样品主要成分为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , Co 掺杂能明显改善材料的光吸收性能并提高其光催化制氢反应活性, 并且 Co 掺杂能抑制  $\text{TiO}_2$  晶粒的长大, 可得到比表面积更大的  $\text{TiO}_2$  晶粒, 有利于提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性. 实验研究表明, 某些金属离子和 N 离子共同掺入  $\text{TiO}_2$  中, 利用阴阳离子之间的协同效应, 可以有效调制体系的能带结构, 得到的光催化剂具有比单一元素掺杂更高的光催化性能. 施晶莹等<sup>[19]</sup> 制备了 N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜电极, 结果表明 N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜电极的可见光光电响应比单掺杂的高. 愈慧丽等<sup>[20]</sup> 制备了 N, Co 共掺杂纳米光催化剂  $\text{TiO}_2$ , 结果表明样品为单一的锐钛矿相, 平均粒径为 11.1 nm, 比表面积为 140.77  $\text{m}^2/\text{g}$ , 并且吸收带边红移现象明显, 吸收可见光的性能强, 具有良好的可见光催化活性. 但 N, Co 共掺杂改性  $\text{TiO}_2$  的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50862009, 51062017) 和湖南省科技计划项目 (批准号: 2011FJ3174) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qjliu@yun.edu.cn

微观机理未见报道, 尤其缺乏对离子间协调作用机理的研究. 为此, 本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波超软赝势方法计算并分析比较 N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$  与 N 掺杂  $\text{TiO}_2$ , Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  及纯  $\text{TiO}_2$  在晶体结构、结合能、电子结构、光学性质以及氧化还原能力等方面的差异, 从理论上对 N, Co 掺杂后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  催化剂活性增强的机理进行探讨.

## 2 理论模型及计算方法

共掺杂后体系能量最低时所对应的 N, Co 掺杂位置即为可能位置. 在前期工作中, 我们系统计算了 N, Co 不同位置掺杂时体系的能量, 最终选择了体系能量最小所对应的位置, 即如图 1 所示的 N, Co 掺杂位置. 图 1 为掺杂后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞模型, 其中一个 Co 原子替代一个 Ti 原子位, 一个 N 原子替代一个 O 原子位, 因此一个超晶胞共含有 48 个原子, 其中 15 个 Ti 原子, 31 个 O 原子, 1 个 Co 原子和 1 个 N 原子, 掺杂原子浓度为 2.08%. 而且在前期工作中发现理论结果与实验结果相符, 说明所建立的模型合理及所选择的掺杂位置合理. N 掺杂  $\text{TiO}_2$  超晶胞、Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  超晶胞以及纯  $\text{TiO}_2$  超晶胞都采用同样的方法构建. 在此基础上, 采用基于 DFT 的从头算量子力学程序 CASTEP<sup>[21]</sup> 进行计算. 计算过程分为 3 步: 首先对构建的超晶胞进行结构优化, 结构优化的收敛条件为每个原子的能量变化在  $5 \times 10^{-6}$  eV 以内, 原子最大位移为  $5 \times 10^{-5}$  nm, 原子受力不超过 0.01 eV/nm, 晶体内部应力不超过 0.02 GPa; 然后采用局域密度近似法对优化后的理论模型进行单电子能量计算; 最后计算得到纯的和掺杂  $\text{TiO}_2$  晶体的能带、态密度 (density of states, DOS)、各原子的分波态密度 (projected density of states, PDOS)、光学性质以及氧化还原能力. 在计算中, 价电子平面波函数截断能  $E_{\text{cut}}$  设置为 380 eV, 交换关联能采用 Ceperley 等提出的 CA-PZ 方案<sup>[22,23]</sup>, 各原子的价电子组态分别为 Ti  $3s^2 3p^6 3d^4 s^2$ ; O  $2s^2 2p^2$ ; N  $2s^2 2p^3$ ; Co  $3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ . 采用  $3 \times 7 \times 3$  的 Monkhorst-Pack<sup>[24]</sup> 特殊  $k$  点对第一 Brillouin 区求和, 所有计算都在倒易空间中进行. 在  $\text{TiO}_2$  光学性质的计算中, 为了与实验结果进行比较, 采用非极化多晶模型, 并使用“剪刀算符”对结果进行修正. 以上建模与计算方法已被本课题组成功应用于非金属和金属共掺杂  $\text{TiO}_2$  微观结构和

光学性质的理论研究中<sup>[25–27]</sup>.

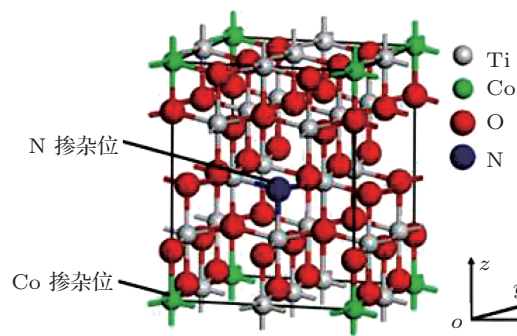


图 1 N, Co 共掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞模型及掺杂原子的位置示意图

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 晶体结构及其稳定性

对构建模型进行几何优化, 由能量最小原理, 得到了体系各原子处于最稳定位置. 对应的不同掺杂下体系结构优化后的晶格畸变 ( $\Delta V$ )、平均键长 ( $L$ )、由 Mulliken 布居分析得到的平均净电荷 ( $q$ )、成键原子间的平均重叠布居数 ( $P$ ) 以及八面体的平均偶极矩 ( $D$ ), 如表 1 所示. 从表 1 可以看出: 在纯  $\text{TiO}_2$  体系中,  $\text{TiO}_6$  是无扭曲的对称结构, 其八面体偶极矩为 0. 在 N 掺杂体系中, 晶格体积相对纯  $\text{TiO}_2$  体系增大了,  $\text{TiO}_6$  和  $\text{TiNO}_5$  八面体平均偶极矩不为 0<sup>[25]</sup>. 在 Co 掺杂体系中, 由于 Co 的电负性 1.88 大于 Ti 的电负性 1.54, 同时 Co 离子半径 ( $\text{Co}^{3+}$  半径为 0.063 nm,  $\text{Co}^{4+}$  的半径更小) 小于 Ti 离子半径 ( $\text{Ti}^{4+}$  的半径为 0.068 nm), Co—O 键键长比 Ti—O 键短, 使其晶格体积相对纯  $\text{TiO}_2$  体系减小了  $3.898 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ , 说明 Co 掺杂抑制了  $\text{TiO}_2$  晶粒的生长, 这与文献 [16–18] 的实验结果一致. 在 N, Co 共掺杂体系中, Co—O 键键长比 Ti—O 键短, 而 Ti—N 键键长稍长于 Ti—O 键, 故体积减小了  $2.762 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ , 但是比 Co 单掺杂引起体系的体积变化小; 与 Co (或 N) 单掺杂体系相比, 共掺杂体系的 Co—O 键、Ti—N 键的平均重叠布居数均增大, 而 Ti—O 键的平均重叠布居数减小, 比较 Ti—N 键、Ti—O 键、Co—O 键的重叠布居数, Co—O 键的最小. 这些数据表明: N, Co 共掺杂后, 晶格中 Ti—N 键与 Co—O 键的共价性增强, 离子性减弱, 而 Ti—O 键的共价性减弱, 离子性增强, 但是 Ti—O 键的共价性仍然高于 Co—O 键, Co—O 键的离子性最强<sup>[26,27]</sup>. 这也说明掺杂后原子间成

键性质发生了变化, 而原子的电荷量会因原子间成键性质的变化而发生一定的变化. 正由于掺杂后的  $\text{TiO}_2$  晶体发生了畸变, 原子间的键长、原子的电荷量都发生变化, 导致掺杂后以 Ti 为中心的  $\text{TiO}_6$  八面体、 $\text{TiNO}_5$  八面体或者以 Co 为中心的  $\text{CoO}_6$  八面体中的负电荷中心都不再与相应的正

电荷中心重合, 从而产生内部偶极矩, 有利于光生电子 - 空穴对分离 [28]. 相对 N, Co 单掺杂, N, Co 共掺杂使  $\text{TiO}_2$  晶体的内部偶极矩变化尤其明显, 这说明它能使  $\text{TiO}_2$  的光生电子 - 空穴对分离更为有效, 更有利于提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性.

表 1 不同掺杂下体系结构优化后的物理参数

|                                          | 纯 $\text{TiO}_2$ [25] | N 掺杂 [25] | Co 掺杂  | N, Co 共掺杂 |        |
|------------------------------------------|-----------------------|-----------|--------|-----------|--------|
| $L/10^{-1} \text{ nm}$                   | Ti—O                  | 1.933     | 1.935  | 1.931     | 1.934  |
|                                          | N—O                   |           | 2.678  |           | 2.661  |
|                                          | Ti—N                  |           | 1.950  |           | 1.943  |
|                                          | Co—O                  |           |        | 1.881     | 1.880  |
| $\Delta V/10^{-3} \text{ nm}^3$          |                       | 1.049     | -3.898 | -2.762    |        |
| $q/e$                                    | Ti                    | 1.290     | 1.256  | 1.271     | 1.260  |
|                                          | O                     | -0.630    | -0.629 | -0.623    | -0.620 |
|                                          | N                     |           | -0.580 |           | -0.59  |
|                                          | Co                    |           |        | 0.92      | 0.92   |
| $P$                                      | Ti—O 键                | 0.3467    | 0.3468 | 0.3484    | 0.3434 |
|                                          | Ti—N 键                |           | 0.3933 |           | 0.4033 |
|                                          | Co—O 键                |           |        | 0.2917    | 0.2950 |
| $D/10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}^{-1}$ | $\text{TiO}_6$        | 0         | 0.1032 | 0.1884    | 0.2645 |
|                                          | $\text{CoO}_6$        |           |        | 0.0291    | 0.0869 |
|                                          | $\text{TiNO}_5$       |           | 0.6481 |           | 0.6729 |

晶体的结构稳定性与其结合能密切相关, 晶体的结合能是由原子结合为晶体所释放的能量, 即晶体分解成单个原子时外界所做的功, 结合能越小, 则形成的晶体越稳定. 结合能计算公式 [29] 为

$$E_{\text{binding}} = \frac{E_{\text{tot}} - n_{\text{N}}E_{\text{N}} - n_{\text{Co}}E_{\text{Co}} - n_{\text{O}}E_{\text{O}} - n_{\text{Ti}}E_{\text{Ti}}}{n_{\text{N}} + n_{\text{Co}} + n_{\text{O}} + n_{\text{Ti}}}, \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{tot}}$  为不同掺杂下超晶胞结构优化后的基态总能量,  $E_{\text{Co}}$ ,  $E_{\text{O}}$ ,  $E_{\text{Ti}}$ ,  $E_{\text{N}}$  分别为孤立原子 Co, O, Ti, N 的能量,  $n_{\text{Co}}$ ,  $n_{\text{O}}$ ,  $n_{\text{Ti}}$  和  $n_{\text{N}}$  分别为超晶胞中 Co, O, Ti 和 N 的数量. 纯  $\text{TiO}_2$ , N 掺杂  $\text{TiO}_2$ , Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  及 N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$  超晶胞中的 Co, O, Ti 和 N 的数量分别为 0, 32, 16, 0; 0, 31, 16, 1; 1, 32, 15, 0; 1, 31, 15, 1. 对不同掺杂下超晶胞进行优化, 得到了优化后晶胞的总能量  $E_{\text{tot}}$ , 然后按照 (1) 式计算  $E_{\text{binding}}$ . 计算得到的不同掺杂下超晶胞结合能如表 2. 从表 2 可以看出, 掺杂对原  $\text{TiO}_2$  体系稳定性的影响并不明显. 结合前面晶体结构分析可知, 在

N, Co 共掺杂体系中正是由于 Ti—O 键、Ti—N 键和 Co—O 键共同作用, 维持了掺杂体系的化学稳定性. 因此, N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$  能显示出更好的光催化性能.

表 2 不同掺杂下体系结构优化后的  $E_{\text{tot}}$  和  $E_{\text{binding}}$  计算值 (单位: eV)

|                          | 基态总能量      | 结合能    |
|--------------------------|------------|--------|
| 纯 $\text{TiO}_2$         | -39698.903 | -9.682 |
| N 掺杂 $\text{TiO}_2$      | -39530.254 | -9.594 |
| Co 掺杂 $\text{TiO}_2$     | -39126.598 | -9.490 |
| N, Co 共掺杂 $\text{TiO}_2$ | -38957.979 | -9.448 |

3.2 电子结构

利用结构优化后所得到的晶格参数计算得到了掺杂前后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  晶体沿第一 Brillouin 区高对称点方向的能带结构、总态密度及各原子的分波态密度, 结果分别如图 2 和图 3 所示 (取 Fermi

能级  $E_F$  为能量零点). 纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度  $E_g$  计算值为 2.54 eV<sup>[25]</sup>, 小于实验值 3.23 eV. 这是因为: 在局域密度泛函理论中, 求解 Kohn-Sham 方程时没有考虑体系的激发态, 使价带以上能级位置偏低, 而价带及以下能级与实验一致, 导致理论带隙值比实验值偏小 30%—50%, 但不影响结果的相对准确性<sup>[30–32]</sup>.

### 3.2.1 能带结构

由图 2(a)—(d) 可知, 掺杂使晶胞体系的结构对称性降低, 周期性势场被破坏, 从而使能级简并降低、发生分裂, 使得  $\text{TiO}_2$  价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 都向低能方向移动, VBM 的下移程度大于 CBM 的下移程度, 从而使得  $\text{TiO}_2$  本身的禁带宽度变宽, N, Co 分别单掺杂及共掺杂后  $\text{TiO}_2$  本身的禁带宽度分别变为 2.56, 2.57 和 2.59 eV. 杂质原子轨道上的电子在  $\text{TiO}_2$  的价带与导带之间形成了新杂质能级, 从而使得掺杂体系的禁带宽度减小, N, Co 分别单掺杂及共掺杂  $\text{TiO}_2$  体系的禁带宽度比纯  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度分别减小了 0.55, 0.98 和 1.18 eV. 对于 N 掺杂  $\text{TiO}_2$ , 在  $\text{TiO}_2$  价带上方形成了

3 条杂质能级, 其中 1 条与 VBM 交叠. 而对于 Co 掺杂  $\text{TiO}_2$ , 在  $\text{TiO}_2$  带隙中形成了 5 条杂质能级, 这些杂质能级比较平滑, 说明 Co 3d 轨道的定域性较强. 5 条杂质能级被分裂为两个独立部分, 其中 2 条杂质能级位于导带下方, 距 CBM 很近; 另外 3 条杂质能级位于价带上方, 距 VBM 很近. 对于 N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$ , 由于晶胞体系的对称性进一步下降, 能级分裂更为明显, 在  $\text{TiO}_2$  带隙中形成了更多杂质能级, 在  $\text{TiO}_2$  的价带上方形成了 6 条杂质能级, 与 N, Co 单掺杂  $\text{TiO}_2$  相比, 这些杂质能级局域性加剧, 与  $\text{TiO}_2$  的价带顶部交叠加强, 最下面 1 条杂质能级基本融入到  $\text{TiO}_2$  的价带中, 最上面的杂质能级跨越了 Fermi 面, 电子在该能带上是未填充状态, 具有很高的活性, 有利于减小掺杂体系的禁带宽度; 与此同时, 在导带下方形成了 2 条杂质能级, 距离 CBM 很近. 可见, N, Co 共掺杂调制了  $\text{TiO}_2$  的能带结构, 在  $\text{TiO}_2$  的带隙中形成的杂质能级一方面有效地减小了掺杂体系的禁带宽度, 另一方面有利于光生电子 - 空穴对的分离, 对提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性及其对可见光的吸收具有重要作用.

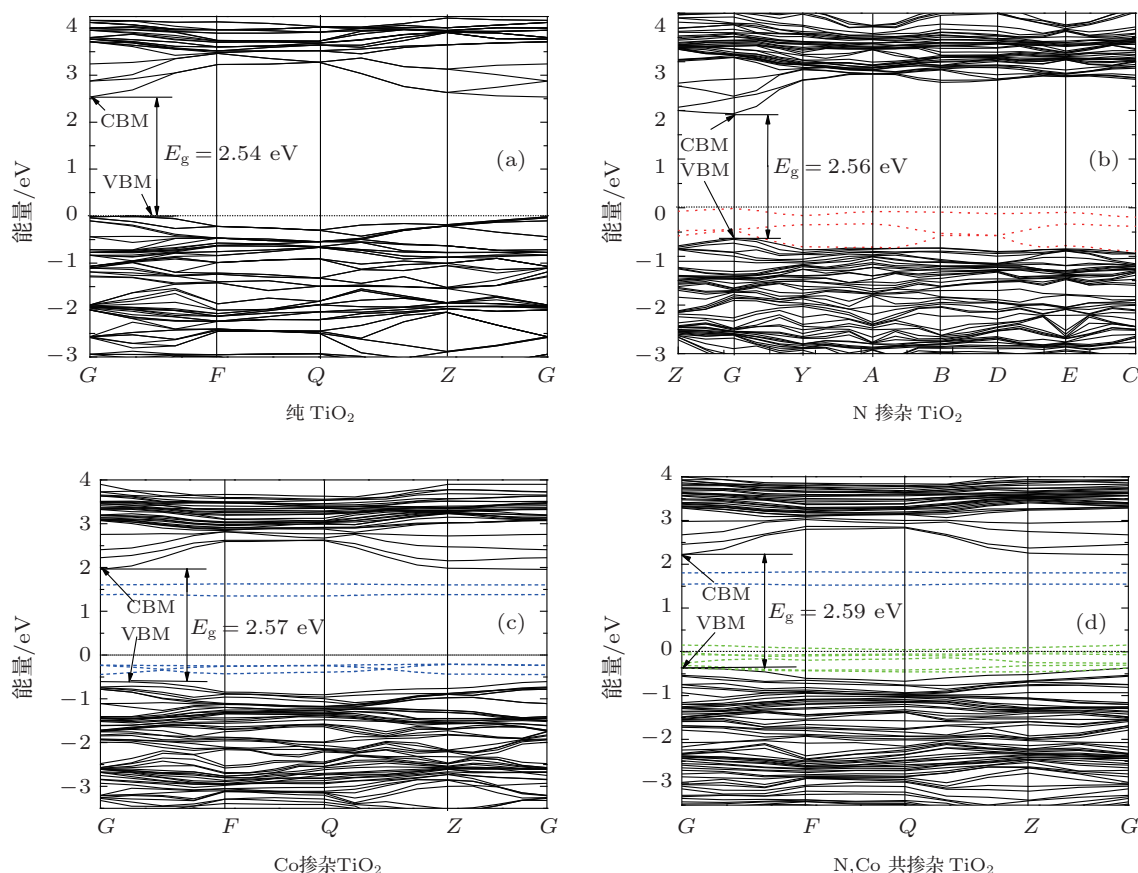


图 2 不同离子掺杂体系在禁带附近的能带结构局部图 (a) 纯  $\text{TiO}_2$ <sup>[25]</sup>; (b) N 掺杂  $\text{TiO}_2$ <sup>[25]</sup>; (c) Co 掺杂  $\text{TiO}_2$ ; (d) N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$

### 3.2.2 电子态密度

在 Co 掺杂  $\text{TiO}_2$  体系中, Co 原子的 3d 轨道轨道在晶体场中被分裂为能量较高的  $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  态和能量较低的  $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$  态. 从图 3(c) 可以看出, 在 Fermi 面附近 O 原子的 2p 轨道上的电子态密度接近于 Co 原子的 3d 轨道上的电子态密度, 这意味着 Co—O 键以离子键为主, Co 原子替代 Ti 原子位后, Co 3d 轨道上的电子几乎替代了原来 Ti 3d 轨道上电子的功能, 因此 Co 原子 3d 轨道上的电子与 O 原子 2p 轨道上的电子发生了强烈的相互关联作用. 正是这个强烈关联作用使得 Fermi 面附近的 O 2p 态发生分裂.  $\text{TiO}_2$  价带顶部的 O 2p 态被分裂为两部分, 一部分向低能方向移动, 与 Ti 3d 以及 Co 3d 态交联共同组成价带; 另一部分在价带上方主要与 Co 原子的  $t_{2g}$  态杂化在一起形成 1 个新态密度峰, 使掺杂体系的价带展宽, 组成了 3 条杂质能级, 距 VBM 很近, 易成为光生空穴的俘获陷阱, 并且提高了  $\text{TiO}_2$  VBM 附近的电子态密度的强度,

增加了电子从杂质能级跃迁到导带的概率 [25,26]. 导带边缘的 O 2p 态也被分裂为两部分, 一部分与 Co  $e_g$  态、Ti  $t_{2g}$  态组成  $\text{TiO}_2$  导带的下半部分, 另部分与 Co  $e_g$  态杂化形成 1 个孤立的态密度峰, 形成 2 条杂质能级, 距 CBM 很近, 易成为光生电子的俘获陷阱. 价带上方的杂质能级顶点与导带下方的杂质能级最低点距离约为 1.56 eV, 可以看作 Co 掺杂体系的禁带宽度. 因此, Co 掺杂能使体系的禁带宽度变窄, 明显改善材料的吸收性能, 提高了光的利用率; 并且同时形成光生电子和光生空穴的俘获陷阱, 促进了光生电子 - 空穴对的有效分离, 提高了光量子产率, 从而提高了  $\text{TiO}_2$  的光催化活性. 这点与文献 [16—18] 的实验结果一致, 也将在后面的光吸收性能和光催化性能参数的计算中得到印证. 但是 Co 掺杂形成的新杂质能级也会为空穴和电子提供新的复合中心, 所以在实验中要控制 Co 掺杂离子的浓度.

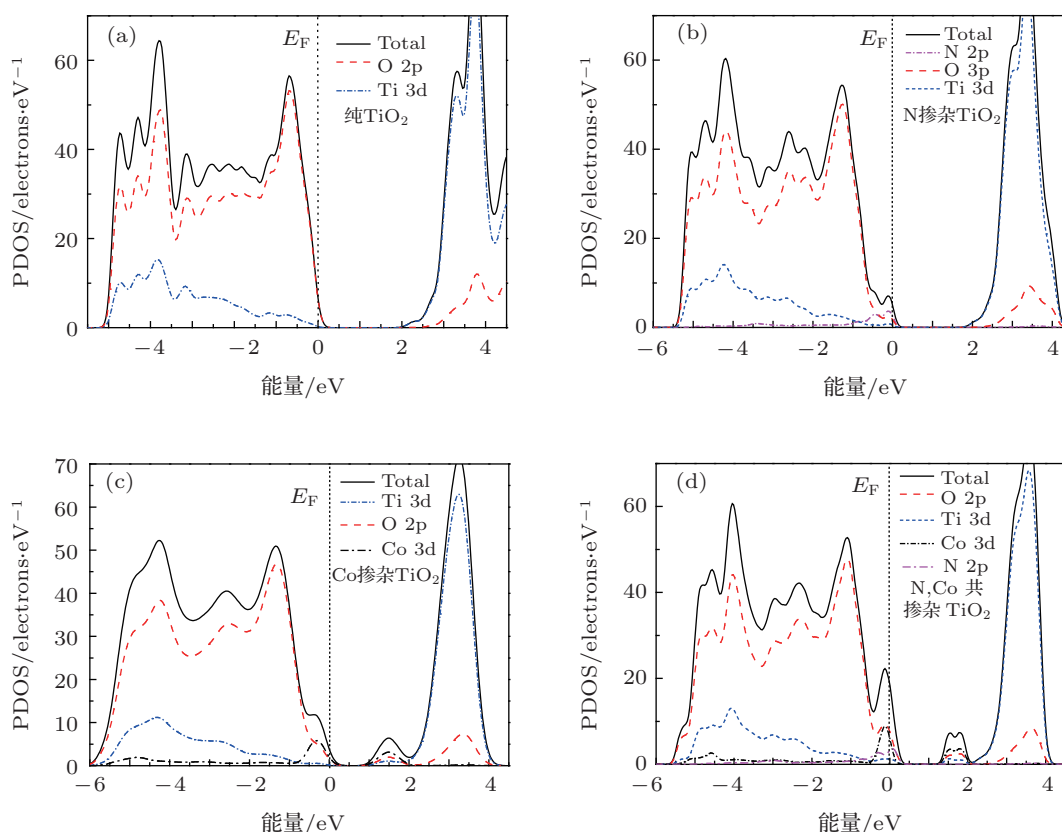


图 3 不同离子掺杂体系在禁带附近的总态密度和各原子的分态密度图 (a) 纯  $\text{TiO}_2$  [25]; (b) N 掺杂  $\text{TiO}_2$  [25]; (c) Co 掺杂  $\text{TiO}_2$ ; (d) N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$

比较图 2(d) 和图 3(d) 可以看出, 在 N, Co 共掺杂体系中, N 2p 态、Co 3d 态参与了价带和导带的组成, 相对 Co 单掺杂体系, 共掺杂体系的价带和导

带都向高能方向发生了移动. 在  $\text{TiO}_2$  价带上方的 6 条杂质能级是 N 2p 轨道、Co  $t_{2g}$  轨道与 O 2p 轨道、Ti 3d 轨道杂化形成的. 由 O 2p 态、N 2p 态、



Ti 3d 态、Co  $t_{2g}$  态交联形成的连续态出现在  $\text{TiO}_2$  的 VBM 附近, 分布区域较宽, 大大拓宽了掺杂  $\text{TiO}_2$  的价带, 有利于减小共掺杂  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度, 并且使得在  $\text{TiO}_2$  VBM 附近的态密度的强度相对 N, Co 单掺杂明显增加, 从而增加了电子从杂质能级跃迁到导带的概率. 这表明 N, Co 共掺杂后 N 2p 轨道、Co  $t_{2g}$  轨道与 O 2p 轨道和 Ti 3d 轨道杂化程度变大, Ti—N 键、Co—O 键的共价性变强, 与前面关于 Mullike 布居分析的结果一致, 从而增强了 N 2p 态、Co  $t_{2g}$  态与价带中的 Ti 3d 态和 O 2p 态的交联, 正因为这种强交联作用使得新态密度峰向高能区方向移动, 峰变得更尖锐, 使 VBM 附近的杂质能级更靠近  $\text{TiO}_2$  的价带, 杂质能级的局域性加剧, 与  $\text{TiO}_2$  价带顶部的交叠增多, 使之更易成为光生空穴的俘获陷阱, 对提高光生载流子的寿命有利<sup>[33,34]</sup>. N, Co 共掺杂使得  $\text{TiO}_2$  导带边缘的 O 2p 态和 Ti  $t_{2g}$  态发生分裂, 被分裂电子态一部分和 N 2p 态、Co  $e_g$  态共同参与  $\text{TiO}_2$  导带的组成; 另一部分向低能方向移动, 与 CBM 附近的 Co  $e_g$  态杂化共同形成一个新的态密度双峰, 形成 2 条杂化能级, 距离 CBM 很近, 易成为光生电子的俘获陷阱<sup>[33]</sup>, 有利于光生电子 - 空穴对有效地分离, 这些杂质能级作为中间能级可以接受从价带上跃迁的电子, 从而有利于电子到导带的跃迁. 也就是说 N, Co 共掺杂产生了协同作用, 共同提高了  $\text{TiO}_2$  的光催化活性及其对可见光的吸收. 这与上面能带结构分析结果一致.

### 3.3 光学性质

在电子结构计算的基础上采用非极化多晶模型计算了不同离子掺杂体系在波长为 300—800 nm 之间吸收光谱, 如图 4 所示. 计算中采用“剪刀算符”将带隙  $E_g$  修正了 0.69 eV (带隙的测量值与计算结果之差). 从图 4 可以看出, 纯  $\text{TiO}_2$  的光吸收系数在 384 nm 左右有一个阈值, 仅在紫外光区有较高的光吸收能力, 这与实验结果相符. 与纯  $\text{TiO}_2$  相比, 经过 N, Co 分别单掺杂及共掺杂后, 各掺杂体系无论在紫外光区还是在可见光区的光吸收系数均增大, 响应可见光的范围变宽, 共掺杂体系尤其突出. 产生这一现象的原因是掺杂调制了体系的能带结构, 杂质离子轨道上的电子参与了  $\text{TiO}_2$  价带和导带的组成, 并且在  $\text{TiO}_2$  带隙中形成了新杂质能级, 使得价带中电子只需吸收能量较小的光子就可以跃迁到杂质能级, 继而再次吸收能量较小的光子

跃迁到导带, 从而掺杂体系的吸收带边红移到可见光区, 可见光区的光吸收系数增大. 与 N, Co 单掺杂  $\text{TiO}_2$  相比, N, Co 共掺杂使体系的禁带宽度更小, 导致体系的红移现象更明显, 并且在价带附近电子态密度明显增加, 电子从杂质能级跃迁到导带的概率增大, 可见光区的光吸收系数最大, 更大地提高了太阳能的利用率. 也就是说 N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$  具有比 N, Co 单掺杂  $\text{TiO}_2$  更强的光吸收性能, 这与文献<sup>[19, 20]</sup>的实验结果相符.

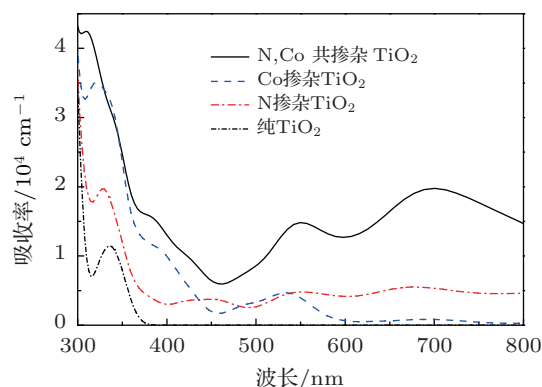


图 4 不同离子掺杂体系的光吸收系数曲线图

### 3.4 氧化还原能力

半导体光催化剂导带和价带各自的带边相对于标准氢电极 (NHE) 的氧化还原电势  $E$  (NHE) 反映其氧化还原能力. 为了进一步研究离子掺杂对  $\text{TiO}_2$  光催化性能, 本文采用如下的公式并且结合 DFT 计算半导体体系带边的  $E$  (NHE)<sup>[26,27,34]</sup>:

$$\begin{cases} E_{CB} = X - E^e - 0.5E_g \\ E_{VB} = E_g + E_{CB} \end{cases}, \quad (2)$$

式中  $E_{CB}$ ,  $E_{VB}$  分别是半导体体系的导带带边的还原电势和价带带边的氧化电势,  $X$  是组成半导体体系各原子电负性的几何平均值,  $E^e$  是自由电子以氢为标准时的电势 ( $\sim 4.5$  eV),  $E_g$  采用的是经过“剪刀算符”修正以后体系的带隙. 根据 (2) 式计算得到了不同离子掺杂  $\text{TiO}_2$  的带边  $E$  (NHE), 并按  $\lambda \approx 1240/E_g$  (nm) 计算了各半导体体系的光吸收阈值  $\lambda$ <sup>[35]</sup>, 如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 在不考虑杂质能级的情况下, N, Co 单掺杂及共掺杂  $\text{TiO}_2$  与纯  $\text{TiO}_2$  相比较, 掺杂后  $\text{TiO}_2$  导带带边的  $E_{CB}$  和价带带边的  $E_{VB}$  只有微小变化, 说明掺杂保持了  $\text{TiO}_2$  原有的强的氧化还原能力. 在考虑杂质能级的情况下, 各掺杂体系的  $E_{VB}$  仍然大于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  的  $E_{VB}$

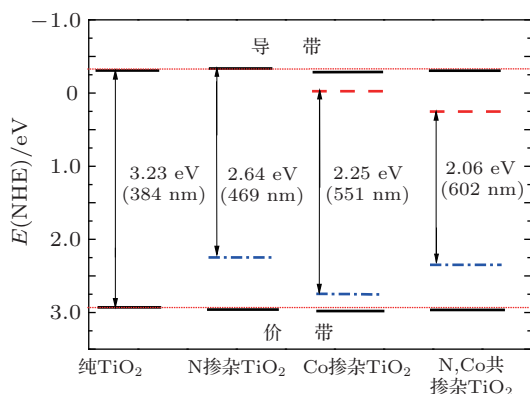


图5 不同离子掺杂体系的带边的氧化还原势  $E$  (NHE) 及其光谱吸收阈值  $\lambda$  实线表示  $\text{TiO}_2$  本身的  $E$  (NHE), 虚线表示掺杂体系的  $E_{\text{CB}}$ , 短划线表示掺杂体系的  $E_{\text{VB}}$

(它们分别是 1.77, 2.07 eV<sup>[36]</sup>), 而各掺杂体系的  $E_{\text{CB}}$  相对  $\text{TiO}_2$  带边的  $E_{\text{CB}}$  变化较小, 这就是说 N, Co 单掺杂及共掺杂  $\text{TiO}_2$  光催化剂仍然具有很强的氧化还原能力. 又由于 N, Co 共掺杂在  $\text{TiO}_2$  导带和价带之间形成的杂质能级能提高  $\text{TiO}_2$  对可见光的吸收和光量子效率, 因此 N, Co 共掺杂既能使  $\text{TiO}_2$  具有良好的可见光光催化活性, 同时又保持了其优良

的氧化还原能力. 这与文献 [16—20] 的实验结果一致.

## 4 结论

采用第一性原理计算方法, 系统研究了 N, Co 共掺杂对  $\text{TiO}_2$  微观结构和光学性质的影响. 结果表明: N, Co 共掺杂后  $\text{TiO}_2$  晶格中产生的偶极矩使光生电子 - 空穴对更有效地分离, 提高了  $\text{TiO}_2$  光催化效率; Co  $t_{2g}$ , N  $2p$  与 O  $2p$ , Ti  $3d$  态杂化形成的杂质能级位于价带上方, 与  $\text{TiO}_2$  价带顶部交叠, 同时 Co  $e_g$  态与 O  $2p$  态、Ti  $t_{2g}$  态杂化在导带下方形成了杂质能级, 这些杂质能级一方面减小了  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度, 使吸收带边红移到可见光区, 光吸收性能明显增强, 另一方面有利于光生电子 - 空穴对的分离, 提高了  $\text{TiO}_2$  的光量子效率; 与纯  $\text{TiO}_2$  相比, N, Co 共掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  带边的氧化还原势只有微小的变化, N, Co 共掺杂  $\text{TiO}_2$  的强氧化还原能力得以保持, 计算结果很好地解释了实验现象.

感谢云南大学高性能计算中心在模拟计算方面提供的技术支持与帮助.

- [1] Arconada N, Castro Y, Durán A 2010 *Appl. Catal. A: Gen.* **385** 101
- [2] Vougioukalakis G, Stergiopoulos T, Kantonis G, Kontos A, Papadopoulos K, Stubla A, Potvin P, Falaras P 2010 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **214** 22
- [3] Zhang Y W, Yin C H, Zhao Q, Li F Q, Zhu S S, Liu H S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027801 (in Chinese) [张永伟, 殷春浩, 赵强, 李富强, 朱姗姗, 刘海顺 2012 物理学报 **61** 027801]
- [4] Yu J X, Fu M, Ji G F, Chen X R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 269
- [5] Lin F, Zheng F W, Ouyang F P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 193 (in Chinese) [林峰, 郑法伟, 欧阳方平 2009 物理学报 **58** 193]
- [6] 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]
- [7] Zhu L, Xie J S, Cui X L, Shen J, Yang X L, Zhang Z J 2010 *Vacuum* **84** 797
- [8] Zhang R S, Liu Y, Teng F, Song C L, Han G R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 017101 (in Chinese) [章瑞铎, 刘涌, 滕繁, 宋晨路, 韩高荣 2012 物理学报 **61** 017101]
- [9] Liu Y, Wang H Q, Wu Z B 2007 *J. Environ. Sci.* **19** 1505
- [10] Sato S 1986 *Chem. Phys. Lett.* **123** 126
- [11] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki O K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [12] Kang I C, Zhang Q W, Yin S, Sato T, Saito F 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 3622
- [13] Di Valentin C, Finazzi E, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S, Paganini M C, Giamello E 2007 *Chem. Phys.* **339** 44
- [14] Zhang X, Hu Y, Gong Q, Wei C H 2010 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **29** 1071 (in Chinese) [张霞, 胡芸, 龚倩, 韦朝海 2010 化工进展 **29** 1071]
- [15] Chen S F, Liu W, Zhang S J, Chen Y H 2010 *J. Sol.-Gel. Sci. Technol.* **54** 258
- [16] Liu X H, He X B, Fu Y B 2008 *Acta Chim. Sin.* **66** 1725 [刘秀华, 何小波, 傅依备 2008 化学学报 **66** 1725]
- [17] Sun Y B, Zhang X Q, Li G K, Yang H T, Cheng Z H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027503 (in Chinese) [孙运斌, 张向群, 李国科, 杨海涛, 成昭华 2012 物理学报 **61** 027503]
- [18] Yan S, Huang Q D, Liu J D, Yuan Y Z, Liao D W 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 2406 (in Chinese) [闫石, 黄勤栋, 林敬东, 袁友珠, 廖代伟 2011 物理化学学报 **27** 2406]
- [19] Shi J Y, Leng W H, Cheng X F, Zhang Z, Zhang J Q, Cao C N 2007 *Chin. J. Nonferrous Met.* **17** 1536 (in Chinese) [施晶莹, 冷文华, 程小芳, 张昭, 张鉴清, 曹楚南 2007 中国有色金属学报 **17** 1536]
- [20] Yu H L, Zhao X, Xia Z 2009 *Petrochem. Tech.* **38** 1331 (in Chinese) [愈慧丽, 赵鑫, 夏志 2009 石油化工 **38** 1331]
- [21] 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. Cond. Matt.* **14** 2717
- [22] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [23] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] 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]
- [26] Zhang X J, Liu Q J, Deng S G, Chen J, Gao P 2010 *Acta Phys. Sin.* **60** 087103 (in Chinese) [张学军, 柳清菊, 邓曙光, 陈娟, 高攀 2011 物理学报 **60** 087103]
- [27] Gao P, Wu J, Liu Q J, Zhou W F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 087103
- [28] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7970

- [29] Zhang Z Y, Han P D, Zhang C L, Zhang X, Sun X L, Li Y P 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 324 (in Chinese) [张治宇, 韩培德, 张彩丽, 张雪, 孙向雷, 李玉平 2012 物理化学学报 **28** 324]
- [30] Gai Y Q, Li J B, Li A S, Xia J B, Wei S H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 036402
- [31] Long R, Niall J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 132102
- [32] Ma X G, Jiang J J, Liang P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3120 (in Chinese) [马新国, 江建军, 梁培 2008 物理学报 **57** 3120]
- [33] Ma X G, Miao L, Bie S W, Jiang J J 2010 *Solid State Commun.* **150** 689
- [34] Tang J, Durrant J R, Klug D R 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1388
- [35] Yu H F, Zhang Z W, Hu F C 2008 *J. Alloys Compd.* **465** 484
- [36] Tang J W, Ye J H 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 104

# First-principles study on anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst codoped with nitrogen and cobalt\*

Zhang Xue-Jun<sup>1)</sup> Zhang Guang-Fu<sup>1)</sup> Jin Hui-Xia<sup>1)</sup>  
Zhu Liang-Di<sup>2)</sup> Liu Qing-Ju<sup>2)</sup>†

1) (School of Communication and Electronic Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

2) (Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology of Yunnan Province, Yunnan University, Kunming 650091, China)

(Received 20 April 2012; revised manuscript received 1 August 2012)

## Abstract

The microstructures and optical properties of N and Co-codoped anatase TiO<sub>2</sub> are investigated by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method of first-principles. The calculated results show that the octahedral dipole moment of anatase TiO<sub>2</sub> increases after N and Co codoping, which is favorable for effective separation of photogenerated electron-hole pairs. Some new impurity energy levels of codoped TiO<sub>2</sub> appear between the conduction band and the valence band, which results in the red shift of the absorption wavelength toward visible-light region and an apparent increase in performance of light absorption. These impurity energy levels can promote the effective separation of photogenerated electron-hole pairs, which facilitates the improvement of the photocatalytic efficiency of codoped TiO<sub>2</sub>. The band edge redox potential of codoped TiO<sub>2</sub> is only slightly changed compared with that of pure TiO<sub>2</sub>, which means that the strong redox capacity of codoping photocatalyst is still excellent.

**Keywords:** anatase TiO<sub>2</sub>, first-principles, nitrogen and cobalt codoping, micromechanism

**PACS:** 71.15.Mb, 71.55.-i, 78.20.-e

**DOI:** 10.7498/aps.62.017102

\* Project supported by the Nation Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50862009, 51062017) and Hunan Provincial Science and Technology Project, China (Grant No. 2011FJ3174).

† Corresponding author. E-mail: qjliu@yun.edu.cn