

Cu/N表面沉积共掺杂TiO₂光催化剂作用机理的理论研究*

李宗宝^{1)†} 王霞²⁾ 樊帅伟³⁾

1)(铜仁学院物理与应用工程系, 贵州省教育厅材料制备新技术和应用特色重点实验室, 铜仁 554300)

2)(铜仁学院生物与化学工程系, 铜仁 554300)

3)(三峡大学理学院, 宜昌 443002)

(2014年3月13日收到; 2014年4月14日收到修改稿)

本文采用基于周期性密度泛函理论研究了Cu/N表面沉积共掺杂对锐钛矿相TiO₂(001)面的修饰作用. 计算了Cu在不同位置掺杂TiO₂(101)面和(001)面的形成能, 并在此基础上计算N不同位置掺杂TiO₂(001)面及Cu/TiO₂(001)面的形成能, 通过形成能的比较获得了表面共掺杂的最优化结构. 在此基础上计算了最稳定结构的能带结构及态密度, 并与S单掺杂TiO₂(001)面最稳定结构进行了对比. 通过对结果的分析发现: Cu/N在(001)表面的沉积共掺杂有效降低了TiO₂的禁带宽度, 并在表面形成CuO₂相, 更利于提高其光催化活性.

关键词: 密度泛函理论, Cu/N掺杂TiO₂, 最优化表面, 形成能

PACS: 71.15.Mb, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.63.157102

1 引言

作为新型光催化剂, 二氧化钛(TiO₂)被广泛应用于处理水及空气中的有机污染物. 由于其制备简单、价格便宜和化学性能稳定等优良特性, 引起了广大科研工作者的兴趣及重视. 目前, 在现有已知的三种晶型^[1]: 金红石相、锐钛矿相和板钛矿相中, 锐钛矿相TiO₂的稳定性最强且光催化效果最佳^[2-4]. 然而其禁带宽度较大(3.0—3.2 eV), 对太阳光的利用效率较低, 仅约5.4%, 限制了其广泛应用. 作为提高TiO₂光催化活性的主要方法之一, 过渡金属离子掺杂一直受到人们的广泛关注^[5-8]. 当前人们主要尝试通过含有3d电子的过渡金属离子进行掺杂改性, 以期扩大其对可见光谱的响应范围. 在众多过渡金属中, Cu元素的CuO和CuO₂

相态具有较佳的导带带边(-0.96 eV和-0.22 eV处), 用其进行掺杂能够有效降低TiO₂的禁带宽度, 从而提高其光催化活性. Maeda和Yamada^[9]通过实验发现Cu掺杂TiO₂可以使电子-空穴对有效分离, 较Fe和Al单掺杂效果好. Sreethawong和Yoshikawa^[10]通过对比发现: 相对于贵金属Au和Pd, Cu沉积于TiO₂表面时的掺杂改性效果最佳. Rodríguez等^[11]发现Cu较易掺杂于TiO₂晶体并能有效降低禁带宽度. Karunakaran等^[12]通过氨蒸发诱导实验制备了Cu掺杂TiO₂晶体, 发现Cu掺杂可以有效提高其对可见光的吸收. Zhao等^[13]采用低温水热法制备了Cu掺杂TiO₂纳米管, 发现Cu掺杂量为0.1%时具有最佳可见光催化氧化能力. 虽然Cu原子掺杂可以有效降低TiO₂的带宽, 但大量实验证明其效果尚不理想. 当前, 实验上往往采用N元素与过渡金属元素共掺杂来进

* 贵州省教育厅自然科学基金重点项目(批准号: 黔教合KY字[2013]182号)和贵州省自然科学基金(批准号: 黔科合J字LKT[2012]17号)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zongbaoli1982@163.com

一步降低 TiO₂ 的禁带宽度从而提高其光催化活性 [14-19]. Morikawa 等 [20] 通过实验证实 Cu 沉积于 TiO_{2-x}N_x 光催化剂表面能够使其光催化活性提高 2 倍. Song 等 [21] 发现 Cu/N 共掺杂 TiO₂ 在降解二甲酚橙试验中其降解效率较未掺杂和 N, Cu 单掺杂效率更高.

作为光催化剂, 其催化过程均发生在表面, 因此考察 Cu/N 在 TiO₂ 表面的沉积共掺杂过程, 对了解改性机理并指导实验合成具有重要意义. 对于 Cu 在表面的研究, Wang 等 [22] 通过实验发现 Cu 倾向于掺杂在锐钛矿相 TiO₂(001) 面, 且在表面形成 CuO 结构. Pham 等 [23] 报道 Cu 表面掺杂利于 Ti³⁺ 离子的产生, 从而提高光催化活性. 对于 N 原子, 当其掺杂于表面时, Finazzi 等 [24] 研究发现: N 原子间隙掺杂更趋于出现在 TiO₂ 表面, 其稳定性最强, 但对提高 TiO₂ 光催化性能影响不大. Lee 等 [25] 通过计算发现 N 掺杂于 TiO₂(001) 面更有利于电子从氧空位向 N-2p 态发生转移, 并提高体系的热稳定性. 对于 Cu/N 表面掺杂 TiO₂ 光催化剂 [20,21], 虽然实验上已合成并对其进行全面测试, 但尚无其机理的理论报道, 从而限制了对后期实验研究的指导. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 首先研究了 Cu 在 TiO₂ 体内 Ti 位及晶隙内部掺杂的形成能, Cu 吸附于 (101) 和 (001) 表面不同位置、在表面和次表面不同位置掺杂的形成能, 通过形成能比较获得了 Cu 掺杂的最稳定状态; 其次, 比较了 N, Cu 单掺杂 (001) 面最稳定状态的形成能, 得出 Cu/N 双掺杂的先后顺序; 再次, 通过对比不同位置双掺杂的形成能大小, 得到双掺杂的最稳定状态; 最后, 计算了 Cu/N 双掺杂 TiO₂(001) 最稳定结构 (Cu/N-TiO₂) 的电子结构, 并与实验结

果进行了对比.

2 计算方法

在密度泛函理论框架下, 基于平面波超软赝势方法, 在周期性边界条件及广义梯度近似条件下, 采用 GGA+PBE 方法处理电子间的交换关联能 [26], 并采用 GGA+U [27] 方法对能带结构和态密度等进行修正, 其修正参数分别为 $U = 6.3$ eV 和 $J = 1$ eV [28]. 上述计算均在 VASP 软件包中进行计算 [29]. 在倒格矢空间 [30], 平面波截断能取为 400 eV, K 点取为 $4 \times 4 \times 1$, 构建 3×2 的超晶胞结构且真空层厚度取为 12 Å. 在晶体优化过程中, 除底层原子外其余原子均开放优化. 为使计算与实际实验更好符合, Cu 原子的掺杂位选为表层、次表层空穴; 替位位为 Ti 位; 吸附位为表层原子和空穴顶部. Cu 在两晶体表面掺杂的所有可能位置如图 1 所示, 掺杂位置采用如图标注. N 原子在 (001) 面的掺杂类同于 Cu 原子.

原子替位掺杂形成能 (E_{form}) 采用如下公式计算:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} - \mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Ti}} - \mu_{\text{N}} + \mu_{\text{O}}.$$

原子晶隙掺杂及表面吸附形成能计算公式为

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} - \mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{N}},$$

其中, E_{doped} 为表面掺杂 TiO₂ (001) 面或 (101) 面能量, E_{pure} 为清洁 TiO₂(001) 面或 (101) 面能量, μ_{Cu} , μ_{Ti} , μ_{N} 和 μ_{O} 分别为 Cu, Ti, N 和 O 原子的能量. 显然, 上式计算所得最低能量状态为晶体掺杂后的最稳定状态.

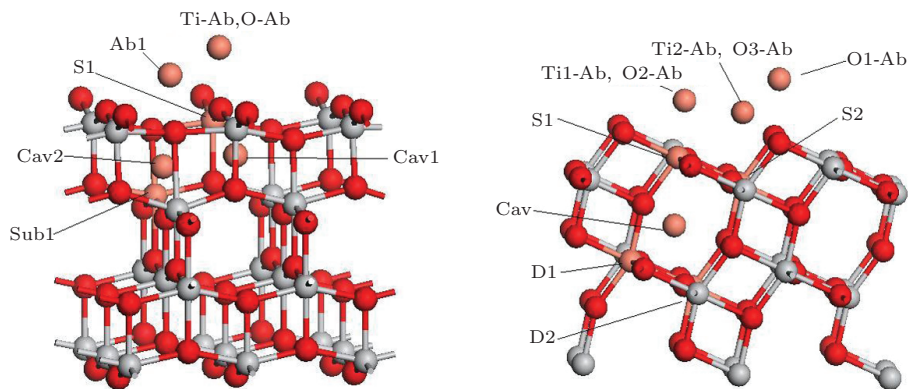


图1 Cu在TiO₂(001)表面和(101)表面掺杂位置

3 结果与讨论

3.1 Cu在TiO₂(001)和(101)表面及体内掺杂

为印证实验过程并确定Cu及N原子掺杂的先后顺序,本文首先对比计算了Cu在(001)及(101)表面及次表面不同位置掺杂的形成能,并与晶体内部掺杂的三类最可能状态的形成能进行对比. Cu在晶体内部掺杂位主要为:替代Ti_{2c}及Ti_{5c}位以及掺杂空穴位;在表面主要为:在(001)和(101)表面不同位置的吸附、表面和次表面Ti位替位掺杂、xyz各平面晶隙内部掺杂. 上述所有形式的掺杂形成能计算结果如表1所示. 通过表1可以看出:Cu在晶体内部替位掺杂时,在Ti_{2c}和Ti_{5c}位掺杂的形成能为正,而在晶隙内掺杂的形成能为负值(-2.015 eV). 由此可以证明:Cu在晶体内的掺杂应为晶隙内掺杂,应为实验掺杂最可能出现的情况. 由于锐钛矿相TiO₂晶隙较大,远大于Cu原子

半径,因此Cu掺杂于晶隙内部造成晶格的畸变最小、最稳定,证明赵伟荣等^[31]计算有失偏颇. 通过Cu在TiO₂(001)和(101)表面形成能的对比可以看出:1)在(001)和(101)表面,表层和次表层Ti位替位掺杂形成能为正,掺杂较难形成. 2)在(101)表面,表面各吸附位的吸附能较Ti位替位掺杂小,但为正值,掺杂较难形成. 在表层晶隙掺杂,形成能为负(-0.335 eV),为该表面掺杂的最可能形式. 3)在(001)面,晶隙掺杂和表面吸附的形成能均为负,且以Ab1掺杂形成能最低(-3.062 eV). 通过上述分析可以看出:Cu单掺杂锐钛矿相TiO₂时,晶体内部掺杂及各表面掺杂形成能的大小顺序为E_{(101)-Cav} > E_{body-Cav} > E_{(001)-Ab1},证明Cu单掺杂更倾向于掺杂在TiO₂(001)面空穴位(Cu/N-TiO₂),其最优结构如图2(a)所示. 通过图2(a)可以看出,Cu掺杂于表面空穴位后易与近邻O原子形成新的化学键,并对外表现为CuO₂相. 该结果与实验结果^[18]符合较好.

表1 原子体掺杂和各面掺杂的形成能 E_{form}(eV)

E _{form}	Cu 掺杂									
	Ti _{5c}	Ti _{2c}	Cav							
	9.796	9.393	-2.015							
E _{form}	Cu/(001)									
	S1	Sub1	Cav1	Cav2	Ab1	O-Ab	Ti-Ab			
	11.849	12.209	-1.778	-1.168	-3.062	-1.48	-1.111			
	Cu/(101)									
	S1	S2	D1	D2	Cav	Ti1-Ab	O2-Ab	O1-Ab	O3-Ab	Ti2-Ab
	8.165	9.341	7.402	7.218	-0.335	0.548	1.166	0.739	0.554	0.822
	N/(001)									
	S1	Sub2	Sub1	Ab1	O-Ab	Cav1	Cav2	Cav3		
5.456	5.292	5.334	5.534	5.478	1.713	2.764	4.603			
E _{form}	(Cu, N)/(001)									
	Ti-Ab	O-Ab	Cav1	Ab1	Cu-Ab					
	-2.036	-2.036	0.427	-2.036	1.137					

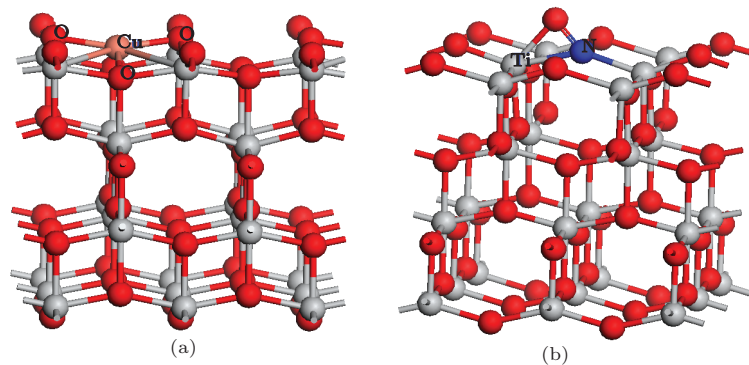
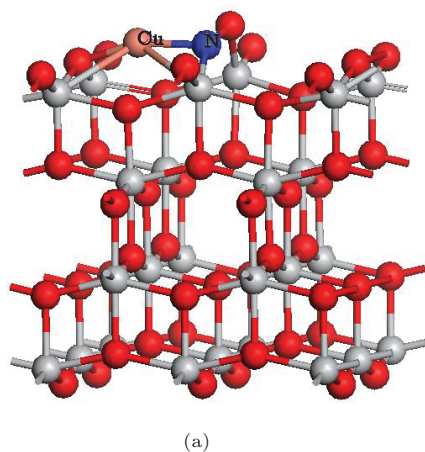


图2 Cu, N原子单掺杂TiO₂(001)表面的最优化结构 (a) Cu单掺杂; (b) N单掺杂

3.2 N在TiO₂(001)表面的掺杂

与上述计算相似, 讨论了N在TiO₂(001)表面及次表面不同位置的掺杂和吸附, 其形成能见表1. 通过表1可以看出, N掺杂的所有状态的形成能均为正值, 并以吸附于表层Cav1位的形成能最低, 为1.713 eV, 应为N单掺杂的最可能状态, 其最优结构如图2(b)所示. 通过图2(b)可以看出, N原子掺杂于表面后, 在表面形成了新的化学键. 由于N原子弛豫至表面O原子位, 并使原来O原子延伸至真空层, 从而使晶格在表面形成畸变, 更利于催化反应的发生. 通过与Cu在(001)表面掺杂结构形成能(-3.062 eV)比较可以看出, Cu/N共掺杂TiO₂的过程应为Cu原子掺杂优先于N原子掺杂.



3.3 Cu/N共掺杂TiO₂(001)表面

基于Cu/TiO₂最优结构, 计算了N掺杂于Cu/TiO₂(001)最优表面不同位置的形成能, 见表1. 由于在晶格优化过程中掺杂的N原子发生移动, N吸附于Cu近邻O及近邻Ti位、以及近邻空穴位三类状态优化后的最优化结构趋于一致, 如图3所示; 形成能相同, 均为-2.036 eV, 远小于掺杂在次表层空穴位及吸附于Cu位的形成能(分别为0.427 eV和1.137 eV), 为Cu/N共掺杂TiO₂的最优化晶体结构, 且较易于实验中合成. 通过与N, Cu单掺杂形成能的比较可以看出, 三者的大小顺序为

$$E_{N/TiO_2(001)} > E_{(Cu,N-TiO_2)} > E_{Cu/TiO_2}$$

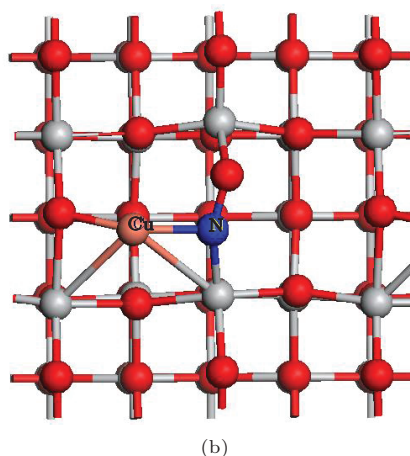


图3 Cu/N-TiO₂(001)最优化结构图 (a) 侧视图; (b) 俯视图

3.4 Cu/N-TiO₂电子结构

为进一步验证Cu/N共掺杂TiO₂的表面改性机理及实验中CuO₂相结构的机理, 基于Cu/N-TiO₂最稳定结构, 本文进一步计算了Cu/TiO₂(001)及Cu/N-TiO₂(001)面最佳掺杂体系的能带结构(band structure)及态密度(density of states), 分别如图4和图5所示. 为更好的分析掺杂结果, 图4还列出了S单掺杂TiO₂(001)面最稳定结构的能带图. 通过图4可以看出: 1) Cu/TiO₂(001)及Cu/N-TiO₂的禁带宽度(在忽略杂质能级条件下, 分别为2.507 eV和2.420 eV)较纯TiO₂的禁带宽度(3.08 eV)和N/Cu晶体内部共掺杂(约2.80 eV)的禁带宽度^[32]明显变小; 2) Cu离子掺杂于表面, 使得TiO₂的自旋向上和自旋向

下态均出现杂质能级, 其中自旋向上态中杂质能级弛豫于价带顶及费米面附近, 自旋向下态则只出现在价带顶; 3) 与体掺杂^[32]不同, Cu在(001)面的掺杂使TiO₂呈现出一定的半金属性; 4) Cu/N共掺杂在禁带中出现两条杂质能级, 其中一条弛豫于费米面, 另一条出现在-0.293 eV处, 而后者与CuO₂相的导带带边值(-0.22 eV)相近; 5) 对比Cu/N共掺杂以及S单掺杂能带结构, 两者能带相似且禁带宽度几乎相同, 即均未出现自旋极化并在费米面附近出现杂质能级. 综上所述, 上述三类掺杂中, 原子掺杂的最稳定状态均位于表层晶隙位, 对晶格造成的畸变较小, 并使杂质能级均弛豫于价带顶与费米面附近. 杂质能级的出现在有效降低TiO₂禁带宽度的同时, 可以使电子较易由价带顶通过杂质能级跃迁至导带底, 从而提高TiO₂的光催化活性.

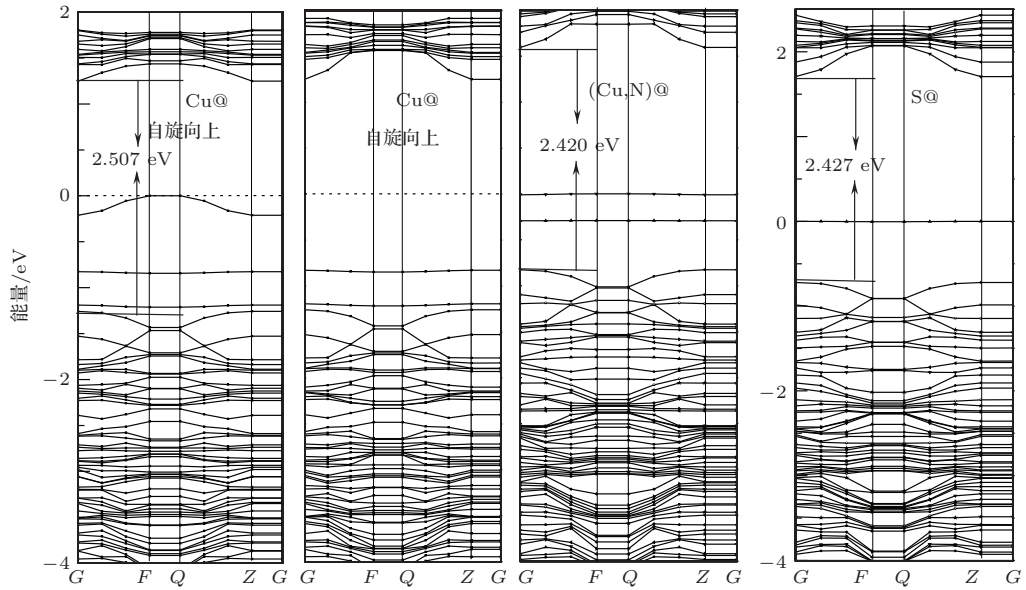


图4 不同元素掺杂 TiO₂(001) 面最稳定结构的能带图(其中 Cu@ 为 Cu 单掺杂, (Cu, N)@ 为 Cu/N-TiO₂, S@ 为 S 单掺杂)

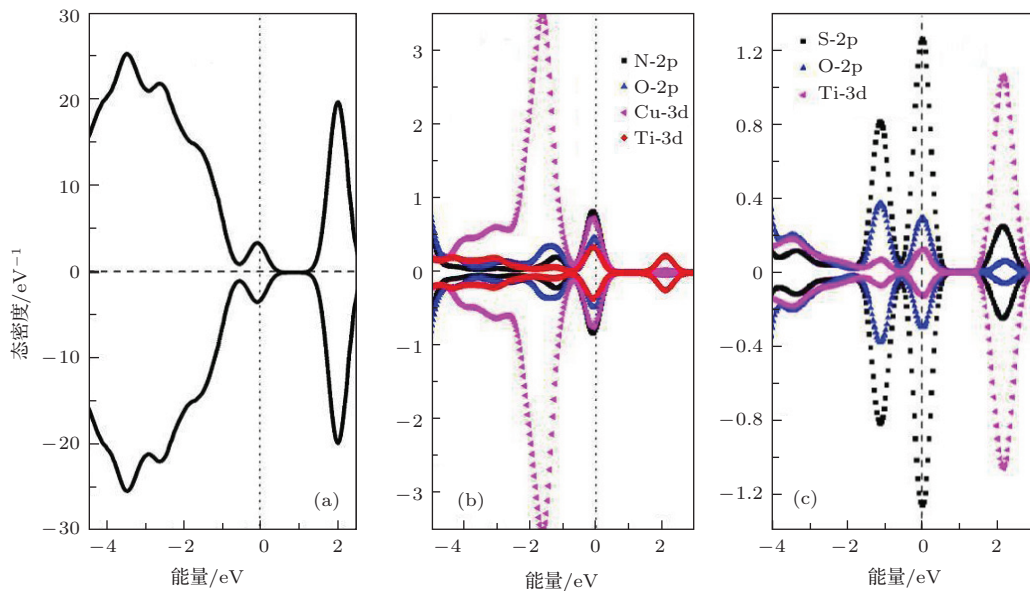


图5 (网刊彩色) 不同元素掺杂 TiO₂ 的态密度图 (a) 为 Cu/N-TiO₂ 总态密度; (b) 为 Cu/N-TiO₂ 表面各原子分波态密度; (c) 为 S 掺杂 TiO₂(001) 表面各原子分波态密度

为进一步明确 Cu/N 表面晶隙共掺杂对 TiO₂ 的改性机理, 计算了 Cu/N-TiO₂ 的总态密度 (density of states, DOS) 及表面主要原子的分波态密度 (projected density of states, PDOS), 如图 5 所示. 为有效分析各原子在 Cu/N 晶隙共掺杂表面的协同作用机理, 图 5 还列出了 S 单掺杂 TiO₂(001) 面的分波态密度. 通过图 5 可以看出: 1) 价带顶主要由 O-2p 态及 Cu-3d 态贡献, 而导带底则由 Ti-3d 态贡献; 2) N-2p 和 Cu-3d 态对费米面附近的杂质能级起主要作用, Cu-3d, N-2p 和 O-2p 态均发生劈

裂且其劈裂程度较晶体掺杂 [32] 更强; 3) 由于 Cu 与 N 共掺杂于四面体晶隙, 从而促使 Cu-3d 态与邻近 O-2p 态发生较强的 pd 杂化效应并表现出明显的 Cu—O 成键趋势; 4) N 原子弛豫于表面 O 位, 使 N-2p 态处于费米面附近, 从而大大提高了电子的跃迁概率; 5) 通过图 5 (b) 和 (c) 的比较可以看出: 两类掺杂中, Ti-3d 态与 O-2p 态在价带顶及费米面附近的出现位置及强度相似; 对导带底, 前者主要由 Ti-3d 态贡献, 后者则由 S-2p 态和 Ti-3d 态共同贡献. 通过对态密度的分析并与文献 [32] 对比可以

看出: Cu/N在晶体表面的掺杂及成键改变了晶体表面自旋态的分布,并使CuO₂相在晶体表面出现;由于N-2p态出现在Fermi面上,从而使价带顶电子可以较容易通过杂质能级跃迁至导带底,从而有效提高TiO₂光催化氧化性能.

4 结 论

1. 通过形成能的计算得出Cu原子掺杂TiO₂(001)表面空穴位时最稳定,而N原子掺杂于TiO₂(001)表面时倾向于替位表面O原子,从而使O原子弛豫至真空层.

2. 在TiO₂(001)表面,Cu表面沉积掺杂形成能较N掺杂小,表明Cu掺杂更优于N掺杂.

3. N掺杂于Cu/TiO₂(001)表面的位置与其掺杂于清洁表面的位置相似.

4. N/Cu共掺杂TiO₂(001)表面后在晶体表面出现CuO₂相态,且在-0.293 eV处引入杂质能级.计算结果与实验符合较好.

5. 由于原子在表面的掺杂,使TiO₂的禁带宽度明显降低,并低于N/Cu在TiO₂体内的掺杂,从而更有利于提高其光催化活性.

参考文献

- [1] Wang P, Grätze M 2003 *Nat. Mater.* **21** 402
- [2] Hagfeldt A, Grätzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49
- [3] Mills A, Hunte S L 1997 *J. Photoch. Photobio. A* **08** 1
- [4] Li Z B, Wang X, Jia L C, Chi B 2014 *J. Mol. Str.* **1061** 160
- [5] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2009 *Chem. Phys. Chem.* **10** 2327
- [6] Zhu Y T, Wei W, Dai Y, Huang B B 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 4806
- [7] Lin Y M, Jiang Z Y, Hu X Y, Zhang X D, Fan J, Mao Hui, Shang Y B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 033103
- [8] Li W, Wei S H, Duan X M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 027305
- [9] Maeda M, Yamada T 2007 *J. Phys.:Conf. Ser.* **61** 755
- [10] Sreethawong T, Yoshikawa S 2005 *Photocatalys. Catal. Commun.* **6** 661
- [11] Rodriguez J A, Evans J, Graciano J, Park J B, Liu P, Hrbek J, Sanz J F 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 7364
- [12] Karunakaran C, Abiramasundari G, Gomathisankar P 2010 *J. Colloid Interf. Sci.* **352** 68
- [13] Zhao X W, Xi H P, Liao Q W 2013 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **29** 2232
- [14] Li Z B, Wang X, Jia L C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203103 [李宗宝, 王霞, 贾礼超 2013 物理学报 **62** 203103]
- [15] Sakthivel R, Ntho T, Witcomb M, Scurrell M S 2009 *Catal. Lett.* **130** 341
- [16] Zhang X J, Zhang G F, Jin H X, Zhu L D, Liu Q J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017102 [张学军, 张光富, 金辉霞, 朱良迪, 柳清菊 2013 物理学报 **62** 017102]
- [17] Liu C, Tang X H, Mo C H, Qiang Z M 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 913
- [18] Obata K, Irie H, Hashimoto K 2007 *Chem. Phys.* **339** 124
- [19] Yang G D, Jiang Z, Shi H H, Jones M O, Xiao T C, Edwards P P, Yan Z F 2010 *Appl. Catal. B* **96** 458
- [20] Morikawa T, Irokawa Y, Ohwaki T 2006 *Appl. Catal. A* **314** 123
- [21] Song K, Zhou J, Bao J, Feng Y 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1369
- [22] Wang C, Hu Q Q, Huang J Q 2014 *Appl. Surf. Sci.* **292** 161
- [23] Pham T D, Lee B K 2014 *Appl. Surf. Sci.* **296** 15
- [24] Finazzi E, Valentin C D, Selloni A, Pacchioni G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9275
- [25] Lee J H, Hevia D F, Selloni A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 5
- [26] Perdew J P, Burke K M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Dudarev S L, Botton G A, Savarsov S Y 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [28] Jia L C, Wu C C, Han S, Yao N, Li Y Y, Li Z Z, Chi B, Pu J, Li J 2011 *J. Alloy. Compd.* **509** 6067
- [29] Kresse G, Furthermuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [30] Monkhorst H J, Pack J D 1998 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [31] Zhao X W, Xi H P, Liao Q W 2013 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **29** 2232
- [32] Liu Y M, Liang W, Zhang W G, Zhang J J, Han P D 2013 *Solid State Commun.* **164** 27

Research of the synergistic effects in Cu/N co-doped TiO₂ surface: A DFT calculation*

Li Zong-Bao^{1)†} Wang Xia²⁾ Fan Shuai-Wei³⁾

1) (*Department of Physics and Application Engineering & Key Laboratory of New Material Manufacture and Application, the Department of Education of Guizhou Province, Tongren University, Tongren 554300, China*)

2) (*Department of Biological and Chemical Engineering, Tongren University 554300, China*)

3) (*College of Science, China Three Gorges University, Yichang 443002, China*)

(Received 13 March 2014; revised manuscript received 14 April 2014)

Abstract

First principles density functional theory calculations are carried out to investigate the interactions between implanted copper and nitrogen atoms at the anatase TiO₂(001) surface. The doped configurations and formation energies of Cu on TiO₂ (001) and TiO₂ (101) surfaces, N on TiO₂(001) and Cu/TiO₂(001) surfaces have been considered, and the perfected structures are obtained. Compared with the S/TiO₂(001) perfected structure, the analyses of the band structure and density of states of Cu/N-TiO₂(001) show that the band gap is decreased obviously when the CuO₂ state occurs; this could improve the photocatalytic activity significantly.

Keywords: density function theory, Cu/N co-doped TiO₂, perfected surface, formation energy

PACS: 71.15.Mb, 71.20.Nr

DOI: [10.7498/aps.63.157102](https://doi.org/10.7498/aps.63.157102)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant Nos. KY[2013]182, LKT[2012]17).

† Corresponding author. E-mail: zongbaoli1982@163.com