

Cu-Ag 协同表面改性 TiO₂ 的第一性原理研究

李宗宝 王霞 周瑞雪 王应 李勇

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO₂: the first-principle calculation

Li Zong-Bao Wang Xia Zhou Rui-Xue Wang Ying Li Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 117101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.117101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.117101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种广义三模腔光机械系统的相干完美吸收与透射

Coherent perfect absorption and transmission of a generalized three-mode cavity optico-mechanical system

物理学报.2017, 66(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.107101>

二硫化钼/石墨烯异质结的界面结合作用及其对带边电位影响的理论研究

Interfacial cohesive interaction and band modulation of two-dimensional MoS₂/graphene heterostructure

物理学报.2017, 66(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087101>

钙钛矿 APbI₃ 结构稳定性及光电性质的理论研究

Theoretical study on the stability and photoelectric properties of APbI₃ perovskite

物理学报.2017, 66(5): 057103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057103>

Ti₃AC₂ 相(A = Si, Sn, Al, Ge)电子结构、弹性性质的第一性原理研究

First principles study of electronic and elastic properties of Ti₃AC₂ (A = Si, Sn, Al, Ge) phases

物理学报.2017, 66(5): 057102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057102>

金红石 TiO₂ 本征缺陷磁性的第一性原理计算

A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic defects in rutile TiO₂

物理学报.2017, 66(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037101>

Cu-Ag协同表面改性TiO₂的第一性原理研究*李宗宝¹⁾ 王霞^{1)†} 周瑞雪²⁾ 王应³⁾ 李勇³⁾

1)(铜仁学院材料与化学工程学院, 铜仁 554300)

2)(华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

3)(铜仁学院大数据学院, 铜仁 554300)

(2017年3月3日收到; 2017年4月7日收到修改稿)

因在温室气体的降解中扮演重要的角色, 通过改性来提高二氧化钛的光催化性能的相关研究备受关注. 由于催化反应主要发生在材料表面, 因此对材料表面的改性研究尤为重要. 本文采用第一性原理方法计算了金属 Ag, Cu 单掺杂及协同掺杂 TiO₂(001) 和 (101) 表面不同位置, 通过形成能的比较获得了最稳定的晶体结构. 通过对能带及态密度的对比得出: 离子掺杂 (001) 表面所形成的活性基团的氧化性较 (101) 面更强, 利于光催化氧化性能的提升; 表面协同掺杂较单掺杂具有更强的光响应效率, 与前人的实验结果符合较好.

关键词: 二氧化钛, 表面改性, 双金属掺杂, 吸收光谱

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.66.117101

1 引言

工业的快速发展在对能源极速消耗的同时, 造成的环境污染亦成为亟待解决的问题. 对各类污染物的处理研究中, 光催化降解由于清洁、廉价等优势, 成为最具发展潜力的方法之一. 众多光催化剂中, 二氧化钛 (TiO₂) 由于具有较为合适的禁带宽度、制备简单、价格便宜和化学性能稳定等优良特性, 在光催化降解污水和大气污染物中的应用日益增多. 在 TiO₂ 已知晶型中^[1], 锐钛矿相的稳定性及光催化效果最佳^[2,3]. 通过降低其禁带宽度 (约 3.2 eV) 以提高对可见光的吸收效率成为提高光催化效率的最佳途径^[4-8].

采用离子掺杂的方法, 可以在禁带中产生杂质能级, 从而使吸收光谱发生红移, 提高对可见光的利用率^[9,10]. 与溶胶凝胶法不同, 采用声化学合成^[11]方法, 可以较容易地实现贵金属离子 (NM), 如 Au^[12], Ag^[13], Pt^[14] 和 Pd 等^[15], 在 TiO₂ 表面的复合. 除此以外, NM-TiO₂ 催化剂由于局域表

面等离子体共振效应, 在光催化温室气体、降解废水等方面均表现出较大的应用潜力. Park 和 Kang^[16,17] 研究发现, Ag-TiO₂ 可以有效催化甲醛溶液制氢. Rather 等^[18] 报道了 Ag-TiO₂ 纳米线在太阳光照射下可以高效催化水制氢. Jaafar 等^[19] 发现, 1%—10% Ag 沉积在 TiO₂ 表面可以实现对氯酚 97% 的降解率. 实验发现, 过渡金属离子沉积能够有效促进 TiO₂ 表面电荷的分离并提供还原位, Cu-TiO₂ 在光催化制氢等领域亦表现出较强的潜力^[20]. 众所周知, 双金属共掺杂光催化改性可促使 TiO₂ 的光响应范围从紫外光扩展至可见光, 提高复合半导体表面电子-空穴对的分离.

实验证明, Ag-Cu 协同掺杂在有机物降解等方面表现出较强的活性^[21,22]. Liu 和 Chen^[23] 报道了 Ag-Cu 负载 TiO₂ 后对光催化性能有较大提升. Kumar 等^[24] 发现 Ag-Cu 掺杂 TiO₂ 后, 其吸收光谱由紫外扩展至可见光区, 并大幅提高光催化水制氢的能力. 虽然实验证明 Ag-Cu 共掺杂在提高 TiO₂ 光催化方面扮演着重要角色, 但对于其机理的解释, 体掺杂研究较多而表面掺杂则鲜见报道.

* 贵州省自然科学基金 (批准号: 黔科合基础 [2016]1150, 黔科合 LH 字 [2015]7232 号, 黔科合 LH 字 [2015]7233 号) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wxmj1215@126.com

更为重要的是, 作为反应活性位的表面离子, 其沉积的位置及具体的结构形式均直接影响TiO₂的光催化活性. 因此, 从微观角度获知双金属表面掺杂的可能形式就显得更有意义. 由于实验采用液相沉积方式合成^[24], 掺杂的离子只可能出现在晶体表面. 作为锐钛矿TiO₂的最强活性表面和易暴露表面, (001)面和(101)面是实验中最可能存在的沉积表面. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理

方法, 根据实验合成方式及相应测试结果^[24], 通过对不同吸附位吸附能的比较获得了Cu, Ag离子在锐钛矿TiO₂(101)面和(001)面掺杂的最可能结构. 本文对掺杂位的描述采用与文献^[25]相同的方式, 获得的最可能晶体结构如图1所示, 并在此基础上讨论了相应的电子结构及吸收光谱的变化. 通过与实验对比, 分析揭示了具体的微观机制, 利于指导后期实验合成.

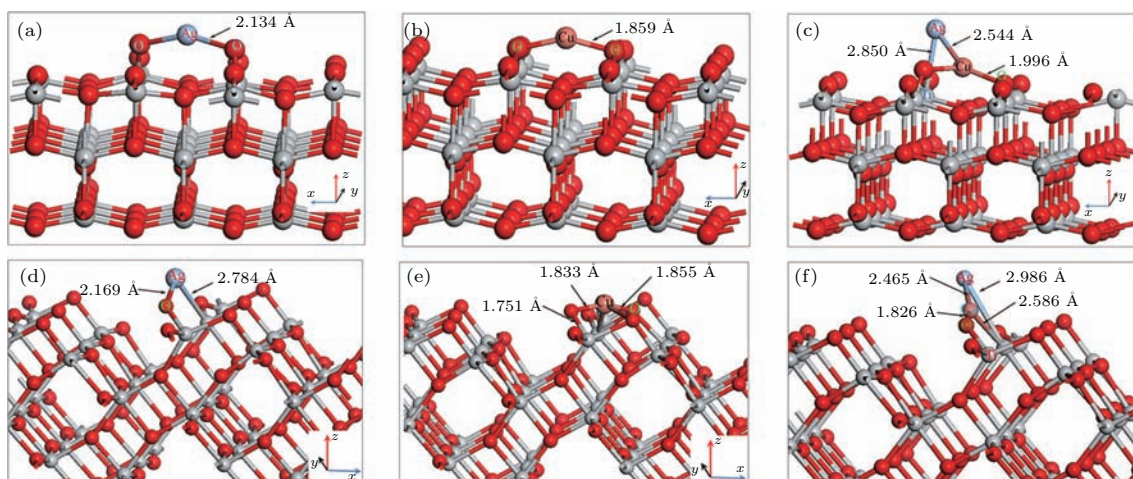


图1 (网刊彩色) TiO₂(001)和(101)表面掺杂的最优化结构 (a), (b)和(c)分别为Ag, Cu单掺杂和共掺杂(001)表面的最优化结构; (d), (e)和(f)为单掺杂和共掺杂(101)表面的最优化结构

Fig. 1. (color online) The optimized structures of the doped TiO₂ (001) and (101) surfaces: (a), (b) and (c) are Ag and Cu doped and codoped on (001) surface; (d), (e) and (f) are on (101) surface.

2 理论计算方法

采用VASP软件包^[26,27], 在基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法的基础上, 采用周期性边界条件下的广义梯度近似(GGA)+PBE方法处理电子间的交换关联能. 在倒格矢空间, 平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 400$ eV, Monkhorst-Pack特殊 K 点取为 $4 \times 4 \times 1$. 为克服GGA理论本身低估能带值的缺陷, 采用GGA+ U ^[28]方法对能带进行修正, 所选参数为 $U = 6.3$ eV和 $J = 1$ eV^[29]. 由于实验中无替位掺杂, 因此表面沉积掺杂的形成能(E_{form})表示为

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} - \mu_M,$$

其中, E_{doped} 为表面掺杂TiO₂能量; E_{pure} 为清洁表面的能量; μ_M 为掺杂离子的能量($M = \text{Ag}$ 或Cu), 在双掺杂中 $\mu_M = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cu}}$. 表面优化计算中, 为避免平板间发生镜像效应, 真空层厚度设为15 Å. 为与实验结果符合, 文中计算所采用模型

共选取6层. 晶体优化过程中, 由于沉积离子对次表面及以下原子的影响较弱, 因此结构优化中只对表面及次表面原子开放优化, 其他原子层进行固定.

3 计算结果与讨论

为获得Ag, Cu共掺杂TiO₂表面的最可能结构, 分别讨论了两金属离子在(001)和(101)表面的沉积掺杂情况.

3.1 单掺杂TiO₂(001)表面电子结构

基于Ag, Cu单掺杂TiO₂(001)表面的最优化结构, 计算并讨论了掺杂前后的电子结构和吸收光谱. 图2给出了TiO₂(001)清洁表面及单掺杂后的能带结构. 本文中所有能带结构均取 $E = 0$ eV为费米能级. 由图2可以看出: 1) 由于Ag/Cu表面掺杂, 费米面向高能级方向移动; 2) 在忽略杂质能级情况下, 表面掺杂对禁带宽度的改变较小; 3) 自

旋向上态中, 两单掺杂均有杂质能级穿越费米面; 4) 掺杂后的能级均在价带顶和导带底产生杂质能级, 并与之发生重叠; 5) Cu单掺杂较Ag单掺杂在禁带中引入杂质能级数量更多, 更利于载流子浓度的提高. 结合图1中晶体的最优化结构可以得出: Ag和Cu单掺杂TiO₂(001)表面, 掺杂原子虽与表面氧原子形成O-Ag(Cu)-O桥连结构, 但其对晶体

表层结构的改变较小, 从而对禁带宽度的改变较小; 离子掺杂在晶格表面而产生新的反应活性位, 从而利于TiO₂催化活性的提高; 两自旋态中, 自旋向上态的杂质能级穿越费米面而使TiO₂表现出半金属性, 利于电子的转移; 杂质能级与导带顶和价带底的重叠利于电子从价带顶跃迁至导带底, 与直接减小禁带宽度效果相似.

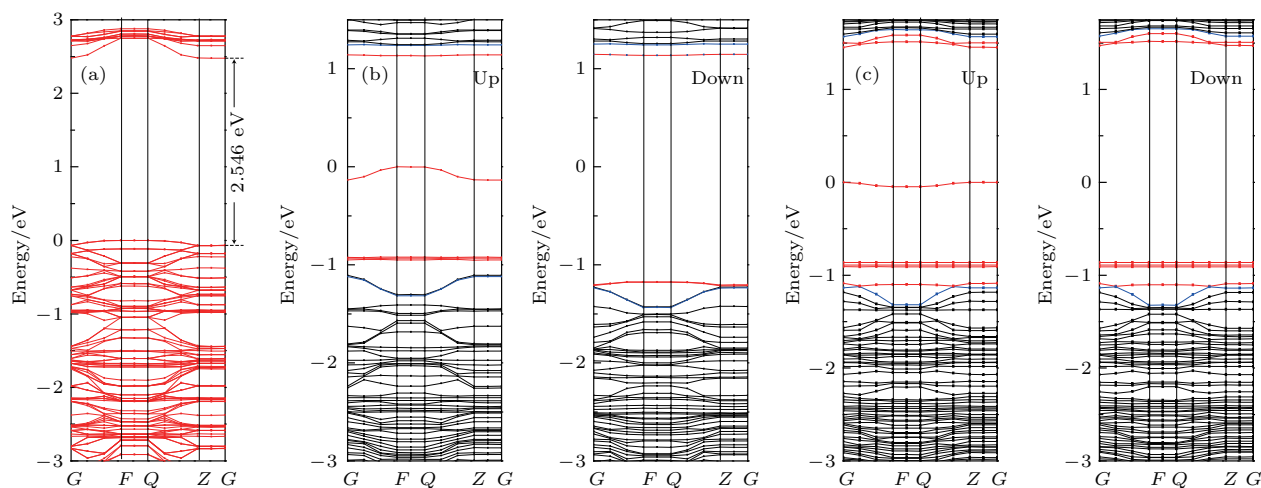


图2 (网刊彩色) 掺杂前后TiO₂(001)面的能带结构 (a) 纯TiO₂(001)面能带结构; (b) Ag掺杂TiO₂(001)表面; (c) Cu掺杂TiO₂(001)表面; 红色表示杂质能级, 蓝色分别为价带顶和导带底能级

Fig. 2. (color online) The band structures of TiO₂(001) for pure and doped ones with Ag and Cu atom: (a) Pure TiO₂(001); (b) Ag doped TiO₂(001) and (c) Cu doped one. The red lines are the impurity levels while the blue are levels of the minimum of conduction band and maximum of valence band.

为进一步明确单掺杂的改性机理, 图3给出了Ag, Cu单掺杂TiO₂(001)面的总态密度及主要原子的分波态密度. 为更好地对比原子态的贡献, 图3(a)给出了纯净表面主要原子的态密度. 通过图3可以看出, Ag表面掺杂: 费米面附近的杂质能级主要由Ti_{3s}-3d态贡献, 其他原子贡献较小; 价带顶附近的杂质能级主要源自于Ti_{2s}-3d和Ti_{3s}-3d态; 导带底附近的杂质能级主要源于所有原子层中Ti-3d态贡献. 对于Cu的表面掺杂: 费米面附近的杂质能级主要由Ti_{1s}-3d态贡献; 价带顶附近的杂质能级主要源于Cu-3d和O-2p态, 且二者pd杂化作用使其贡献增强; 导带底附近杂质能级贡献形式与Ag掺杂相似.

通过对上述结果的对比可以看出: Cu掺杂引起次表层及深层原子的能级发生下移, 使表层Ti-3d态直接贡献于材料的半金属性, 并协同Cu-3d贡献的价带顶附近杂质能级更利于光催化性能的提

升; 与之不同, Ag掺杂则使表层及次表层原子能级发生下移, 深层Ti-3d态虽贡献于费米面及价带顶附近杂质能级, 但因其不直接参与发生在表面的催化反应而使其光催化活性改善较小.

3.2 单掺杂TiO₂(101)表面电子结构

图4给出了单掺杂TiO₂(101)的能带结构. 为更好地对比, 图4(a)给出了TiO₂(001)的能带结构. 由图4(b)与图4(a)比较可以看出: Ag掺杂TiO₂(101)表面后, 禁带中两自旋态均引入一条杂质能级; 与(001)表面掺杂不同, (101)面掺杂未引起费米面移动; 禁带宽度较未掺杂时变小(为2.06 eV). 与Ag掺杂不同, 由图4(c)可以看出, Cu掺杂(101)面后, 引起了费米面上移且禁带宽度减小至1.86 eV; 费米面附近仅在自旋向上态中引入一条杂质能级; 由于费米面的移动, 价带顶及导带底能级出现弥散.

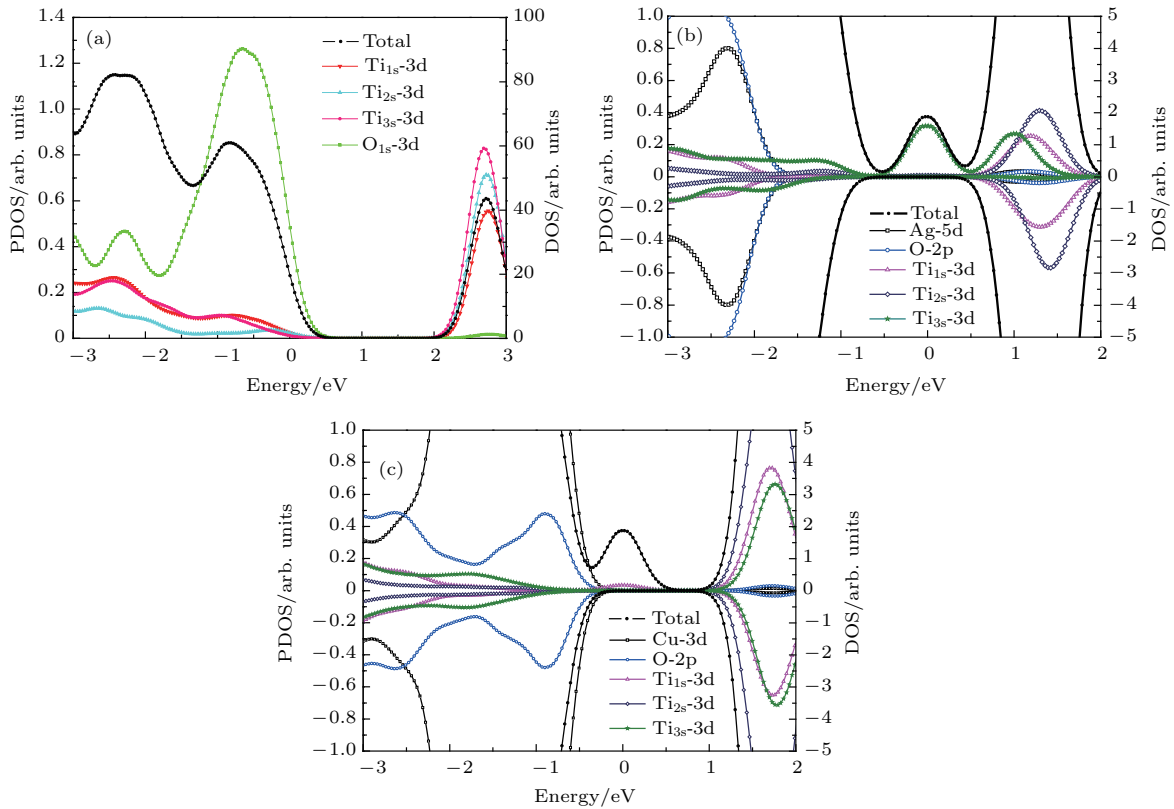


图3 (网刊彩色)单掺杂 TiO₂(001) 表面不同原子的态密度 (a) TiO₂(001) 各原子态密度; (b) Ag/TiO₂(001) 态密度; (c) Cu/TiO₂(001) 态密度; 其中 Ti_{1s} 表示首层 Ti 原子, 其他层采用类似方法
 Fig. 3. (color online) The density of states of TiO₂(001) doped by Ag or Cu atom: (a) The DOS of TiO₂(001); (b) is Ag doped case while (c) is Cu doped one. The Ti_{1s} denote the Ti atom of the first level while the same with other ones.

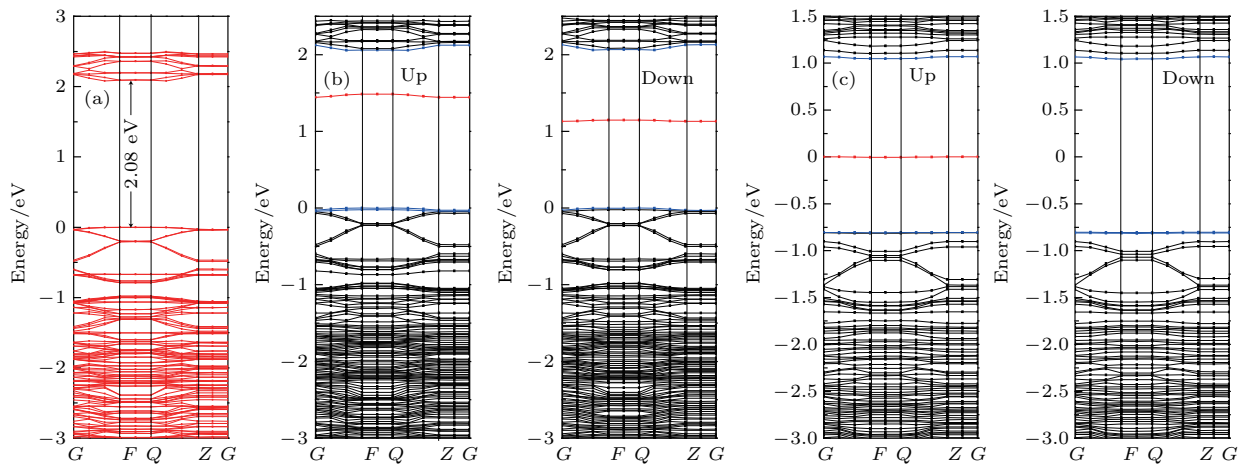


图4 (网刊彩色) 掺杂前后 TiO₂(101) 面的能带结构 (a) 未掺杂 TiO₂(101) 表面能带结构; (b) Ag 掺杂 TiO₂(101) 的能带; (c) Cu 掺杂 TiO₂(101) 的能带; 图中红色表示杂质能级、蓝色分别为价带顶和导带底能级
 Fig. 4. (color online) The band structures of TiO₂(101) and doped with Ag and Cu atom: (a) The band of TiO₂(101); (b) Ag doped TiO₂(101) and (c) Cu doped case. The red lines are the impurity level in the band while the blue are levels of the minimum of conduction band and maximum of valence band.

为更深入地分析 Ag 和 Cu 对 TiO₂(101) 表面的调制机理, 图 5 给出了总态密度及主要原子的分波态密度. 由图 5(b) 可以看出: Ag 掺杂后, 价带顶及导带底的能级主要由深层 Ti-3d 贡献; Ti_{Ag}-3d

态贡献于价带较深能级且对导带低有一定的贡献; 禁带中两自旋态的杂质能级主要由 Ag 近邻 Ti-3d, O-2p 态以及次近邻 Ti-3d 态贡献, Ag-5d 态只对自选向下态有微弱贡献. 由图 5(c) 可以看出, Cu 掺

杂后费米面附近自旋向上态的杂质能级主要源于深层 Ti-3d 态的贡献; 表层及次表层原子的态结构向低能级移动, 并使深层 Ti-3d 及 O-2p 态贡献于价带顶能级; 导带底能级结构主要由 Cu-3d 态及紧邻 Ti-3d 态和 O-2p 态贡献.

通过对 Ag, Cu 掺杂 TiO₂(101) 表面电子结构的对比分析可以看出: 1) Ag, Cu 原子对费米面附近杂质能级的直接贡献较小; 2) Ag 掺杂主要引起

晶体表层电荷在 Ag 周围团簇发生重新分布, Cu 掺杂主要引起 Cu 周围新生团簇对导带底的贡献; 3) Ag 的表面掺杂所引起的结构变化在禁带中引入了新的杂质能级, 利于电子跃迁至导带; 4) Cu 的掺杂虽然使 TiO₂ 呈现出半金属性特征, 但由于费米面附近杂质能级及价带顶能级主要由深层 Ti-3d 态贡献, 因此掺杂对材料催化性能的提升贡献不大.

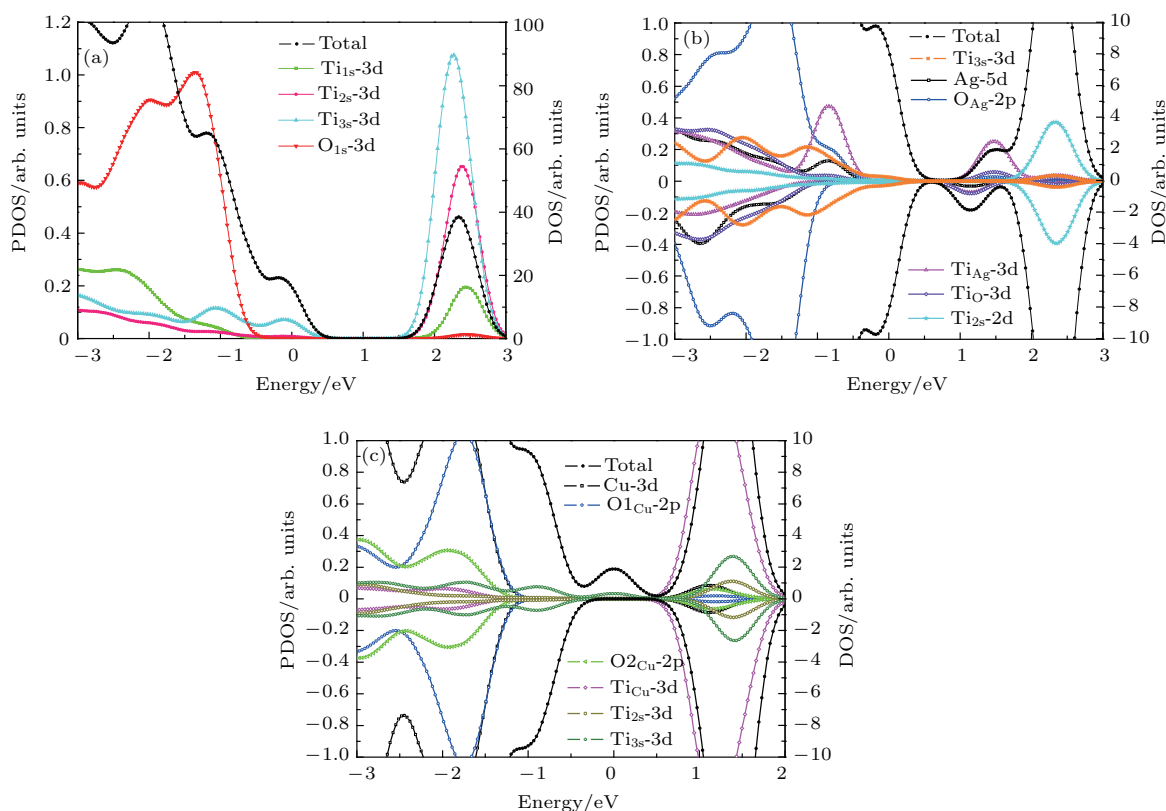


图5 (网刊彩色) Ag, Cu 单掺杂 TiO₂(101) 面前后不同原子的态密度 (a) TiO₂(101) 面态密度; (b) 为 Ag/TiO₂(101) 面态密度; (c) 为 Cu/TiO₂(101) 面态密度

Fig. 5. (color online) The density of states of TiO₂(101) doped by Ag or Cu atom: (a) the DOS of TiO₂(101); (b) Ag doped case; (c) Cu doped one.

3.3 共掺杂 TiO₂(001) 和 (101) 表面电子结构

由于 Cu 单掺杂较 Ag 单掺杂形成能更小, 因此在最稳定 Cu/TiO₂(001) 和 Cu/TiO₂(101) 基础上, 进一步计算了 Ag 在不同位置的掺杂, 其形成能如表 1 所列. 通过形成能的比较得到两表面共掺杂的最稳定结构, 如图 1(c) 和图 1(f) 图所示. 由图 1 可见, Ag-Cu 协同掺杂在 (001) 表面形成稳定的三角凸起结构, 表面原子的移动及晶格畸变较小; 掺杂对 TiO₂ 晶体的改变较小, 但形成的新结构利于在

催化反应中成为反应活性位, 促进反应的进行; 在 (101) 表面, 共掺杂后 Ag 与 Cu 原子发生弛豫, 并脱离晶隙而沿晶体位生长, 在晶体表面引起的晶格缺陷较 (001) 表面小.

图 6 和图 7 分别给出了两表面共掺杂后的能带及态密度. 通过与单掺杂对比可以看出, 在共掺杂 (001) 表面, 自旋极化变弱、半金属性消失; 价带顶与导带底附近的杂质能级与原能级发生重叠, 减小了禁带宽度更利于电子跃迁至导带; 费米面附近杂质能级数量较单掺杂时增多, 提高了电子能级跃迁

表1 Ag 掺杂 Cu/TiO₂(001) 和 (101) 表面不同位置的形成功能 (单位为 eV)

Table 1. The formation energies (E_{form}) of Ag doped Cu/TiO₂(001) and (101) surfaces with different sites (unit: eV).

E_{form}	On Cu/TiO ₂ (001)					On Cu/TiO ₂ (101)		
	Ag1	Ag2	Ag3	Ag4	Ag5	Ag6	Ag7	Ag8
	-1.58	-1.54	-1.64	-1.58	-2.23	-2.51	-1.76	-1.38

注: 其中 Ag1—Ag3 表示 Ag 掺杂在 Cu 紧邻三个空位顶部位置; Ag4 为吸附在 Cu 顶部位置; Ag5 为 Ag 吸附在 Cu 紧邻 O 位顶部位置; Ag6 为 Cu 紧邻的空穴位; Ag7 为远离 Cu 空穴位及 Ag8 为 Cu 次紧邻空穴位。

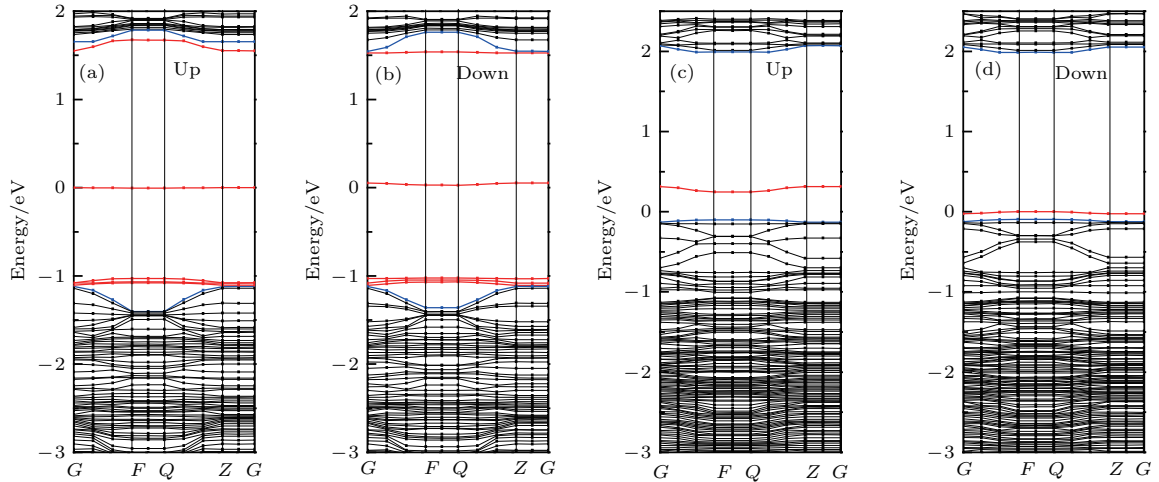


图6 (网刊彩色) Ag, Cu 协同掺杂 TiO₂(001) 面 (a) 和 (101) 面 (b) 不同自旋态的能带结构

Fig. 6. (color online) The band structures of TiO₂ codoped with Ag and Cu atoms on the two surface of (001) (a) and (101) (b).

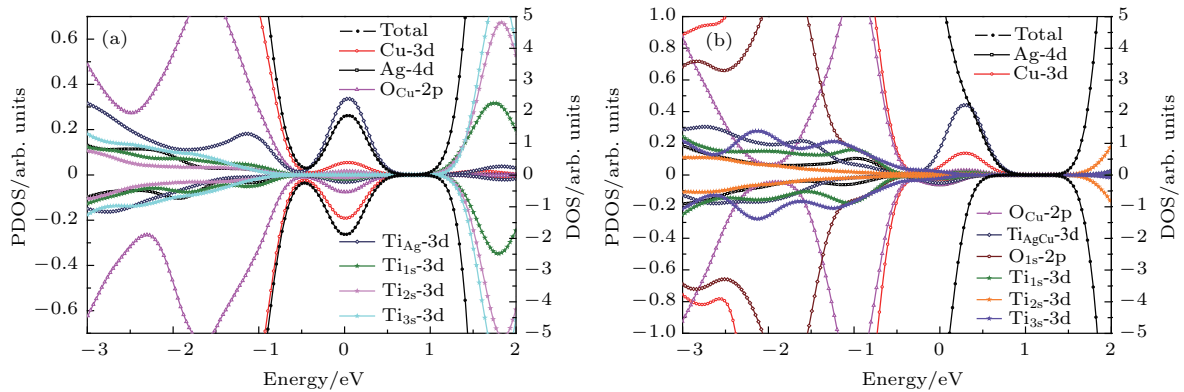


图7 (网刊彩色) Ag, Cu 协同掺杂 TiO₂(001) 面 (a) 和 (101) 面 (b) 的总态密度及主要原子的分态密度

Fig. 7. (color online) The DOS and PDOS of TiO₂ codoped with Ag and Cu atoms on the two surface of (001) (a) and (101) (b).

概率. 在共掺杂 (101) 表面, 费米面向高能级方向有微小移动且保持半金属性; 两自旋态中均有杂质能级弛豫于价带顶, 导带底附近则无. 通过对两个不同表面共掺杂能级结构的比较可以看出: 两原子协同掺杂 (001) 表面后对材料性能的调制作用较 (101) 表面更佳. 掺杂 (001) 表面所产生的杂质能

级更利于电子从价带顶经多步跃迁至导带底, 提高电荷转移效率. 通过图7中态密度的分析可以看出: 在 (001) 表面, 费米面附近杂质能级, 自旋向上态主要由 Ti_{Ag}-3d 态贡献, Cu-3d 态贡献稍小, 自旋向下态则二者贡献颠倒, 且 O_{Cu}-2p 态贡献较大, 其他原子态的贡献较小; 两自旋态中, 价带顶杂

质能级由Cu/Ag-d态及键连O-2p和Ti-3d态贡献, 导带底杂质能级主要由 O_{Cu-2p} 及 Ti_{3s} , Ti_{1s-3d} 态贡献. 在(101)表面, 两自旋态的杂质能级主要由Cu及键连Ti的3d态贡献, 且与紧邻O-2p态发生pd杂化; Cu-3d态亦贡献于价带顶但未贡献于导带底能级, 而Ag对能级的贡献较小. 通过上述分析可以看出, 由于两表面活性不同, (001)表面掺杂后的电子易由价带顶Cu-O-Ti基团的pd杂化态经杂质能级跃迁至表层Ti-3d态. 该电子跃迁过程易使Ti-Ag-Cu-O基团呈现出氧化特性, 从而易于实现对吸附于该活性基团的物质进行催化氧化; 共掺杂后的(101)表面的氧化性则较(001)面弱.

3.4 不同掺杂的吸收光谱

为进一步探究不同掺杂对 TiO_2 光催化性能的影响, 给出了Ag和Cu单掺杂和共掺杂不同表面的吸收光谱图, 如图8所示. 在(001)表面, 单掺杂和

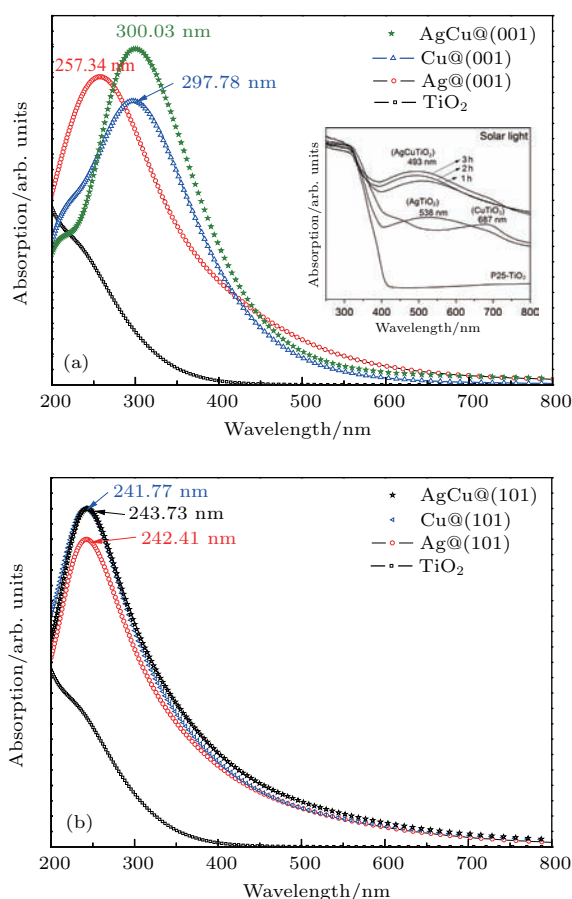


图8 (网刊彩色) 不同掺杂条件下 TiO_2 的吸收光谱 (a) 单掺杂及共掺杂(001)表面, 内图为实验结果; (b) (101)表面
Fig. 8. (color online) The absorbance of the TiO_2 with different doped: (a) Ag and Cu doped and codoped on the (001) surface, the figure of the insert is the result of the experiment; (b) doped and codoped on the (101) surface.

共掺杂均引起 TiO_2 吸收峰的红移, 与实验结果符合较好^[24]; Cu掺杂引起的红移较Ag大, 吸收峰由257.34 nm红移至297.78 nm. Ag掺杂Cu/ TiO_2 (001)面后引起的红移较小, 峰值红移至300.03 nm. 在(101)表面, 三种掺杂的吸收峰值分别为242.41, 241.77和243.72 nm, 较(001)表面掺杂的红移变小, 从而对可见光的利用效率变低.

4 结 论

本文采用第一性原理并基于实验合成, 构建并计算了Ag, Cu单掺杂和共掺杂 TiO_2 (001)和(101)两表面的最优化晶体结构, 讨论了相应电子结构和吸收光谱, 与实验结果进行对比并给出微观解释. 通过分析得出: 1) 在(001)表面掺杂易在晶格表面形成活性基团; 2) Cu单掺杂较Ag单掺杂对能级贡献大, 易引起费米面向高能级方向移动; 3) (001)表面, 共掺杂在表面形成Ti-Ag-Cu-O基团, 并使其呈现氧化性而实现对吸附于该表面的物质进行催化降解; 4) 在(001)表面的掺杂均引起吸收光谱明显红移, 与实验结果符合较好, 而(101)表面掺杂引起的红移较小.

参考文献

- [1] Wang P, Grätzel M 2003 *Nat. Mater.* **21** 402
- [2] Li Z B, Wang X, Jia L C, Chi B 2014 *J. Mol. Str.* **1061** 160
- [3] Mills A, Hunt S L 1997 *J. Photoch. Photobiol. A* **8** 1
- [4] Wang X J, Song J K, Huang J Y, Zhang J, Wang X, Ma R R, Wang J Y, Zhao J F 2016 *Appl. Surf. Sci.* **390** 190
- [5] Li L, Zhuang H S, Bu D 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 9221
- [6] He Z Q, Hong T M, Chen J M, Song S 2012 *Sep. Purif. Technol.* **96** 50
- [7] Wen J, Li X, Liu W, Fang Y, Xie J, Xu Y 2015 *Chin. J. Catal.* **36** 2049
- [8] Larumbe S, Monge M, Gómez-Polo C 2015 *Appl. Surf. Sci.* **327** 490
- [9] Yang G M, Liang Z C, Huang H H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 057301 (in Chinese) [杨光敏, 梁志聪, 黄海华 2017 物理学报 **66** 057301]
- [10] Fang W, Zhou Y, Dong C, Xing M, Zhang J 2016 *Catal. Today* **266** 188
- [11] Singh S A, Madras G 2016 *Appl. Catal. A: General* **518** 102
- [12] Zhang X, Chen Y L, Liu R S, Tsai D P 2013 *Rep. Prog. Phys.* **76** 046401
- [13] Busiakiewicz A, Kisielewska A, Piwoński I, Batory D 2017 *Appl. Surf. Sci.* **401** 378
- [14] Li Z B, Wang X, Jia L C, Xing X B 2017 *Catal. Commun.* **92** 23

- [15] Kale M J, Avanesian T, Christopher P 2014 *ACS Catal.* **4** 116
- [16] Park M S, Kang M 2008 *Mater. Lett.* **62** 183
- [17] Park J W, Kang M 2007 *Int J. Hydrog. Energy* **32** 4840
- [18] Rather R A, Singh S, Pal B 2017 *Sol. Energ. Mat. & Sol. C* **160** 463
- [19] Jaafar N F, Jalil A A, Triwahyono S 2017 *Appl. Surf. Sci.* **392** 1068
- [20] Bandara J, Udawatta C P K, Rajapakse C S K 2005 *Photochem. Photobiol. Sci.* **4** 857
- [21] Ghorbani H R, Attar H, Soltani S 2015 *Indian J. Appl. Pure Biol.* **30** 139
- [22] Taner M, Sayar N, Yulug I G, Suzer S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 13150
- [23] Liu J, Chen F 2012 *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** 9560
- [24] Kumar M K, Bhavani K, Naresh G, Srinivas B, Venugopal A 2016 *Appl. Catal. B: Environ.* **199** 282
- [25] Li Z B, Wang X, Fan S W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 157102 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 樊帅伟 2014 物理学报 **63** 157102]
- [26] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [28] Ernzerhof B K M, Perdew J P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] 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

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO₂: the first-principle calculation*

Li Zong-Bao¹⁾ Wang Xia^{1)†} Zhou Rui-Xue²⁾ Wang Ying³⁾ Li Yong³⁾

1) (School of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

2) (School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

3) (School of Big Data, Tongren University, Tongren 554300, China)

(Received 3 March 2017; revised manuscript received 7 April 2017)

Abstract

The photocatalytic properties of TiO₂ improved by modifying its surface have attracted more and more attention, because they play an important role in the photocatalytic degradation of greenhouse gases. Based on the fact that the photocatalytic reactions main occur on the catalyst surface, the surface modification becomes an effective method to improve the photocatalyst properties while the reaction mechanism research can give us a clear picture about it. Using the first principle calculations, the formation energies of TiO₂ are calculated with doped and codoped by Cu and Ag atoms at different positions of the (001) and (101) surfaces. Comparing the formation energies, the most stable crystal structures are obtained while the electronic structures are calculated. Based on the analysis of the band structures and the density of states of atoms, it is proved that the oxidation activity of the active group formed on the (001) surface is stronger than that on (101) surface, which is more conducive to the improvement of photocatalytic oxidation properties. Meanwhile, the TiO₂ compounds codoped by bimetal on the two surfaces have better light response than doped by one species of ions, which is in good agreement with the former experimental results.

Keywords: TiO₂, surface modification, bimetallic doping, absorption spectrum

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 31.15.es

DOI: [10.7498/aps.66.117101](https://doi.org/10.7498/aps.66.117101)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant Nos. [2016]1150, LH[2015]7232, LH[2015]7233).

† Corresponding author. E-mail: wxmj1215@126.com