

过渡金属掺杂锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的改性

苏巧智 韩清珍 高锦花 温浩 江兆潭

Modification of the photocatalytic properties of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface by doping transition metals

Su Qiao-Zhi Han Qing-Zhen Gao Jin-Hua Wen Hao Jiang Zhao-Tan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 067101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.067101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Na^+ 替位掺杂对 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电子结构以及 Li^+ 迁移过程的影响

Effect of Na substitution on the electronic structure and ion diffusion in $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

物理学报.2016, 65(5): 057101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057101>

强激光照射对 2H-SiC 晶体电子特性的影响

Effect of intense laser irradiation on the electronic properties of 2H-SiC

物理学报.2015, 64(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.227101>

Ti 掺杂 NbSe_2 电子结构的第一性原理研究

First-principles study on the electronic structure of Ti-doped NbSe_2

物理学报.2015, 64(20): 207101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207101>

Al, Fe, Mg 掺杂 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al, Fe and Mg doped $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

物理学报.2015, 64(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087101>

$(\text{TiO}_2)_{12}$ 量子环及过渡金属化合物掺杂对其电子性质影响的密度泛函理论研究

Density functional theory studies of $(\text{TiO}_2)_{12}$ quantum ring and its electronic properties when doped with transition metal compounds

物理学报.2015, 64(7): 077102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077102>

过渡金属掺杂锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的改性*苏巧智¹⁾²⁾ 韩清珍^{2)†} 高锦花¹⁾²⁾ 温浩²⁾ 江兆潭¹⁾

1) (北京理工大学物理学院, 北京 100081)

2) (中国科学院过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

(2016年11月8日收到; 2016年12月14日收到修改稿)

采用密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 对过渡金属 Fe, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag 和 Au 的中性原子在锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面上的掺杂改性开展了系统深入的理论研究. 通过比较分析锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面掺杂前后的几何结构、电子结构和光学性质等, 揭示了宏观催化活性与电子结构、光电子特性之间的关联. 结果表明: 过渡金属掺杂能减小禁带宽度或引入杂质能级, 从而提高 $\text{TiO}_2(101)$ 面的可见光响应; 杂质能级通常位于禁带内, 这主要是由过渡金属原子的 d 电子态贡献形成的; 不同过渡金属掺杂的 $\text{TiO}_2(101)$ 面具有不同的光催化性能, 这与掺杂后的禁带宽度、费米能级位置、杂质能级的形成位置以及过渡金属原子的最外层电子排布等有关. 本研究为 TiO_2 光催化剂结构设计与改性提供了指导性参考, 并有利于加深人们对其他材料的过渡金属掺杂的理解.

关键词: 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面, 过渡金属掺杂, 电子结构, 光学性质

PACS: 71.15.-m, 73.20.At, 73.20.Hb, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.66.067101

1 引言

1972年, Fujishima 和 Honda^[1] 研究发现在 TiO_2 电极上可光解水产氢, 从而掀起了半导体多相光催化技术的研究热潮. TiO_2 具有无毒、价廉、稳定性好、催化活性高^[2] 以及超亲水性^[3] 等优点, 在空气净化、污水处理^[4]、有机合成^[5]、太阳能电池^[6] 以及表面自清洁^[7] 等许多方面都具有重要应用. TiO_2 在自然界中存在金红石型、锐钛矿型和板钛矿型三种晶型, 其中锐钛矿型 TiO_2 的光催化性能最好. 但由于锐钛矿 TiO_2 的能隙较宽 (3.23 eV), 只能吸收波长较短的紫外光, 对可见光的利用率较低; 且电子转移速度慢, 光生电子-空穴对易复合, 导致其光量子效率也较低^[8]. 因此, 对 TiO_2 进行改性研究引起了人们的广泛关注.

常见的 TiO_2 改性方法有掺杂、贵金属沉积、半导体复合和染料敏化等, 考虑到过渡金属具有独特的 d 电子排布和光谱特征, 过渡金属掺杂是目前

TiO_2 改性的最常见且最有效的方法之一. 实验上, Choi 等^[9] 研究了 21 种金属离子掺杂的 TiO_2 氧化 CHCl_3 和还原 CCl_4 的光催化活性, 发现 0.5 at.% 的 Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} 和 Rh^{3+} 能够显著提高其光量子效率, 其中以 Fe^{3+} 的光催化效率为最高, 并发现光催化活性与掺杂离子的浓度与分布、杂质能级、d 电子排布、电子给体浓度以及入射光强度等有关. 余锡宾等^[10] 研究了过渡金属离子掺杂的 TiO_2 微粒降解四环素的光催化活性, 表明 Fe^{3+} , Zn^{2+} 和 Pd 等由于具有全充满或半充满的稳定电子构型, 容易浅度俘获光生电子, 有效促进光生电子-空穴对的分离, 从而提高 TiO_2 的量子效率和催化活性; 而 Co^{2+} , Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 等具有不稳定的电子构型, 容易成为光生电子-空穴对的复合中心, 从而降低 TiO_2 的量子效率和催化活性. 吴树新等^[11] 对过渡金属掺杂的纳米 TiO_2 氧化乙酸水溶液和还原二氧化碳的光催化性能的研究表明, 掺杂使光催化活性有了不同程度的改善, 且

* 国家自然科学基金 (批准号: 11504374, 11274040) 和中国科学院介尺度研究中心创新基金 (批准号: COM2015A001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qzhan@ipe.ac.cn

改善程度按 Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Cu 递增, 这可能是催化剂表面吸附氧的活泼性、金属离子的价态以及得电子能力的不同造成的. Wang 等^[12]研究了 Zn^{2+} , Cd^{2+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} 掺杂的 TiO_2 纳米粒子的光电化学性质, 发现 Zn^{2+} 掺杂的 TiO_2 太阳能电池具有最大的光电转化效率. 理论上, Huang 等^[13]采用第一性原理密度泛函理论对 La 掺杂的锐钛矿 TiO_2 的稳定性、电子结构与光学性质等进行了研究, 发现 TiO_2 的晶格扭曲程度随着 La 掺杂浓度的增加而增大, La 掺杂使 TiO_2 的带隙减小, 光吸收增强, 有利于提高光催化活性, 但同时 TiO_2 的稳定性逐渐降低. Samat 等^[14]采用密度泛函理论对 Nd 掺杂的 TiO_2 结构、电子和光学性质等进行了研究, 发现 Nd^{3+} 取代 TiO_2 中的 Ti^{4+} 后使其带隙减小为 0.398 eV, 提高了 TiO_2 的可见光响应, 这主要是由 Nd 的 4f 态在导带中与 O 的 2p 态杂化耦合形成杂质能级引起的, 因此 Nd 掺杂 TiO_2 可作为染料敏化太阳能电池的光催化材料. 李聪等^[15]采用密度泛函理论下的平面波赝势方法对 La, Ce, Pr 和 Nd 掺杂的锐钛矿 TiO_2 的光催化活性进行研究, 发现 Ce 掺杂对 TiO_2 吸收光谱的影响比较小, La 和 Nd 掺杂能够有效提高 TiO_2 的可见光响应, 而 Pr 掺杂可以在红外光区形成吸收峰. 上述实验和理论研究均有力地证明了有效金属掺杂能够提高 TiO_2 的光催化活性.

另外, 由于光催化反应主要发生在催化剂表面, 因此催化剂的表面结构对光催化性能的影响也很大. 根据 Diebold^[16] 和 Lazzeri 等^[17,18] 的计算结果, 锐钛矿 $\text{TiO}_2(110)$, (001) , (100) 和 (101) 等晶面的表面能分别为 1.09, 0.90, 0.53 和 0.44 J/m^2 . 其中, (110) 和 (001) 等晶面的表面能较高, 一方面说明它们具有较好的反应活性, 另一方面则意味着它们形成和消失都很快, 在自然条件下很难得到. 事实上, 实验制备的锐钛矿 TiO_2 的暴露面主要是 (101) 面, 其所占比例高达 94%^[19]. 因此本文将选取 (101) 面对锐钛矿 TiO_2 的表面进行改性研究. 考虑到之前的文献主要对金属离子掺杂纳米 TiO_2 进行了深入的研究, 而关于中性金属原子掺杂的 TiO_2 表面改性方面还缺乏系统的探索, 因此本文拟通过采用计算机模拟的方法对相关电子结构和光学性质进行计算与分析, 系统研究七种过渡金属 Fe, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag 和 Au 的中性原子在锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面上的掺杂改性, 并建立宏观催化活性与电子结构、光电子特性之间的构效关系.

2 计算模型和方法

基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 首先对各种过渡金属掺杂的锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面进行几何结构优化并得到表面杂质形成能, 筛选出每种过渡金属的最佳掺杂方式; 然后计算和比较各种最佳掺杂的锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面的电子结构和光学性质, 讨论影响光催化性能的微观机理. 本文所有计算均采用 Materials Studio 软件包中的 CASTEP 模块^[20], 根据文献^[21] 和我们的经验, 交换关联能采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函, 平面波截断能设为 340 eV, k 点设为 $2 \times 4 \times 1$, SCF 收敛精度为 1.0×10^{-6} eV/atom, 每个原子的受力不超过 0.03 eV/Å, 价电子和原子实之间的相互作用采用超软赝势来描述.

锐钛矿 TiO_2 属于四方晶系, 空间群为 $I4_1/amd$, 在一个单胞中包含四个 Ti 原子和八个 O 原子. 首先使用局域密度近似对 TiO_2 单胞进行结构优化, 优化后的晶格参数分别为 $a=3.743$ Å, $c=9.483$ Å 和 $c/a=2.534$, 与 Burdett 等^[22] 的实验值基本一致. 然后使用广义梯度近似进行能量计算, 得到纯 TiO_2 的禁带宽度为 2.20 eV, 小于实验值 3.23 eV, 这是由于密度泛函理论计算方法对体系激发态的考虑不足造成的, 但其相对值较为准确, 并不影响对能带及电子结构的分析^[23].

在单胞优化的基础上建立锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面的表面模型, 选取终止原子为两配位 O 原子、次层原子为五配位 Ti 原子的表面结构^[24], 并建立 18 层原子的 2×2 超晶胞, 共 72 个原子, 真空层厚度设为 12 Å. 在优化过程中, 固定下面 6 层原子坐标, 其余原子均放开优化. 过渡金属原子在 $\text{TiO}_2(101)$ 面上的掺杂浓度为 1.37 at.%, 主要考虑吸附掺杂和间隙掺杂, 共有六种不同的掺杂方式, 如图 1 所示. 其中, 吸附掺杂包括五种吸附位, 杂质原子分别垂直吸附于表面上的一个二配位 O 原子 (O1-Ad)、两个三配位 O 原子 (O2-Ad, O3-Ad)、一个五配位 Ti 原子 (Ti1-Ad) 和一个六配位 Ti 原子 (Ti2-Ad), 并将初始吸附距离统一为 2.5 Å; 由于过渡金属原子半径较大, 间隙掺杂 (Cav) 只考虑杂质原子被掺杂在表层最大晶隙内的情况^[25]. 吸附掺杂和间隙掺杂的形成能 E_f 均可表示为

$$E_f = E_T - E_P - \mu_M, \quad (1)$$

其中, E_T 和 E_P 分别表示掺杂后和掺杂前锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面的总能量, μ_M 代表掺杂前过渡金属原子的能量.

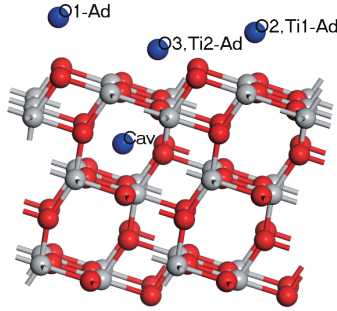


图1 (网刊彩色) 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面的掺杂模型, 其中, 灰色、红色和蓝色小球分别表示 Ti, O 和过渡金属原子; O1-Ad, O2-Ad, O3-Ad, Ti1-Ad 和 Ti2-Ad 代表五种吸附位置, Cav 代表空隙掺杂位置

Fig. 1. (color online) The doping model of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface. Grey, red, and blue spheres represent titanium, oxygen, and transition metal atoms, respectively. O1-Ad, O2-Ad, O3-Ad, Ti1-Ad, and Ti2-Ad represent five different adsorption positions and Cav denotes the cavity doping.

3 结果与讨论

3.1 几何结构优化

表1给出了七种过渡金属分别以不同方式掺杂在锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面上的总能量 E_T 和形成能 E_f , 掺杂前锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面的总能量为 -59547.6853 eV. 比较总能量 E_T 可以看出, 同种过渡金属的掺杂体系的总能量一般比较接近, 而不同过渡金属的掺杂体系的总能量相对来说差别较大, 这主要是由过渡金属本身的能量差异引起的. 比较形成能 E_f 可以看出, 只有 Ag 和 Au 的间隙掺杂 (Ag-Cav 和 Au-Cav) 的形成能为正值, 表明这两种掺杂的形成过程为吸热反应, 不容易发生, 这是由于 Ag 和 Au 的原子半径较大, 进入晶隙内的掺杂结构很不稳定造成的; 其余掺杂方式的形成能均为负值, 表明这些掺杂的形成过程都为放热反应, 比较容易发生. 进一步, 通过比较不同掺杂情况形成能的大小, 可以发现各种过渡金属的最佳掺杂方式分别为: Ni, Pd 和 Ag 的 O2-Ad 掺杂, Cu 和 Au 的 O3-Ad 掺杂, Fe 的 Ti1-Ad 掺杂以及 Pt 的 Ti2-Ad 掺杂等. 可以看出, 不同过渡金属的最佳掺杂方式是多样化的, 此外即使具有相同的最佳掺杂方式, 优化后杂质原子的位置也会不同. 其中, Pd, Cu, Ag 和 Au 等最外层轨道全满且不存在填充多样

表1 过渡金属掺杂锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面的总能量 E_T 和形成能 E_f (单位: eV).
Table 1. The total energies E_T and formation energies E_f of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface doped with transition metals (unit: eV).

	O1-Ad		O2-Ad		O3-Ad		Ti1-Ad		Ti2-Ad		Cav	
	E_T	E_f	E_T	E_f	E_T	E_f	E_T	E_f	E_T	E_f	E_T	E_f
Fe($3d^64s^2$)	-60410.686	-3.089	-60410.686	-3.089	-60410.686	-3.089	-60410.687	-3.090	-60409.963	-2.367	-60410.270	-2.673
Ni($3d^84s^2$)	-60898.997	-1.781	-60900.135	-2.918	-60900.131	-2.915	-60899.002	-1.786	-60899.720	-2.504	-60899.647	-2.431
Pd($4d^{10}$)	-60343.872	-1.381	-60343.974	-1.484	-60343.925	-1.434	-60343.870	-1.379	-60343.973	-1.483	-60343.504	-1.014
Pt($5d^96s^1$)	-60262.156	-0.9951	-60262.992	-1.831	-60262.988	-1.827	-60262.157	-0.9960	-60262.994	-1.833	-60261.431	-0.2699
Cu($3d^{10}4s^1$)	-61023.851	-3.307	-61024.911	-4.367	-61024.916	-4.372	-61023.859	-3.315	-61024.423	-3.880	-61024.532	-3.988
Ag($4d^{10}5s^1$)	-60573.221	-0.5412	-60573.648	-0.9686	-60573.646	-0.9660	-60573.235	-0.5548	-60573.231	-0.5511	-60572.254	0.4253
Au($5d^{10}6s^1$)	-60458.714	-0.3433	-60458.755	-0.3841	-60458.798	-0.4272	-60458.770	-0.3991	-60458.717	-0.3460	-60457.138	1.233

性的过渡金属的最佳掺杂方式多为O-Ad掺杂;而Fe和Pt等存在自旋多重态的过渡金属的最佳掺杂方式多为Ti-Ad掺杂.这说明掺杂后的结构及其最佳掺杂方式与掺杂金属的最外层电子排布、原子半径以及电负性等有关.

3.2 光吸收系数

为了考察过渡金属掺杂对催化剂光催化性能的影响,分别对它们以最佳掺杂方式在锐钛矿TiO₂(101)面上掺杂的光学性质进行研究.图2给出了用剪刀算符(本文中为1.03 eV)修正后得到的掺杂前后TiO₂(101)面的光吸收系数.可以看出,掺杂前TiO₂(101)面的光吸收阈值在380 nm附近,主要吸收紫外光,而在整个可见光区(约380—780 nm)几乎没有光吸收,不能够有效利用占太阳光总能量约43%的可见光,这与文献的实验结果^[26]及计算结果^[27]基本一致.掺杂后,TiO₂(101)面对可见光的响应均有了不同程度的改善,说明选择合适的过渡金属掺杂能够提高TiO₂的光子利用率.其中,Fe,Cu和Ag三种过渡金属掺杂均在可见光区产生了显著的吸收峰,对TiO₂(101)面可见光响应的改善效果最好;Ni掺杂虽然没有在可见光区形成吸收峰,但也明显增强了可见光响应,可在一定程度上提高TiO₂(101)面的光催化活性;而Pd,Pt和Au掺杂只是使吸收带边略有红移,对可见光响应的改善程度有限,不能有效提高TiO₂(101)面的光催化活性.正如本文后面要讲的,这些过渡金属掺杂引起的光吸收系数的不同变化可以根据态密度、能带和费米能级来清晰地解释.

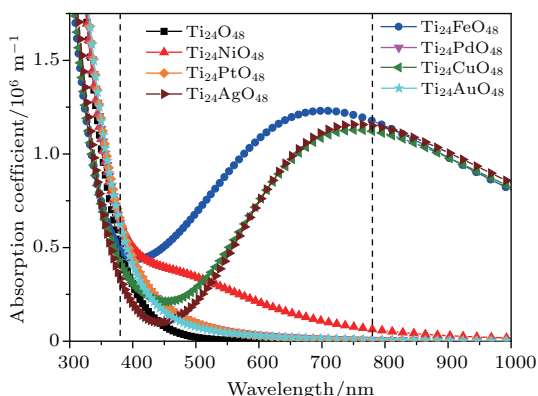


图2 (网刊彩色) 过渡金属掺杂前后锐钛矿TiO₂(101)面的光吸收系数

Fig. 2. (color online) The optical absorption coefficients of anatase TiO₂ (101) surface undoped and doped with transition metals.

3.3 态密度

为了从微观层面更清楚地理解过渡金属掺杂对TiO₂光催化性能的影响机制,图3给出了掺杂

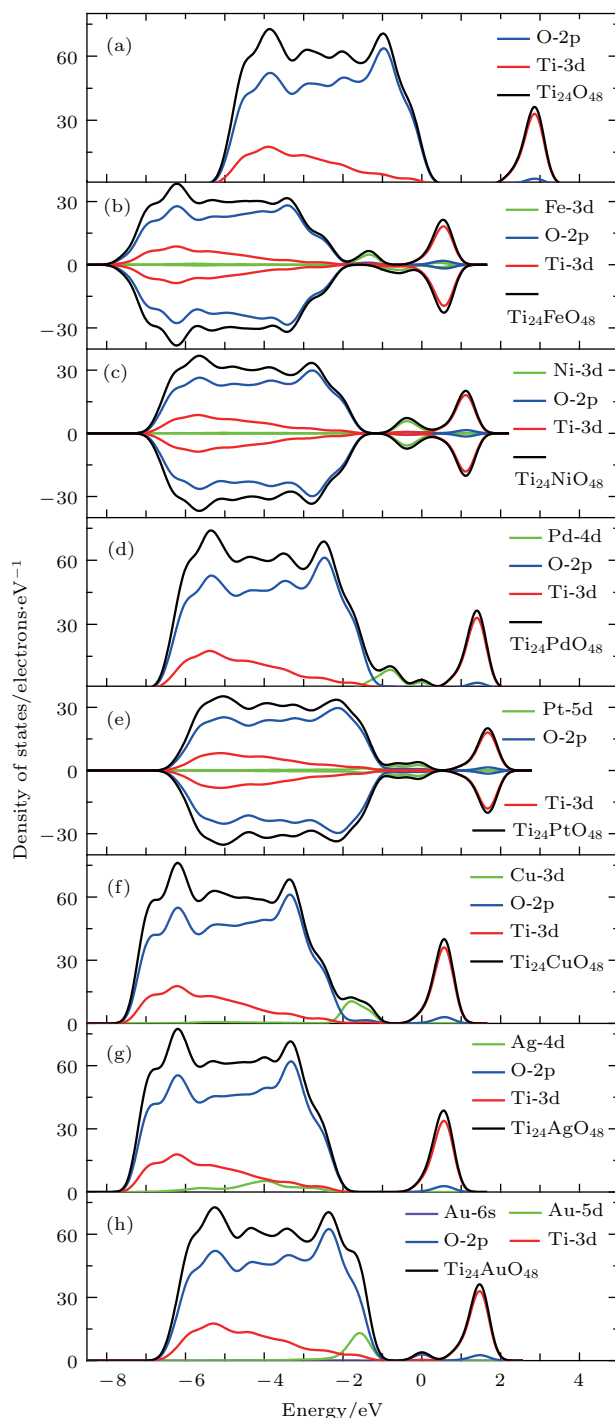


图3 (网刊彩色) 过渡金属掺杂前后锐钛矿TiO₂(101)面的态密度和分态密度图 (a)未掺杂;(b)Fe掺杂;(c)Ni掺杂;(d)Pd掺杂;(e)Pt掺杂;(f)Cu掺杂;(g)Ag掺杂;(h)Au掺杂

Fig. 3. (color online) The density of states and partial density of states of anatase TiO₂ (101) surface undoped and doped with transition metals: (a) Ti₂₄O₄₈; (b) Ti₂₄FeO₄₈; (c) Ti₂₄NiO₄₈; (d) Ti₂₄PdO₄₈; (e) Ti₂₄PtO₄₈; (f) Ti₂₄CuO₄₈; (g) Ti₂₄AgO₄₈; (h) Ti₂₄AuO₄₈.

表2 过渡金属掺杂前后锐钛矿 TiO₂(101) 面的费米能级、价带顶和导带底的相对和真实能量值以及禁带宽度 (单位: eV)
 Table 2. The relative and real energy values of the Fermi levels, valence band maximums, and conduction band minimums of anatase TiO₂(101) surface undoped and doped with transition metals, as well as the bandgap width (unit: eV).

	Ti ₂₄ O ₄₈	Ti ₂₄ FeO ₄₈		Ti ₂₄ NiO ₄₈	Ti ₂₄ PdO ₄₈	Ti ₂₄ PtO ₄₈	Ti ₂₄ CuO ₄₈	Ti ₂₄ AgO ₄₈	Ti ₂₄ AuO ₄₈
		spin-up spin-down							
		spin-up	spin-down						
真实费米能级	0.571	1.242	1.242	0.939	0.587	0.391	1.347	1.381	0.220
相对价带顶	0	-2.225	-2.225	-1.758	-1.443	-1.223	-2.216	-2.220	-1.354
相对导带底	2.135	-0.159	-0.113	0.386	0.694	0.927	-0.147	-0.149	0.762
真实价带顶	0.571	-0.983	-0.983	-0.819	-0.856	-0.832	-0.869	-0.839	-1.134
真实导带底	2.706	1.083	1.129	1.325	1.281	1.318	1.200	1.232	0.982
禁带宽度	2.135	2.066	2.112	2.144	2.137	2.150	2.069	2.071	2.116

前后锐钛矿 TiO₂(101) 面在费米能级 (选择费米能级为零能量参考点) 附近的态密度和分态密度。其中 Fe, Ni 和 Pt 原子存在自旋分裂, 需考虑自旋。比较图 3(a) 中的三条曲线可以看出, 掺杂前 TiO₂(101) 面的价带顶主要由 O 原子的 2p 态贡献, 导带底主要由 Ti 原子的 3d 态贡献, 且价带和导带均存在着 O 的 2p 态与 Ti 的 3d 态之间的杂化作用, 表明 O 原子与 Ti 原子间的电子云密度较大, 存在强化学键, 结合稳定, 这与文献 [28] 的计算结果一致。从图 3(b)–(h) 可以看出, 相对于各自的费米能级, 掺杂后体系的价带和导带同时向低能方向发生了不同程度的移动, 这是由于费米能级从价带顶向导带方向的相对移动导致的。为了比较各种掺杂情况下导带底和价带顶的相对变化, 就必须给出各种体系的费米能级、价带顶和导带底的真实能量, 如表 2 所列。为方便, 我们把相对于费米能级为能量参考零点时的价带顶和导带底称为相对价带顶和相对导带底。显然, 掺杂后的真实价带顶和真实导带底确实向低能方向发生了移动。另外, 掺杂还可以引起禁带宽度的变化和杂质能级的产生, 进一步可能导致电子发生分级跃迁, 增强 TiO₂(101) 面的氧化还原能力 [29], 从而有利于提高其光催化活性。同时, 掺杂后系统的费米能级可以处在禁带或导带中, 表明掺杂可以强烈改变 TiO₂(101) 面的电学和光学性质。另外, Ni, Pd, Pt 和 Au 掺杂引起的带隙宽度变化较小, 而 Fe, Cu 和 Ag 掺杂却导致相对较大的带隙宽度变化, 这主要是由于掺杂的过渡金属的 d 轨道与 Ti 的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道发生杂化使导带和价带都向低能区发生不同程度的移

动引起的。

另外, 从图 3(b)–(h) 还可以看出, 除 Ag 掺杂外, 大多数过渡金属掺杂均在禁带中产生了新的电子态, 表明在相应位置有杂质能级形成。这些杂质能级的形成主要由掺杂原子的 d 电子态引起, 这是因为过渡金属的 d 电子态能量与 Ti 的 3d 态接近, 且具有一定的非局域性, 容易与 Ti 的 3d 态或 O 的 2p 态发生杂化 [30]。而 Ag 掺杂引入的杂质能级位于价带内而非禁带中, 这与 Ag 原子比较稳定的 4d¹⁰ 最外层电子排布有关。另外, Au 掺杂虽然也在禁带内产生了杂质能级, 但该杂质能级主要由 Au 的 6s 态引起, 其 5d 态则在价带顶处与 O 的 2p 态杂化形成杂质能级。由于杂质能级与禁带特性以及电子的跃迁活动等紧密相关, 对光催化反应具有重要影响, 因此可以通过分析能带中的杂质能级、带隙宽度和费米能级, 对电子结构与光催化性能间的作用机制进行更加深入的探究。

3.4 能带结构

过渡金属掺杂前锐钛矿 TiO₂(101) 面的能带结构如图 4(a) 所示, 掺杂前的禁带宽度为 2.135 eV。图 4(b)–(h) 给出了过渡金属掺杂后锐钛矿 TiO₂(101) 面的能带结构, 显然掺杂使得导带和价带都向低能端移动。考虑到不同过渡金属掺杂所引入的杂质能级位置不同, 对光催化性能的影响不同, 根据形成位置的相对不同, 可将这些杂质能级分为四类。

1) 杂质能级位于价带内 (如 Ag 掺杂, 见图 4(g)): 由图 3(g) 可清楚地看出, Ag 掺杂的杂质

能级位于价带内 $-6.5 \sim -2.0$ eV 之间. 比较图 4(g) 和图 4(a) 可知, Ag 掺杂使禁带宽度由掺杂前的 2.135 eV 减小为 2.071 eV, 其变化量为 0.064 eV, 减少了电子由价带跃迁至导带所需的能量, 有利于提高 $\text{TiO}_2(101)$ 面的可见光响应. 文献 [31, 32] 中的实验结果也表明, Ag 掺杂能促进光生电子-空穴对的有效分离, 从而增强 TiO_2 的光催化活性.

2) 杂质能级位于禁带中靠近导带或价带一侧 (如 Ni, Pd, Pt 和 Cu 掺杂, 见图 4(c)–(f)): 比较图 4(c)–(f) 和 4(a) 可知, Ni, Pd 和 Pt 掺杂分别使禁带宽度由掺杂前的 2.135 eV 增大为 2.144, 2.137 和 2.150 eV, 如表 2 所列. 而 Cu 掺杂则使禁带宽度减小为 2.069 eV, 掺杂前后禁带宽度变化均不大. 但由图 4(c)–(f) 可以看出, Ni, Pd, Pt 和 Cu

掺杂可分别在禁带中 $-0.6 \sim 0$ eV, $-1.3 \sim -0.7$ eV, $-0.8 \sim 0$ eV 和 $-1.9 \sim -1.4$ eV 之间引入杂质能级, 这些位于禁带区域的杂质能级可以使价带电子先吸收低能量光子跃迁至杂质能级, 再吸收低能量光子跃迁至导带, 这种分级跃迁有利于提高 $\text{TiO}_2(101)$ 面对可见光的吸收系数, 增大其光催化活性, 这与前面光吸收系数的计算结果一致, 与 Sharma 等 [33] 对 Ni 浸渍的 TiO_2 薄膜进行甲基橙降解的实验研究结果也一致.

3) 具有强自旋分裂的杂质能级 (如 Fe 掺杂): Fe 掺杂的自旋向上态的杂质能级位于禁带中靠近价带一侧, 见图 4(b) 蓝实线; 从图 3(b) 可知, Fe 掺杂的自旋向上态所形成的杂质能级位于 $-1.7 \sim -1.3$ eV 之间, 此位置的杂质能级属于浅受主能级,

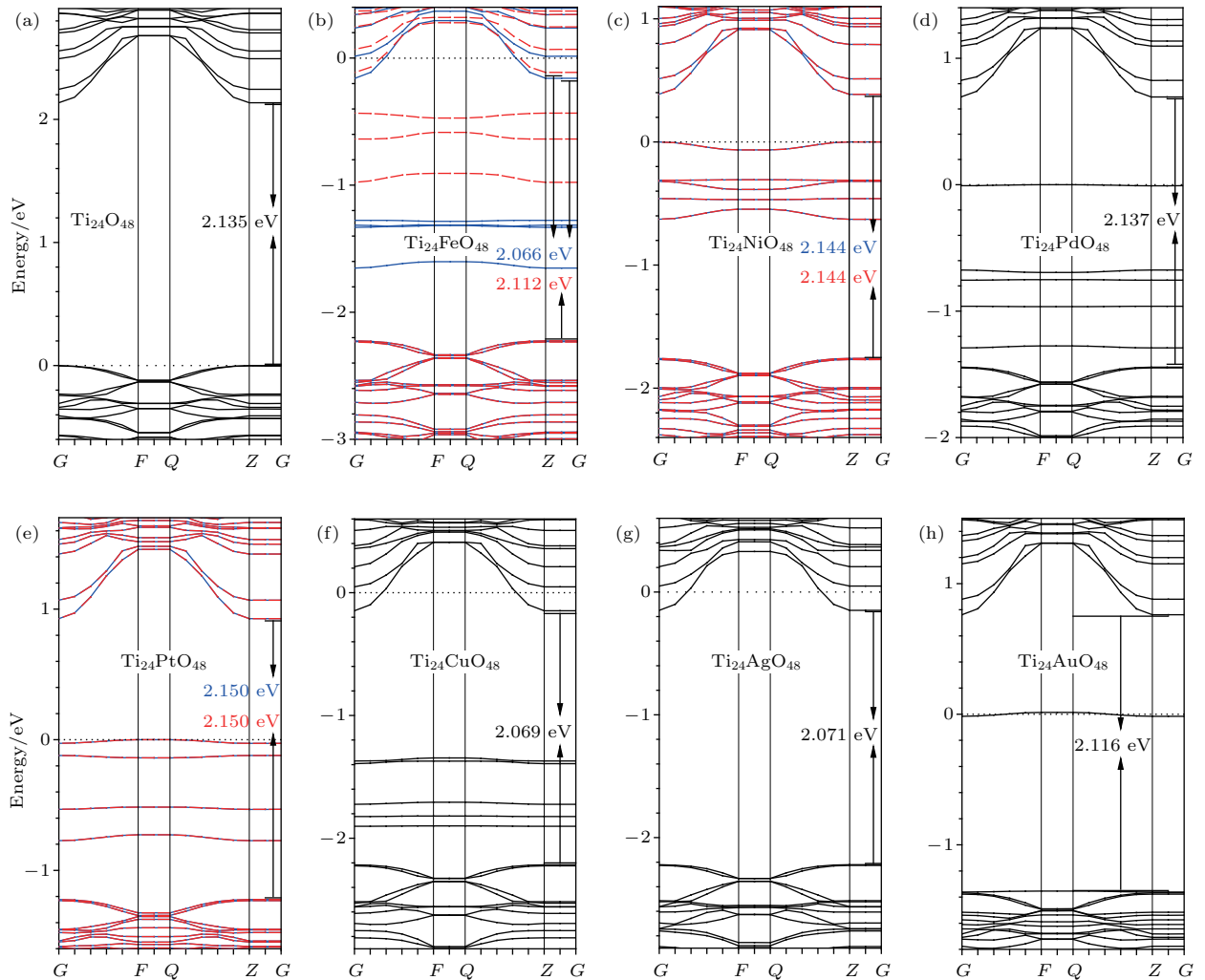


图 4 (网刊彩色) 过渡金属掺杂前后锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面的能带图 (a) 未掺杂; (b) Fe 掺杂; (c) Ni 掺杂; (d) Pd 掺杂; (e) Pt 掺杂; (f) Cu 掺杂; (g) Ag 掺杂; (h) Au 掺杂; 蓝实线、红虚线和黑实线分别表示自旋向上态、自旋向下态和无自旋态

Fig. 4. (color online) The energy band of anatase TiO_2 (101) surface undoped and doped with transition metals: (a) $\text{Ti}_{24}\text{O}_{48}$; (b) $\text{Ti}_{24}\text{FeO}_{48}$; (c) $\text{Ti}_{24}\text{NiO}_{48}$; (d) $\text{Ti}_{24}\text{PdO}_{48}$; (e) $\text{Ti}_{24}\text{PtO}_{48}$; (f) $\text{Ti}_{24}\text{CuO}_{48}$; (g) $\text{Ti}_{24}\text{AgO}_{48}$; (h) $\text{Ti}_{24}\text{AuO}_{48}$. Blue solid lines, red dash lines and black solid lines represent spin-up states, spin-down states and no-spin states, respectively.

能够充当光生空穴的俘获陷阱,可有效阻止电子-空穴对的复合,从而提高 $\text{TiO}_2(101)$ 面的光量子效率;另外,比较图4(b)和图4(a)可以看出,Fe掺杂的自旋向上态的禁带宽度由掺杂前的2.135 eV减小为2.066 eV,电子更容易实现跃迁,有利于提高 $\text{TiO}_2(101)$ 面的光催化活性;Fe掺杂的自旋向下态的杂质能级位于禁带中靠近导带一侧,见图4(b)红虚线;比较图4(b)和图4(a)可知,Fe掺杂的自旋向下态的禁带宽度由掺杂前的2.135 eV减小为2.112 eV,电子也更容易实现跃迁;由图3(b)可知,Fe掺杂的自旋向下态所形成的杂质能级位于禁带中-1.0—-0.4 eV之间,且Fe的3d能级几乎从导带区一直分布至价带区,Fe的3d电子态密度直接同时与导带和价带的态密度交叠,因此Fe掺杂的自旋向下态所形成的杂质能级也可成为电子分级跃迁的分立能级,从而有利于提高 $\text{TiO}_2(101)$ 面的光催化活性;文献[34—36]中的实验结果也表明,Fe掺杂能够引起吸收带边红移,从而提高 TiO_2 的光催化活性。

4) 杂质能级位于禁带中央(如图4(h)中的Au掺杂):与其他杂质能级的形成主要由过渡金属的d电子态贡献不同,Au掺杂所引入的杂质能级主要由Au的6s态引起,穿过费米能级,如图3(h)和图4(h)所示,此位置的杂质能级同样也能够使电子吸收能量由价带顶经过杂质能级到达导带底实现分级跃迁,有利于吸收带边红移;另外比较图4(h)和图4(a)可知,Au掺杂使禁带宽度由掺杂前的2.135 eV减小为2.116 eV,也能提高 $\text{TiO}_2(101)$ 面的光催化活性。

综上所述,过渡金属掺杂的锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面都会有杂质能级产生,其形成主要由过渡金属的d电子态贡献,因此可以通过掺杂不同d电子结构的过渡金属来改变锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面的电子结构,进而改变其催化性能等。

最后,基于对掺杂后态密度、能带和费米能级的讨论,现在可以清楚地解释图2中的光吸收系数。对于纯 $\text{TiO}_2(101)$ 面,禁带宽度为2.135 eV,对应的吸收光最大波长约为581 nm,因此对更长波长的光没有响应。而Fe, Cu, Ag的费米面处在导带中,此时可以吸收更低能量的光子,发生带内跃迁,从而可以在500—1000 nm甚至更长波长的范围内有光吸收响应,结果导致了可见光区光吸收系数峰的出现。对于从Ni到Pd, Pt, Au掺杂,对应费米能级到导带底的距离从小变大,则意味Ni掺杂可以对

相对更长波长的光有响应,而Pd, Pt, Au掺杂时的情况则非常接近。这与图2的光吸收系数曲线完全一致。

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法,对七种过渡金属Fe, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag和Au的中性原子在锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 面上掺杂的几何结构、电子结构和光学性质以及影响光催化性能的微观机理进行了研究。结果表明:1)不同的过渡金属具有不同的最佳掺杂方式;2)这些过渡金属掺杂均能不同程度地提高 $\text{TiO}_2(101)$ 面的可见光响应,其中以Fe, Cu和Ag掺杂对可见光响应的改善效果最佳;3)过渡金属掺杂后,价带、导带均往低能方向发生不同程度的移动,且费米能级也在变化,表明掺杂使 $\text{TiO}_2(101)$ 面的氧化还原能力增强;4)大多数过渡金属掺杂都会使禁带宽度减小或在禁带中引入杂质能级,这都可能对光催化性能产生重要的影响。因此,在实际应用中可以根据本文的研究结果对 TiO_2 光催化剂进行过渡金属掺杂的表面调控,通过增强可见光响应或增大光量子效率来达到提高光催化性能的目的。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W 1995 *Chem. Rev.* **95** 69
- [3] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, Shimohigoshi M, Watanabe T 1997 *Nature* **388** 431
- [4] Huang X H, Tang Y C 2013 *TiO₂ Photocatalysis Technology and its Applications in the Field of Environment* (Hefei: Hefei University of Technology Press) pp242–252 (in Chinese) [黄显怀, 唐玉朝 2013 TiO_2 光催化技术及其在环境领域的应用(合肥:合肥工业大学出版社)第242—252页]
- [5] Palmisano G, Augugliaro V, Pagliaro M, Palmisano L 2007 *Chem. Commun.* **33** 3425
- [6] Ma H F, Wang X R, Ma F, Ding Y G, Wang Z 2013 *Electr. Comp. Mater.* **32** 1 (in Chinese) [马洪芳, 王小蕊, 马芳, 丁严广, 王振 2013 电子元件与材料 **32** 1]
- [7] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, Shimohigoshi M, Watanabe T 1998 *Adv. Mater.* **10** 135
- [8] Li X Z, Li F B, Yang C L, Ge W K 2001 *J. Photochem. Photobiol. A* **141** 209
- [9] Choi W, Termin A, Hoffmann M R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13669

- [10] Yu X B, Wang G H, Luo Y Q, Chen X H, Zhu J 2000 *J. Shanghai Norm. Univ. Nat. Sci.* **29** 75 (in Chinese) [余锡宾, 王桂华, 罗衍庆, 陈秀红, 朱建 2000 上海师范大学学报 **29** 75]
- [11] Wu S X, Ma Z, Qin Y N, Qi X Z, Liang Z C 2004 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **20** 138 (in Chinese) [吴树新, 马智, 秦永宁, 齐晓周, 梁珍成 2004 物理化学学报 **20** 138]
- [12] Wang Y, Hao Y, Cheng H, Ma J, Xu B, Li W, Cai S 1999 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **34** 2773
- [13] Huang P, Shang B, Li L, Lei J 2015 *Chin. J. Chem. Phys.* **28** 681
- [14] Samat M H, Hussin N H, Taib M F M, Yaakob M K, Samsi N S, Aziz S S S A, Yahya M Z A, Ali A M M 2016 *Mater. Sci. Forum.* **846** 726
- [15] Li C, Zheng Y J, Fu S N, Jiang H W, Wang D 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 037102 (in Chinese) [李聪, 郑友进, 付斯年, 姜宏伟, 王丹 2016 物理学报 **65** 037102]
- [16] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53
- [17] Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155409
- [18] Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 119901
- [19] Chen Z H, Fang X M, Zhang Z G 2013 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **32** 1320 (in Chinese) [陈志鸿, 方晓明, 张正国 2013 化工进展 **32** 1320]
- [20] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 1999 *J. Electroanal. Chem.* **473** 250
- [21] Wang Y, Zhang R, Li J, Li L, Lin S 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 46
- [22] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [23] John P P, Mel L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [24] Ma X G, Tang C Q, Huang J Q, Hu L F, Xue X, Zhou W B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4208 (in Chinese) [马新国, 唐超群, 黄金球, 胡连峰, 薛霞, 周文斌 2006 物理学报 **55** 4208]
- [25] Li Z B, Wang X, Fan S W 2014 *Acta Sci. Nat. Univ. Sunyatseni* **53** 114 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 樊帅伟 2014 中山大学学报: 自然科学版 **53** 114]
- [26] Boschloo G K, Goossens A, Schoonman J 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 1311
- [27] Ying Y, Feng Q, Wang W, Wang Y 2013 *J. Semicond.* **34** 073004
- [28] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, Freeman A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [29] 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]
- [30] Zhao Z, Liu Q 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 085417
- [31] He C, Hu Y, Hu X, Larbot A 2002 *Appl. Surf. Sci.* **200** 239
- [32] Yuan Y, Ding J, Xu J, Deng J, Guo J 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 4868
- [33] Sharma S D, Singh D, Saini K K, Kant C, Sharma V, Jain S C, Sharma C P 2006 *Appl. Catal. A* **314** 40
- [34] Zhou M, Yu J, Cheng B 2006 *J. Hazard. Mater.* **137** 1838
- [35] Li Z, Shen W, He W, Zu X 2008 *J. Hazard. Mater.* **155** 590
- [36] Lin H J, Yang T S, Hsi C S, Wang M C, Lee K C 2014 *Ceram. Int.* **40** 10633

Modification of the photocatalytic properties of anatase TiO₂ (101) surface by doping transition metals*

Su Qiao-Zhi¹⁾²⁾ Han Qing-Zhen^{2)†} Gao Jin-Hua¹⁾²⁾ Wen Hao²⁾ Jiang Zhao-Tan¹⁾

1) (School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

2) (State Key Laboratory of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 8 November 2016; revised manuscript received 14 December 2016)

Abstract

Exploring new types of photocatalysts and modifying the photocatalytic activity have attracted more and more extensive attention in many research fields. Anatase TiO₂, a promising photocatalyst widely studied, can only absorb the ultraviolet light and thus only make little use of the power in visible light. Therefore, it is an urgent task to make theoretical and experimental investigations on the photocatalytic mechanism in anatase TiO₂ and then improve its visible light response so as to utilize more visible light. Now, in the present paper, we carry out a systematic theoretical investigation on modifying the photocatalytic properties of the anatase TiO₂ (101) surface via doping transition metal neutral atoms such as Fe, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, and Au by using the plane wave ultrasoft pseudopotential method of the density functional theory. The dependence of the macroscopic catalytic activity on electronic structure and optoelectronic property is uncovered by making a comparative analysis of the geometric structures, the electronic structures, and the optical properties of the undoped and doped anatase TiO₂ (101) surfaces. Our numerical results show that doping certain transition metals can suppress the band gap or induce extra impurity energy levels, which is beneficial to improving the visible light response of the TiO₂ (101) surface in different ways. In most cases, the new impurity energy levels will appear in the original band gap, which comes from the contribution of the d electronic states in the transition metal atoms. Moreover, the photocatalytic activity of the TiO₂ (101) surface can be changed differently by doping different transition metal atoms, which is closely dependent on the bandgap width, Fermi energy, the impurity energy level, and the electron configuration of the outermost shell of the dopants. This research should be an instructive reference for designing TiO₂ (101) photocatalyst and improving its capability, and also helpful for understanding doping transition metal atoms in other materials.

Keywords: anatase TiO₂ (101) surface, transition metal doping, electronic structure, optical properties

PACS: 71.15.-m, 73.20.At, 73.20.Hb, 78.68.+m

DOI: [10.7498/aps.66.067101](https://doi.org/10.7498/aps.66.067101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11504374, 11274040) and the Innovation Program of Institute of Process Engineering Chinese Academy of Sciences (Grant No. COM2015A001).

† Corresponding author. E-mail: qzhan@ipe.ac.cn