



论文

N/Zr 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 光催化协同作用机制的第一性原理研究

熊斯雨, 王乐, 董前民, 梁培*

中国计量学院光学与电子科技学院, 杭州 310018

*联系人, E-mail: plianghust@gmail.com

收稿日期: 2011-09-15; 接受日期: 2011-11-30; 网络出版日期: 2011-12-20

国家自然科学基金(批准号: 61006051)和浙江省自然科学基金(编号: Y407370)资助项目

摘要 采用平面波超软赝势法计算了 N, Zr 单掺杂和共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 的电子结构和光学性质. 根据能量最低原理比较了不同替位掺杂构型的最稳定结构, 而后分析单、共掺杂构型中各自的能带结构, 通过计算态密度及分波态密度分析了其光学性质改善机制. 此外通过分析体系的电荷密度图得出 N 与 Zr 有团簇成键的趋势. 对不同掺杂体系的光学性质进行了对比分析, 发现共掺杂方法可以有效增强 TiO₂ 材料对可见光的吸收以促进其更好的利用太阳能. 本文的理论计算和分析将有助于理解共掺杂方法提高 TiO₂ 光催化效应的协同作用机制.

关键词 平面波超软赝势法, 光催化协同作用, 共掺杂方法, TiO₂

PACS: 31.15.Es, 31.15.Ve, 61.72.-y, 61.72.Bd, 63.20.Dk, 61.72.S-

doi: 10.1360/132011-456

光催化作用是在光照的条件下, 扮演光催化剂角色的纳米半导体促进氧化还原反应的过程. 由于这种作用能有效的利用太阳光, 且对环境十分友好, 近年来在能源开发、环境净化等方面受到广泛关注. 具有优良催化活性的半导体材料并不多见, 其中 TiO₂ 以其廉价、稳定、无毒、催化活性良好等优点成为光催化领域研究的热点之一^[1,2]. TiO₂ 常温常压下存在 3 种晶相(金红石型、锐钛矿型和板钛矿型), 其中锐钛矿型 TiO₂ 是目前光催化领域中运用最为广泛和较为高效的一类. 但由于其带隙较宽($E_g = 3.2$ eV), 只能被紫外光激活, 不能充分利用太阳光, 这大大影

响了它在可见光催化方面的性能. 因此, 研究人员尝试通过各种掺杂来改变 TiO₂ 的带隙^[3], 从而提高其对可见光的响应, 改善其光催化性能.

早期的研究多集中在金属离子的掺杂^[4], 但引入金属离子容易捕获大量电子和空穴, 形成载流子复合中心, 从而降低催化活性, 不能达到预想的效果^[5]. 自从发现 N 的引入能减小 TiO₂ 的带隙提高其在可见光区的活性后^[6], 非金属掺杂迅速成为研究的热点. 而后, 在发现 Fe 与非金属共掺杂^[7]能对光催化活性起到很大的提高作用后, 采用金属与非金属共掺杂的方法被认为是一种提高 TiO₂ 光催化活性的有效手

引用格式: 熊斯雨, 王乐, 董前民, 等. N/Zr 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 光催化协同作用机制的第一性原理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 6-14
Xiong S Y, Wang L, Dong Q M, et al. First-principles investigations on the photocatalysis synergistic effect on N/Zr codoped TiO₂ (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 6-14, doi: 10.1360/132011-456

段. Ozaki 等人^[7]制备了 Fe/Si 共掺杂 TiO₂ 催化剂, 发现小剂量的非金属与 Fe 共掺杂, 即可使 Fe 单掺杂后本没有可见光活性的样品大大提高其在可见光区域的催化活性. Huang 等人^[8]实验制备了 B/Ni 共掺杂 TiO₂ 催化剂, 对 B 单掺杂、Ni 单掺杂及共掺杂的情况进行了对比分析, 从实验上证明共掺杂能大大提高体系的光催化性能, 并造成吸收光谱明显的红移. Yang 等人^[9]用 V/C 共掺杂 TiO₂ 的催化剂降解乙醛, 发现 V 的含量为 2% 时, 光吸收波长红移至 420 nm, 且有最高的光催化降解效率, 而这主要是 V 元素的掺入所引入的自由电子的贡献, 并表示 C 掺杂提高了样品在可见光区域的活性, 同时还促进了 V 在体系内的扩散, 但并没有对他们的协同作用机制做更深的研究. Gu 等人^[10]采用 XRD 和 XPS 表征和分析了 V/N 共掺杂 TiO₂ 的晶体结构和光吸收谱, 发现 V 掺杂有利于提高 N 的掺杂浓度和扩展光谱吸收范围, 而且还有利于电子和空穴的分离, 提高量子产率. Zhu 等人^[11]对阴-阳离子共掺杂 TiO₂ 以减小带隙的共性进行了研究, 并分析说明 n-p 型离子掺杂对方离子的掺入起着一定的促进作用, 双方有一定的协同作用机制存在. Yin 等人^[12]对不同元素共掺杂 TiO₂ 的能带结构进行了系统的研究, 发现在低浓度掺杂情况下 (Mo, 2N) 和 (W, 2N) 为最优的共掺杂选择对, 而 (Nb, N) 和 (Ta, N) 是在高浓度掺杂情况下的最优选择对. 由此可见, 共掺杂方法已经成为 TiO₂ 改性研究的重要途径之一.

尽管, 实验研究中发现金属与非金属共掺杂能有效提高 TiO₂ 的光催化活性, 但由于样品制备的工艺流程和实验条件等的差异存在, 同时影响 TiO₂ 光催化性能的因素极其复杂, 导致目前对共掺杂的机理仍未有一个清晰的理论解释. 采用第一性原理方法可以克服实验中的各种不利因素, 分析掺杂对电子结构和光学性质等方面的影响^[13-15]. 尽管大量的研究表明 N 掺杂能显著提高光谱响应范围^[16], 但高浓度 N 掺杂的难以实现却一直制约着它的发展. 同时近期 Liu 等人^[17]利用水热法制备了 N/Zr 共掺杂的 TiO₂ 管, 发现他们具有良好的光催化能力. 然而, N/Zr 共掺杂的 TiO₂ 的改性机理仍然不清. 为此, 本文采用第一性原理对 N/Zr 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 体系进行了研究, 计算了掺杂后体系的总能、相应的电子结构以及光学性质, 进而分析了 N/Zr 共掺杂的 TiO₂

的改性机理, 为深入理解共掺杂 TiO₂ 的协同作用机制提供理论指导.

1 计算方法与物理模型

本文采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法^[18]. 交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 中 Perdew Burke Ernzerhof (PBE) 方案^[19]. 计算中平面波截断能 E_{cut} 采用 300 eV. 自洽场运算中, 运用 Pulay 密度混合法^[20], 自洽精度设为单原子能量收敛至 2.0×10^{-6} eV. 在对模型的几何结构优化中, 采用了 Broyden Fletcher Goldfarb Shanno (BFGS) 方法^[21], 单原子能量收敛至 2.0×10^{-5} eV 以内. 本文后续计算均采用相同的设置以保证计算结果的可比性. 本文中所有的计算工作均采用 Material Studios 软件中的 Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) 模块^[22]计算完成.

锐钛矿型 TiO₂ 属四方晶体, 每个晶胞包含四个 TiO₂ 单元. 本文建立了 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞结构, 总共 48 个原子, 如图 1 所示. 首先建立了 N 和 Zr 单掺杂模型, 其中 N 掺杂即为 1 号位替位掺杂, Zr 掺杂分为 2-4 号位三种. 后文中再建立的 N/Zr 共掺杂模型, 同样也分为 2-4 号位 3 种替位, 本文将 N/Zr 共掺杂的三种构型分别标记为 A, B 和 C. 因为极高的形成能以及不稳定性, N 和 Zr 的填隙缺陷模型在本文中均不予考虑^[17].

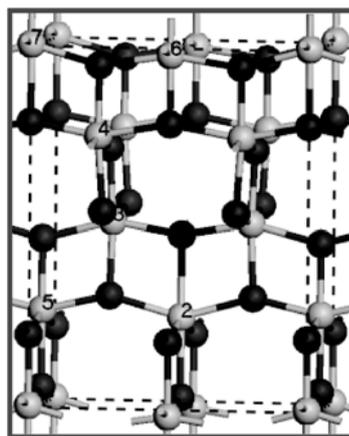


图 1 N/Zr 共掺杂 $2 \times 2 \times 1$ TiO₂ 的超胞结构

灰色球为 Ti, 黑色球为 O

Figure 1 The $2 \times 2 \times 1$ supercell structure of N-Zr codoped TiO₂-anatase. Ti (grey), O (black).

2 结果与讨论

2.1 结构稳定性

本文计算了 N/Zr 共掺杂中 N 和 Zr 取 3 种不同掺杂构型的 TiO₂ 体系的总能. 通过总能自洽计算, 得到了各种掺杂构型下的总能(如表 1). 从表中可知构型 C 的总能最低, 根据能量最低原理, 构型 C 在基态情况下为最稳定的共掺杂结构. 据此, 后文中的电子结构及光学性质的计算均采用共掺杂的构型 C 作为共掺杂体系的研究对象与单掺杂体系进行对比分析, 同时 Zr 单掺杂也采用对应的 4 号位作为研究对象.

2.2 电子结构

为了研究掺杂对 TiO₂ 电子结构的影响, 计算了 N, Zr 单掺杂和共掺杂情况下的总态密度和能带结构. 由于交换关联能采用 GGA, 计算未掺杂锐钛矿型 TiO₂ 的带隙为 2.23 eV, 小于实验值的 3.23 eV, 这是由于密度泛函理论普遍低估了半导体材料的能带宽度有关^[23]. 由图 2 中的总态密度图可以分析得到 N 与 Zr 单掺杂对于电子结构所带来的不同影响. 可以看出 Zr 单掺杂的曲线与纯 TiO₂ 的基本重合, 而 N 单掺杂的曲线与 N/Zr 共掺杂的只有细微差别, 但两者与纯 TiO₂ 的曲线相比带隙都明显变小. 因此, 在 N 和

Zr 掺杂的 TiO₂ 体系中, 对于能带的调控主要是依靠 N 原子对于杂质能级的引入而形成的. N 2p 态有效的减小了体系的禁带宽度.

从图 3 可以看出, N 掺杂显著减小了 TiO₂ 体系的禁带宽度, 使其从 2.23 eV 变为 1.58 eV, 并在价带顶附近产生了一条明显的受主杂质能级, 成为电子和空穴的复合中心^[24]. 同时, 该杂质能级的出现导致电子带间跃迁所需吸收的光子能量更低, 材料的光谱吸收范围从紫外光区域延伸到了可见光区域, 促进了该材料对可见光的吸收. 此外, 从图中可以发现 Zr 掺杂虽同样使禁带宽度得到了减小, 但远不及 N 单掺杂的效果好, 仅仅比纯 TiO₂ 的低 0.10 eV. 体系的杂质能级位于导带内, 禁带中未出现杂质能级, 因此 Zr 单掺杂对 TiO₂ 可见光吸收的影响十分有限. 从图 4(d)可以看出 N/Zr 共掺杂体系的禁带宽度在 N 单掺杂的基础上又得到了小幅度的缩减, 变为了 1.55 eV. 同时, 与 N 单掺杂类似, N/Zr 共掺杂体系在价带顶部有一条杂质能级出现, 这主要是由掺杂的非金属元素 N 的 2p 态提供. 可见, 这些杂质能级的出现, 对于 TiO₂ 体系的光催化调制作用是有很影响的.

为了进一步分析共掺杂的协同作用机制, 对不同掺杂情况下体系的分波态密度图进行分析. 从图 4(a)可以直观的看出, 纯 TiO₂ 的价带和导带分别主要由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 3d 轨道贡献组成. 比较图 4(b)和(c)可以看出, 在单独掺入 N 或 Zr 后, TiO₂ 体系的价带或导带则受到了 N 原子 2p 轨道或 Zr 原子 3d 轨道的影响, 且两者的单独掺入都对禁带宽度的减小做了一定贡献, 特别是 N 原子的掺入, 在价带顶附近出现了一个明显的波峰, 代表着一条杂质能级的形成. 图 4(d)显示的则是 N 和 Zr 共掺杂的分波态密度图, 与 N 单掺杂的情况相比, 位于价带附近 N 的 2p 轨道上的态密度曲线出现了两个波峰; 与 Zr 单掺杂的情况相比, 位于导带附近 Ti 的 3d 轨道上的态密度曲线同样出现了两个波峰, 虽幅值较小, 但通过局部放大的图中也可以看出. 显然, N 或 Ti 离子轨道上波峰的出现与对方的掺入有很大关系. 共掺杂后体系价带附近的杂质能级由 O 离子的 2p 轨道、N 离子的 2p 轨道杂化形成, 且与价带顶充分交叠. 这种杂化效果有利于光生电子和空穴对的迁移, 促进光催化反应的进行^[25].

综上所述, N 的掺入在促进光吸收方面起主导作用, 而 Zr 的掺入虽影响不大但促进了 N 对体系带来

表 1 不同 N/Zr 共掺杂构型下 TiO₂ 体系的总能
Table 1 The total energy for different codoping configurations

Configuration	A	B	C
Total energy(eV)	-19358.2368	-19358.0020	-19358.3685

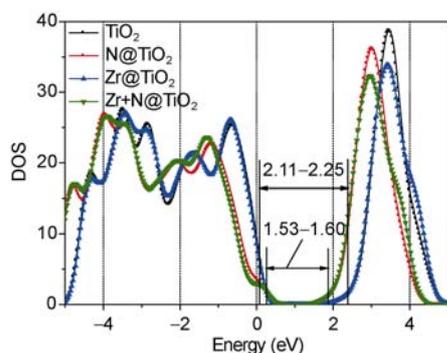


图 2 (网络版彩图) 不同掺杂类型 TiO₂ 体系的总态密度曲线(禁带宽度已在图中标注出)

Figure 2 (Color online) The total density-of-states of different doped TiO₂ structures. The band-gap was marked in the figure.

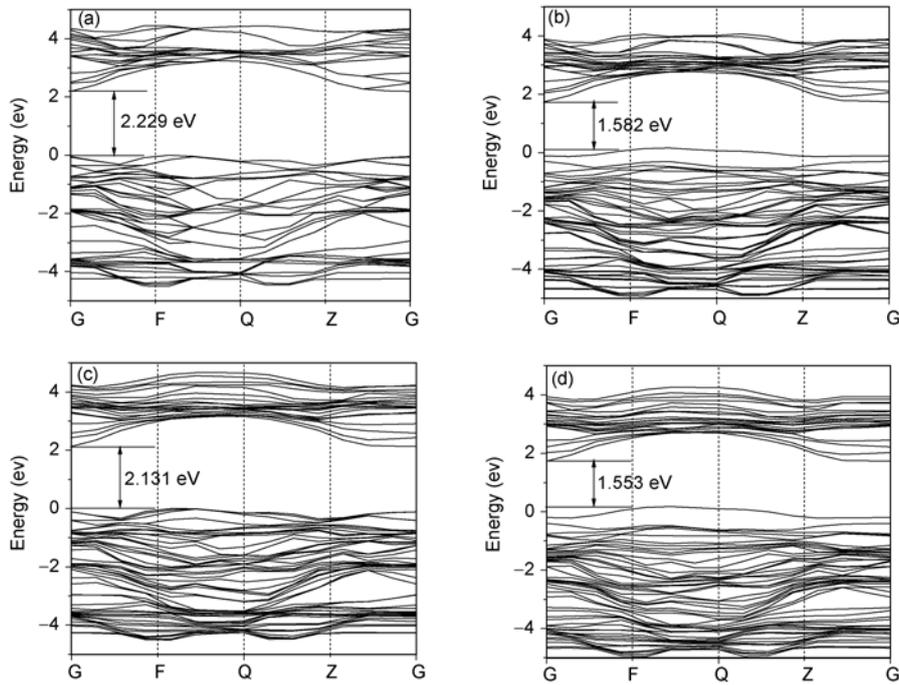


图3 不同掺杂类型 TiO₂ 体系的能带结构图

(a)为纯 TiO₂; (b)为 N 掺杂 TiO₂ 体系; (c)为 Zr 掺杂 TiO₂ 体系; (d)为 N/Zr 共掺杂 TiO₂ 体系

Figure 3 The band structure of different kinds of doped TiO₂ configurations. The band gap was marked in each figure. (a) For pure TiO₂-anatase; (b) for N-doped TiO₂; (c) for Zr-doped TiO₂; (d) for N/Zr-codoped TiO₂.

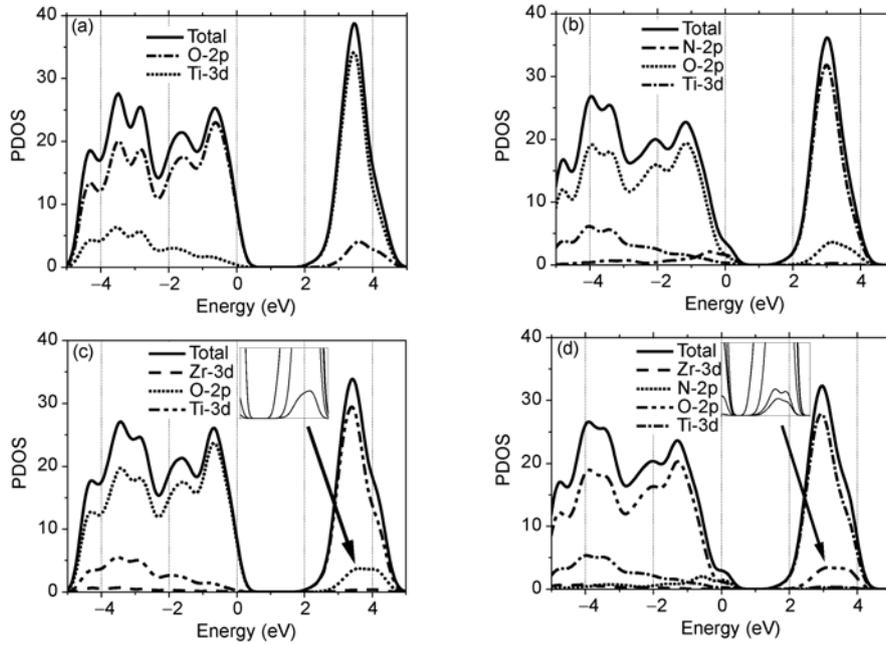


图4 不同掺杂类型的 TiO₂ 体系的分波态密度图

(a) 纯 TiO₂; (b) N 单掺杂 TiO₂; (c) Zr 单掺杂 TiO₂; (d) N 和 Zr 共掺杂 TiO₂

Figure 4 The partial density of state of different kinds of doped TiO₂ structures. (a) For pure TiO₂; (b) for N-doped TiO₂; (c) for Zr-doped TiO₂; (d) for N/Zr-codoped TiO₂.

的影响,也促进了体系整体的光催化能力.即N和Zr共掺杂 TiO_2 的协同作用机制有效的提高了体系的光催化活性.可以推测,这种促进作用也许与 Zr 和 N 会团簇成键有关.为了直观地表述该物理问题,本文做出了如图 5 所示的不同掺杂类型体系的电荷密度图来进一步分析两种掺杂原子之间的成键作用.

图 5 为 TiO_2 体系沿 a 轴的电荷密度图,即(100)晶面以一定的深度纵向切割所得到的等高线.N 与 Zr 的相互作用从能带结构图中很难直观显现出来,而电荷密度图却能较为直观地体现原子之间的成键和电荷转移问题.

从图 5 中可以看出:(1) N 杂质单独掺入时, Ti 周

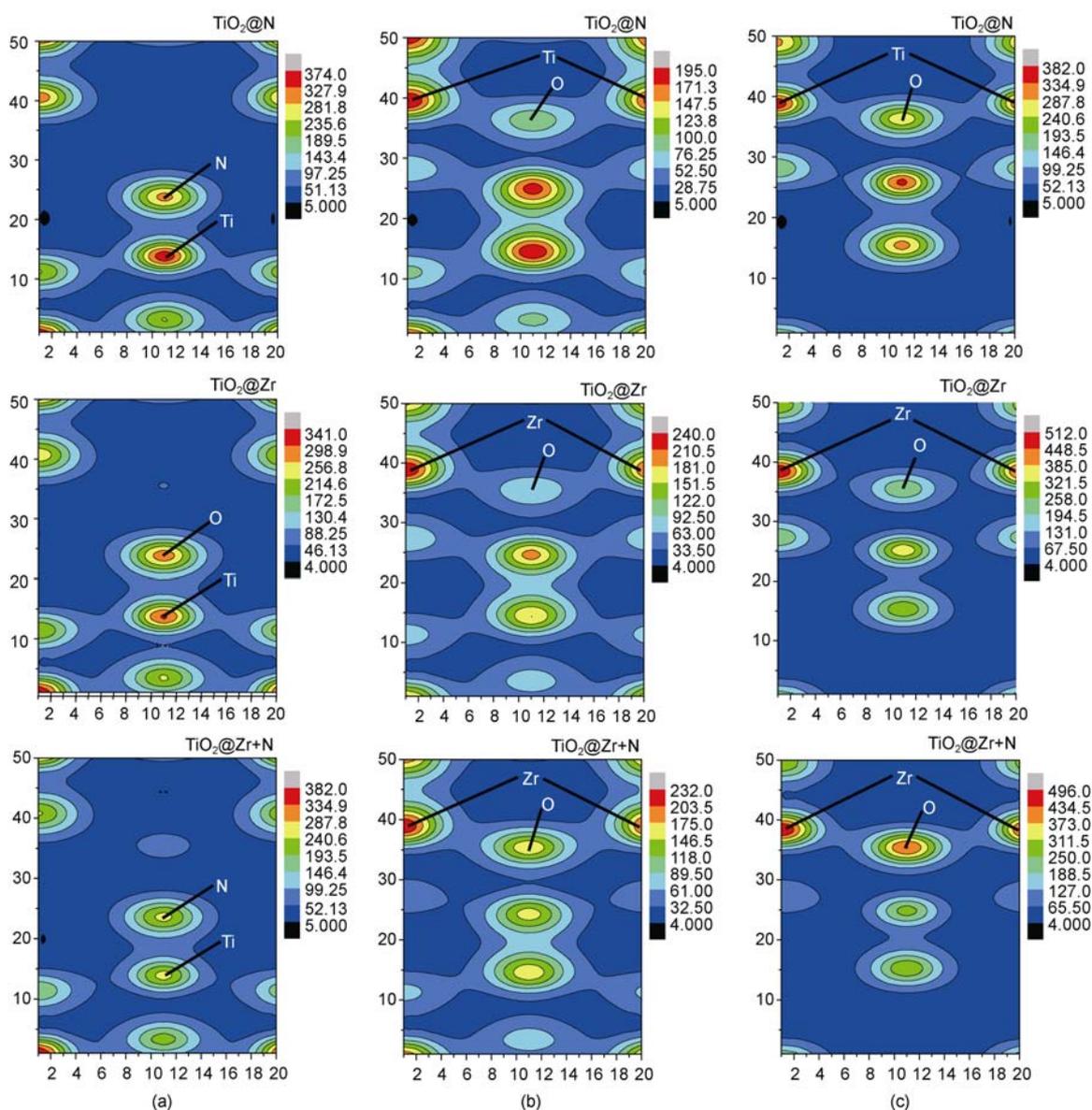


图 5 (网络版彩图) 不同掺杂类型 TiO_2 体系在[100]方向的电荷密度图

(a) 列为深度为 5 的切割结果; (b) 列为深度为 6 的切割结果; (c) 列为深度为 7 的切割结果. 横向分别为 N 掺杂、Zr 掺杂和 N/Zr 共掺杂 TiO_2 体系, 其中切割深度指的是切割到不同的原子层, 表明的是该原子层的电荷密度

Figure 5 (Color online) The total density map of different kinds of doped TiO_2 [100] structures. (a) Column is created from depth of 5; (b) column is created from depth of 6; (c) column is created from depth of 7. The first row is for N-doped TiO_2 , the second row is for Zr-doped TiO_2 , the third row is for N/Zr-codoped TiO_2 .

围的电子云明显偏向所掺入的杂质 N, 显然 Ti 与 N 所形成的共价键作用力强于 Ti 与邻近的 O 之间的作用力; 与此同时, 当 N/Zr 共掺杂时, 在同一深度(深度为 5)共掺杂的电荷密度小于 N 单掺杂的电荷密度, 这表明电荷在纵向上有一定深度的转移, 有往 Zr 替位掺杂, 即往深度大于 5 之处所转移的趋势, 即 N 与 Zr 存在着团簇成键的可能. (2) Zr 杂质单独掺入时, 同样, 从图中的数据可以看出, O 周围的电子云明显偏向 Zr 原子, O 与 Zr 之间的共价作用力明显强于 O 与邻近 Ti 之间的作用力; 同样, 当 N/Zr 共掺杂时, 在同一深度处(深度为 7)共掺杂切割得到的电荷密度大于 Zr 单掺杂的电荷密度, 即电荷在纵向上有往 N 替位掺杂即深度小于 7 之处所转移的趋势, 同样预示着 N 与 Zr 之间可能存在着团簇成键作用. 综合考虑分析得出结论, N/Zr 共掺杂时, 两个替位掺杂的原子也许不一定团簇成键, 但必然使晶格产生了不对称机构, 即两者间存在着一定的作用力, 有着团簇成键的趋势, 且分别促进着对方的掺入与各方面的性质.

2.3 光学性质

研究 TiO₂ 的光催化活性, 能否有效的利用可见光是很关键的一点. 用量子力学的观点来解释, 电子吸收光子能量从低能态跃迁到高能态的过程是辐射电磁场微扰作用所引起的. 由于电子结构中带间和带内跃迁的频率都远大于声子频率, 故在 CASTEP 的计算中仅考虑了电子的跃迁, 因此介电函数可以表述为线性响应函数. 光学响应函数通常可以由复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来表述, 而介电函数的实部与虚部之间可以通过 Kramers-Kronig 变换相联系. 因此, 根据费米黄金定律, 可以从直接跃迁几率的定义推导出介电函数的虚部 ϵ_2 , 结果为

$$\epsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \langle \Psi_k^c | u \cdot r | \Psi_k^v \rangle \right|^2 \times \delta(E_k^c - E_k^v - E), \quad (1)$$

(1)式中 u 是入射电场的极化方向矢量, V 和 C 分别表示价带和导带, K 为倒格矢, $\langle \Psi_k^c | u \cdot r | \Psi_k^v \rangle$ 为动量跃迁矩阵, E_k^v 和 E_k^c 分别为价带和导带上的本征能级. 同时从介电函数的虚部出发还可推导出吸收系数为

$$\eta = 2k\omega/c, \quad (2)$$

式中 k 为复折射率的虚部, c 为真空中的光速.

本文的计算采用多晶模型, 得到了图 6 和 7 所示的纯 TiO₂ 体系在全波长范围内的光吸收和光反射谱

线, 以及图 8 和 9 所示的可见光范围内的光吸收和光反射谱线. 由于仅考虑掺杂对吸收带边相对移动的影响, 计算结果没有对带隙进行修正. 显然, 可以从

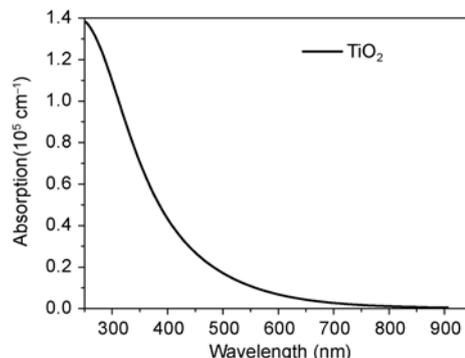


图 6 纯 TiO₂ 体系的光吸收谱线

Figure 6 The absorption spectrum of pure TiO₂.

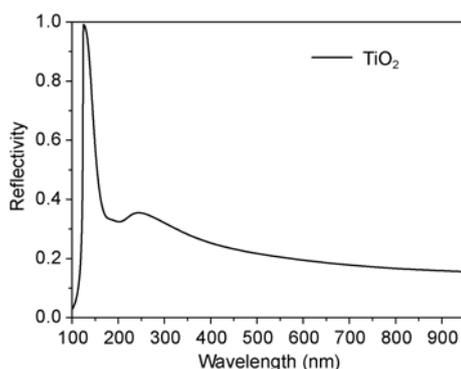


图 7 纯 TiO₂ 体系的光反射谱线

Figure 7 The reflectivity spectrum of pure TiO₂.

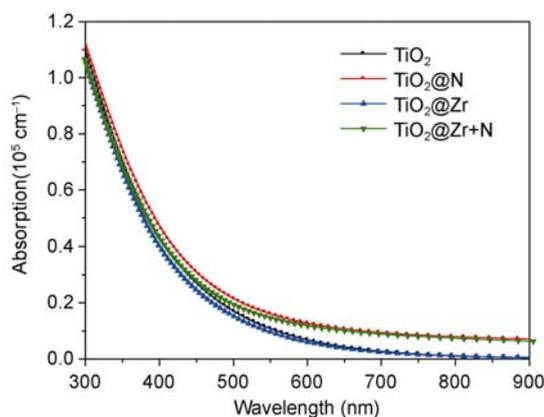


图 8 (网络版彩图) 不同元素掺杂 TiO₂ 体系的光吸收谱线

Figure 8 (Color online) The absorption spectrum of different kinds of doped TiO₂ structures.

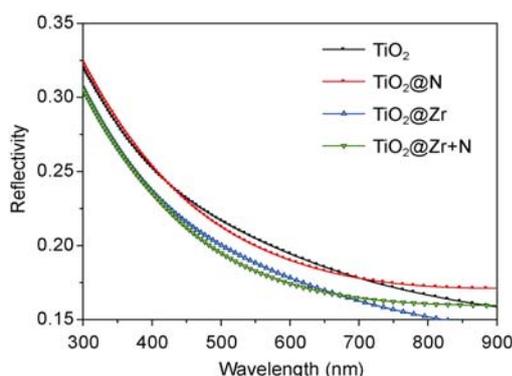


图9 (网络版彩图) 不同元素掺杂 TiO_2 体系的光反射谱线
Figure 9 (Color online) The reflectivity spectrum of different kinds of doped TiO_2 structures.

利用此计算方法绘制出的谱线图 6 和 7 中分析出纯 TiO_2 的吸收及反射谱线变化趋势。图 6 显示, 纯 TiO_2 在 250–400 nm 范围内拥有较好的吸收强度, 而后随着波长的增加, 吸收强度逐渐减小并趋于零。图 7 显示, 纯 TiO_2 在 100 nm 以下的范围内基本没有反射现象(在 30 nm 处存在的极窄的反射峰对于整体趋势无太大的贡献), 而在 125 nm 左右有一个很强的反射峰, 从约 250 nm 开始反射强度呈下降趋势, 变化范围保持在约为 0.15–0.35 内。

体系的光学性质可以通过分析可见光范围内谱线的走向得出结论。从图 8 中可以清楚的看出 N 单掺杂和 N/Zr 共掺杂的吸收谱线在 500–900 nm 范围内都明显高于纯 TiO_2 , 这说明 N 单掺杂和 N/Zr 共掺杂 TiO_2 体系的光吸收强度和范围均优于纯 TiO_2 ; 而 Zr 单掺杂对于 TiO_2 光吸收强度并无太大影响, 其吸收谱线与纯 TiO_2 的基本重合。同时, 从图 9 中可以看出

Zr 单掺杂和 Zr/N 共掺杂 TiO_2 体系的光反射强度明显低于纯 TiO_2 , 这说明 Zr 的掺入有效抑制了材料对光的反射作用; 而 N 单掺杂略微降低了纯 TiO_2 对光的反射作用, 但远不及 Zr 在该方面所起的作用, 同时, N 的掺入在同等条件下还可以使得材料约在 450–700 nm 间的反射强度受到一定的抑制。

综上所述, 掺杂 TiO_2 体系中, 对于可见光吸收的贡献主要来源于 N 的掺杂, 而金属 Zr 的掺入主要是为了稳定 N 的杂质能级, 避免电子和空穴的复合中心的形成, 抑制体系对光的反射作用, 综合促进 N 对于可见光吸收的贡献。

3 结论

本文利用基于第一性原理的平面波超软赝势法计算了 N 单掺杂、Zr 单掺杂、N/Zr 共掺杂 3 种情况下 TiO_2 体系的电子结构和光学性质, 可以得出以下结论: (i) N 和 Zr 单掺杂都能对 TiO_2 体系的带隙调控起到一定作用, 其中 N 元素的引入是使其带隙变窄的根本原因。N/Zr 共掺杂则促进了这种作用, 并且可以有效的减少复合中心的形成, 增强材料对可见光的响应; (ii) N/Zr 共掺杂对体系的结构影响明显, 且 N 与 Zr 有团簇成键的趋势; (iii) N/Zr 共掺杂能有效扩大材料吸收光谱的范围, 其中对可见光的吸收主要来自于 N 元素的贡献, Zr 的掺入能有效抑制对可见光的反射, 起稳定作用。

总之, N/Zr 共掺杂对体系的改善作用主要来源于 N, 但 Zr 的掺入促进着 N 的掺入, 提高了 N 掺杂的浓度, 同时稳定了 N 各方面的促进作用, 从而大大扩大其吸收光谱至可见光范围。

参考文献

- 1 Fujishima A, Zhang X, Tryk D. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep*, 2008, 63(12): 515–582
- 2 Serpone N, Emeline A V, Kuznetsov V N, et al. Second generation visible-light-active photocatalysts: Preparation, optical properties, and consequences of dopants on the band gap energy of TiO_2 . *Environmentally Benign Photocatalysts*. New York: Springer, 2010. 35
- 3 Linsebigler A, Lu G, Yates Jr J. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem Rev*, 1995, 95(3): 735–758
- 4 Kim D, Hong H S, Kim S J, et al. Photocatalytic behaviors and structural characterization of nanocrystalline Fe-doped TiO_2 synthesized by mechanical alloying. *J Alloys Compounds*, 2004, 375(1-2): 259–264
- 5 Wang C, Bahnemann D W, Dohrmann J K. A novel preparation of iron-doped TiO_2 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chem Commun*, 2000, 16: 1539–1540

- 6 Sato S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chem Phys Lett*, 1986, 123(1-2): 126–128
- 7 Ozaki H, Iwamoto S, Inoue M. Marked promotive effect of iron on visible-light-induced photocatalytic activities of nitrogen-and silicon-codoped titanias. *J Phys Chem C*, 2007, 11(45): 17061–17066
- 8 Huang Y, Ho W, Ai Z, et al. Aerosol-assisted flow synthesis of B-doped, Ni-doped and B-Ni-codoped TiO₂ solid and hollow microspheres for photocatalytic removal of NO. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 89(3-4): 398–405
- 9 Yang X, Cao C, Hohn K, et al. Highly visible-light active C-and V-doped TiO₂ for degradation of acetaldehyde. *J Catal*, 2007, 252(2): 296–302
- 10 Gu D, Yang B, Hu Y. V and N co-doped nanocrystal anatase TiO₂ photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Catal Commun*, 2008, 9(6): 1472–1476
- 11 Zhu W, Qiu X, Iancu V, et al. Band gap narrowing of titanium oxide semiconductors by noncompensated anion-cation codoping for enhanced visible-light photoactivity. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(22): 226401
- 12 Yin W J, Tang H, Wei S H, et al. Band structure engineering of semiconductors for enhanced photoelectrochemical water splitting: The case of TiO₂. *Phys Rev B*, 2010, 82(4): 045106
- 13 Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T. First-principles research on the effect of high oxygen vacancy concentration in anatase TiO₂ on Mott phase transition, absorption spectrum Einstein shift and life-time of electrons (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2008, 57(003): 1862–1866 [侯清玉, 张跃, 张涛. 高氧空位浓度对锐钛矿 TiO₂ 莫特相变和光谱红移及电子寿命影响的第一性原理研究. *物理学报*, 2008, 57(003): 1862–1866]
- 14 Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, et al. First-principles study of 3d transition metal-doped anatase (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2007, 56(011): 6592–6599. [赵宗彦, 柳清菊, 张瑾, 等. 3d 过渡金属掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究. *物理学报*, 2007, 56(011): 6592–6599]
- 15 Long R, English N. Electronic properties of F/Zr co-doped anatase TiO₂ photocatalysts from GGA+ U calculations. *Chem Phys Lett*, 2010, 498(4-6): 338–344
- 16 Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO₂-xN_x powders. *J Phys Chem B*, 2003, 107(23): 5483–5486
- 17 Liu H, Liu G, Shi X. N/Zr-Codoped TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, characterization, and enhanced photocatalytic activity. *Colloids Surf A-Physicochem Eng Aspects*, 2010, 363(1-3): 35–40
- 18 Argaman N, Makov G. Density functional theory: An introduction. *Am J Phys*, 2000, 68: 69–79
- 19 Perdew J, Yue W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys Rev B*, 1986, 33(12): 8800–8802
- 20 Pulay P. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration. *Chem Phys Lett*, 1980, 73(2): 393–398
- 21 Liu D C, Nocedal J. On the limited memory BFGS method for large scale optimization. *Math Prog*, 1989, 45(1): 503–528
- 22 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys-Condensed Matter*, 2002, 14: 2717–2744
- 23 Muscat J, Harrison N, Thornton G. First-principles study of potassium adsorption on TiO₂ surfaces. *Phys Rev B*, 1999, 59(23): 15457–15463
- 24 Ma X, Miao L, Bie S, et al. Synergistic effect of V/N-codoped anatase photocatalysts. *Solid State Commun*, 2010, 150(13-14): 689–692
- 25 Tang J, Ye J. Photocatalytic and photophysical properties of visible-light-driven photocatalyst ZnBi₁₂O₂₀. *Chem Phys Lett*, 2005, 410(1-3): 104–107

First-principles investigations on the photocatalysis synergistic effect on N/Zr codoped TiO₂

XIONG SiYu, WANG Le, DONG QianMin & LIANG Pei*

College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

The Density Functional Theory based on the Plane-wave Ultra Soft Pseudopotential method were used to investigate the electronic structures and optical properties of N-doped, Zr-doped and N/Zr co-doped anatase TiO₂ in this article. Firstly, the most stable configuration was found out among different doping ones based on the Principle of Lowest Energy by calculating their total energy. Then we analyze the band structure, density of states and partial density of states of N/Zr doped and co-doped anatase TiO₂, while the method of improving optical properties was discovered through analyzing these calculations. By analyzing the total density map, we concluded that N and Zr in co-doped anatase tend to form a bond. The comparisons in their optical properties demonstrate that co-doping can help anatase TiO₂ to make a better use of visible light efficiently. The theoretical calculations and analysis in this article will help to understand the mechanism of how co-doping method improve the photocatalysis of TiO₂.

first-principles, photocatalysis, synergistic effect, codoping, TiO₂

PACS: 31.15.Es, 31.15.Ve, 61.72.-y, 61.72.Bd, 63.20.Dk, 61.72.S-

doi: 10.1360/132011-456