

N、C掺杂比例对锐钛矿 TiO₂ 电子结构影响的第一性原理研究

李宗宝^{1a}, 贾礼超², 王霞^{1b}, 王梁杰^{1a}

(1. 铜仁学院 a. 物理与电子科学系; b. 生物科学与化学系, 贵州 铜仁 554300; 2. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料加工与模具重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 采用基于密度泛函理论方法, 分别计算了 N、C 原子不同比例掺杂锐钛矿 TiO₂ 的形成能、晶体结构和电子结构等性质。计算结果表明: 原子替位掺杂后体系晶格发生畸变; C 原子替位掺杂更倾向于替代 Ti 位, N 倾向于替代 O 位; 两种替位掺杂均使 TiO₂ 光吸收带发生明显红移; N 掺杂比例为 2.08% 和 3.13%、C 掺杂比例为 2.08% 时, 对 TiO₂ 的改性最佳。

关键词: 锐钛矿 TiO₂; 第一性原理; N 掺杂; C 掺杂; 形成能

中图分类号: O647 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-008X(2014)01-0041-06

Density function theory on the electronic structure property of anatase TiO₂ doped by N or C with different percents

LI Zong-Bao^{1a}, JIA Li-Chao², WANG Xia^{1b}, WANG Liang-Jie^{1a}

(1. Tongren University, a. Department of Physics & Electronic Science; b. Department of Biology & Chemistry, Guizhou 554300, China; 2. School of Materials Science and Engineering, State Key Lab of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Formation energy, crystal structure and electronic structure of C, N doped anatase TiO₂ are calculated based on the density functional theory of plane-wave ultrasoft pseudopotential. Results indicate that, due to doping of the C or N atoms in anatase TiO₂, the lattice distorts obviously. The substitution of C tends to Ti site while N tends to O site. All the substitutions lead to the red shift of the optical absorption and increasing coefficient of light absorption. When N concentrations are 2.08% and 3.13% in N-doped TiO₂, the highest photocatalytic activity is obtained, while it is 2.08% for C-doped one.

Key words: anatase TiO₂; DFT; N-doped; C-doped; formation energy

0 引言

TiO₂ 因在太阳光的转换和储存、温室气体光

催化氧化还原及环境有机污染物降解等方面得到广泛应用, 已成为最具应用潜力的光催化剂^[1-4]。但基于较大的禁带宽度 (3~3.2 eV), 纯净 TiO₂ 只对紫外光 ($\lambda < 400$ nm) 有响应, 而对占太阳光能

收稿日期: 2013-11-27

基金项目: 贵州省自然科学基金项目 ([2012] 17); 贵州省教育厅重点项目 ([2013] 182); 铜仁学院科研基金项目 (S1232)

作者简介: 李宗宝 (1982-), 男, 山东胶南人, 副教授, 硕士, 研究方向: 功能材料改性研究, E-mail: zongbaoli1982@163.com。

43%的可见光没有响应,因此如何改进 TiO₂, 并使其光响应范围从紫外光区扩展到可见光区成为目前研究的重点。当前对 TiO₂ 进行改性采用方法主要由非金属离子掺杂^[5]、半导体复合^[6]、金属沉积^[7]等。然而实验发现:通过过渡金属离子体掺杂可以依托 d 电子的迁移来提高 TiO₂ 的光催化活性^[8], 但过渡金属掺杂会促使载流子发生复合并降低 TiO₂ 热稳定性。大量实验也证明贵金属原子的表面沉积, 如 Ag/TiO₂^[9], Pt/TiO₂^[10], Sn/TiO₂^[11]等, 对 TiO₂ 光催化活性的提高具有显著的作用。但贵金属的大量使用必然增加制造成本, 不利于工业化生产的推广。自 Sato 等^[12]报道了 N 掺杂的 TiO₂ 具有更好的光催化活性, 并提出非金属掺杂能有效降低 TiO₂ 的禁带宽度并调节能带分布以来, 非金属如 C^[13]、N^[14]、S^[15]、B 等掺杂的 TiO₂ 的报道日益增多。

Sato 等^[12]通过 NO_x 掺 N 制备了 TiO_{2-x}N_x 可见光响应催化剂, 但存在制备效率低、成本高等缺点。Cui^[16]等通过在空气中焙烧 TiN 得到 N 掺杂的 TiO₂, 并发现其在可见光下可以有效催化分解水制取 H₂。刘守新等^[17]制备的 N 掺杂 TiO₂ 在可见光下具有较好的光响应效率。对于 C 掺杂, Khan 等^[18]发现 C 掺杂 TiO₂ 薄膜在可见光 440 nm 和 535 nm 处有两条吸收带边; Sakthivel 和 Kisch 等^[19]报道了其制备的 C/TiO₂ 的光催化效率比未掺杂高出 5 倍。Chen 等^[20]通过高温氧化法制备 C、N 和 S 单掺杂锐钛矿 TiO₂ 粉末, 发现 N 掺杂的可见光催化效果最明显, 而 C 的杂质能级则较深。由于材料制备过程中掺杂粒子的替位方式受生长环境的影响较大, 因此不同化学环境下 C、N 掺杂 TiO₂ 体系的结果会有较大差异。然而, 至今为止掺杂方式, 缺陷存在形式以及掺杂比例的变化对光催化性能的影响尚未有系统的研究报道。

本文从第一性原理出发, 采用超原胞模型计算了 C、N 不同比例掺杂 TiO₂ 的形成能、晶体结构以及电子结构的变化。从理论上分析了 C、N 原子替位掺杂的位置, 不同比例掺杂对 TiO₂ 电子结构和光学性质等的影响, 并揭示了单掺杂对 TiO₂ 性能的影响。

1 计算方法

基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 采

用 GGA+PBE 交换关联方法^[21]对 TiO₂ 2×2×2 的超原胞结构进行优化, 获得最佳结构参数。在倒格子空间^[22]选取平面波截断能: $E_{\text{cut}}=400$ eV, K 点取为 4×4×4, 自洽场运算精度设为单原子能量收敛至 2.0×10^{-6} eV。由于传统 GGA 理论在能带计算时会低估能带, 为与实验形成对比, 本文采用 GGA+U^[23]方法对计算的能带结构和态密度进行修正使其与实验结果相吻合。计算中所选修正参数为: U=6.3 eV 和 J=1 eV^[24]。后文所有掺杂所选参数均采用相同的设置, 以保证计算结果的可比性。为构建多浓度掺杂, 在锐钛矿型 TiO₂ 在 2×2×2 优化的超原胞结构基础上, 并用 N 或 C 随机取代晶格中 1~4 个 O 或 Ti 原子, 得到与实验方案相近的掺杂比例。因为极高的形成能及不稳定性, N 和 C 的填隙缺陷模型在本文中不做讨论。另外, 由于 N 与 O 原子在元素周期表中位置的相近性, 已经证明 N 只能取代 O 原子掺杂; 但对于 C 替位, 由于其在周期表中位置的特殊性, 其掺杂方式尚未明确, 为获取其真实替位方式, 本文对 C 的替位方式分别采用了取代 Ti 位和 O 位的不同方式进行, 并在此基础上进行结构优化。本文所有计算均在 VASP 软件包中进行^[25-26]。

2 结果与讨论

为有效讨论 C、N 不同比例掺杂对 TiO₂ 的影响, 首先计算了 C、N 不同位置掺杂后形成能的大小。根据 C 在元素周期表中的特殊位置, 本文认为 C 在 TiO₂ 晶体可能出现 C²⁻ 和 C⁴⁺ 两种离子类型。基于不同掺杂后体系的稳定性条件, 为了进一步明确元素掺杂后在 TiO₂ 中真实的占据位置, 计算了不同掺杂体系杂质的形成能 E_{form} :

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} - m \cdot \mu_{\text{C}} - n \cdot \mu_{\text{N}} + u \cdot \mu_{\text{O}} + v \cdot \mu_{\text{Ti}} \quad (1)$$

式中 E_{pure} 和 E_{doped} 分别是掺杂前、后锐钛矿 TiO₂ 的能量; μ_{N} 、 μ_{C} 、 μ_{O} 和 μ_{Ti} 分别代表 N、C、O、Ti 4 种元素的化学势; m 、 n 、 u 、 v 对应体系掺杂后掺入原子数目和被替位的原子数目。采用上述公式计算 C 和 N 分别取代一个 Ti 或者 O 后所得形成能见表 1。

由表 1 可见, N@O 的形成能比 N@Ti 低, C@Ti 的形成能比 C@O 低。表明, N 原子倾向于替位 O 位而 C 则倾向于 Ti 位。该结果与张晓艳等^[27]的实验推测不同。

表 1 各掺杂体系的杂质形成能

Table 1 Formation energies E_{form} of different doped TiO₂

	N@O	N@Ti	C@O	C@Ti
E_{form} / eV	4.37	7.51	6.51	5.27

表 2 列出了结构优化后 3 种体系的结构参数。由表 2 可见, 优化后的 $2 \times 2 \times 1$ 纯 TiO₂ 超晶胞的晶格参数为 $a=b=7.577 \text{ \AA}$, $c=9.541 \text{ \AA}$, 与实验结果吻合较好^[4]。掺杂后, 由于杂质元素离子半径不同, 掺杂后导致晶体结构对称性下降, 晶格发生畸变。因为 N^{3-} 离子半径比 O^{2-} 半径大, N 掺杂后 Ti-N 键长比未掺杂的 Ti-O 键长。 C^{4+} 离子半径为 0.16 \AA , 远远小于 Ti^{4+} 离子的半径 0.68 \AA , 因此 C 取代 Ti 所形成的 C-O 键较 Ti-O 键 (1.961 \AA) 要小得多, 仅为 1.242 \AA 。由于杂质离子的掺杂, 引起的晶格畸变同样会导致内部偶极矩的产生。偶极矩的变化对 TiO₂ 的光催化性能有促进作用。

表 2 结构优化后各掺杂 TiO₂ 体系的晶格参数和平均键长 (\AA)

Table 2 Lattice parameters and average bond lengths of the doped TiO₂ after geometry optimization (in \AA)

	a	b	c	Ti-O	Ti-N	C-O
Pure	7.577	7.577	9.541	1.976		
N@O	7.603	7.570	9.508	1.980	2.008	
C@Ti	7.786	7.786	9.389	1.961		1.242

2.1 不同浓度 N 掺杂 TiO₂ 的电子结构

基于替位结果, 研究了 N@O 体系掺杂量与材料性能的变化趋势。基于该模型计算了各比例条件下 TiO₂ 的能带结构和态密度, 见图 1 和图 2。晶格中 N 原子取代部分 O 原子后, 在晶格内部形成了 O-Ti-N 键, 且由于 N 与 O 原子半径的差异而引起晶体结构发生畸变, 导致掺杂后的禁带宽度 (E_g) 以及杂质能级与导带底之间的带宽 (Im-CBM) 发生变化, 具体数值详见表 3。由图 1 和表 2 可见, N 掺杂对禁带宽度大小的影响较小, 均在 4 种掺杂结构的价带顶产生了新的杂质能级。在忽略杂质能级条件下, 禁带宽度在掺杂浓度为 2.08% 时最小 (为 2.97 eV)。若考虑杂质能级对跃迁的辅助作用, 杂质能级叠加后使 TiO₂ 的吸收带边移动到可见光区。且随着掺杂浓度的增大, 杂质能级的密度增加, 从而增加了电子的跃迁几率。通过对比图 1 和图 2 费米面附近杂质能级的密度, 由图 2 可见, 掺杂比例为 3.13% 时, 离子跃迁的

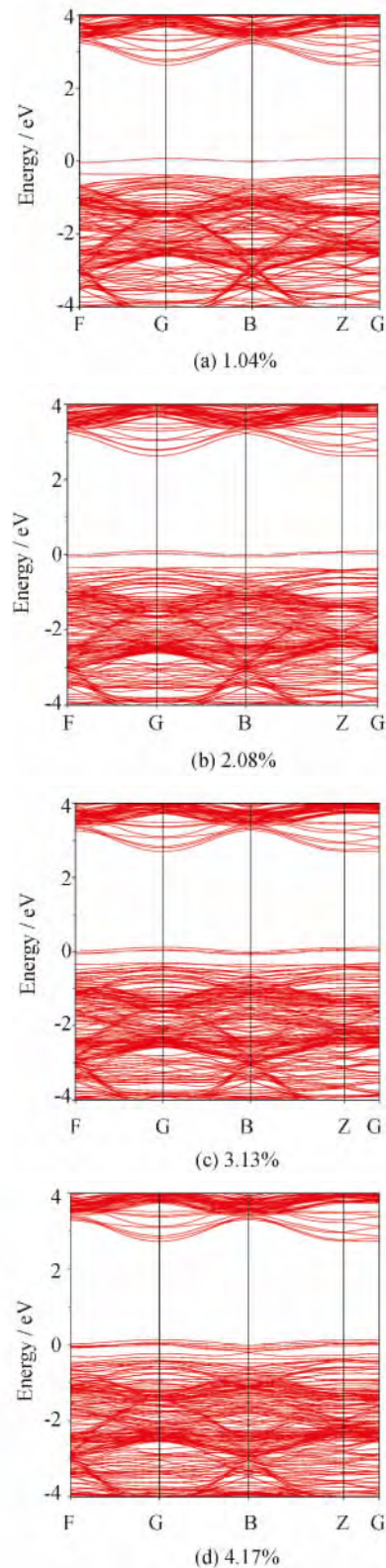


图 1 不同浓度 N 掺杂 TiO₂ 体系的能带结构图
Fig 1 Band structure for N-doped configurations with various doping levels

几率最大，为较佳掺杂比例。当掺杂浓度继续增加时 (>4.17%)，杂质能级将交叠于价带顶部，并使整个价带顶发生上移。该结果在一定条件下有利于光生载流子的传输，但若 N 含量过高则容易形成 TiN 结构并使掺杂后的体系呈现金属性，在可见光区域不透明。并且随着 N 含量的增长，其还将导致晶格中大量缺陷的产生，成为电子-空穴对的复合中心，从而降低材料的光催化活性。因此，N 掺杂只有在恰当浓度范围内有利于提高 TiO₂ 的光催化性能。

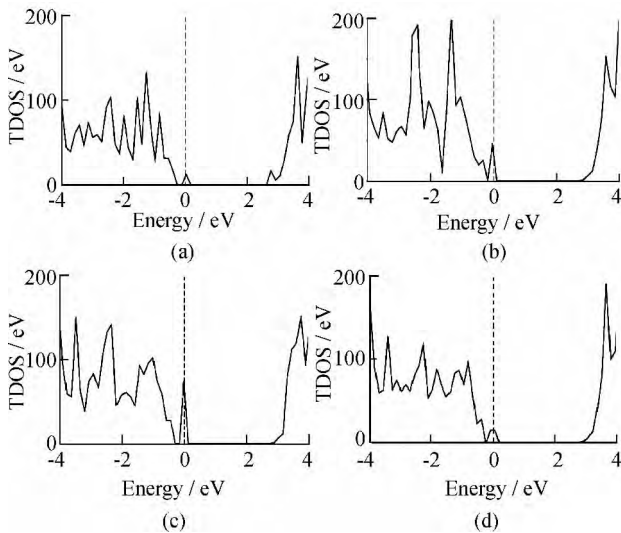


图 2 N 不同浓度掺杂 TiO₂ 的态密度
Fig 2 Total DOS of N-doped configurations with different ratios

表 3 N 不同浓度掺杂后的禁带宽度 (eV)
Table 3 Band gaps of N-doped configurations with different ratio (in eV)

Ratio	1.04%	2.08%	3.13%	4.17%
<i>E_g</i>	2.99	2.97	3.00	2.98
Im-CBM	2.56	2.53	2.58	2.60

为进一步了解 N 掺杂对 TiO₂ 能级的影响，给出了不同掺杂浓度的分波态密度，见图 3。费米能级附近的杂质能级主要由 N-2p 态组成且弛豫于价带顶，而 O-2p 和 Ti-3d 态的贡献则较小。通过上述比较可见，N 掺杂后，体系的价带顶位置主要由 N-2p 态决定，O-2p 态则与 N-2p 发生交叠使能带密度增加。而掺杂和未掺杂 TiO₂ 的导带底均由 Ti-3d 态决定，并未发生明显变化。掺杂浓度为 2.08% 和 3.13% 时，由于 N-2p 与 Ti-3d 态之间的

p-d 杂化作用，导带中 Ti-3d 态相对有微小的下移。

通过上述分析可见：在较低浓度掺杂时，掺杂浓度的变化对 TiO₂ 电子结构的影响并不明显，N 的最佳含量为 2.08% 和 3.13% 时对 TiO₂ 光催化性能的提升最为有利。

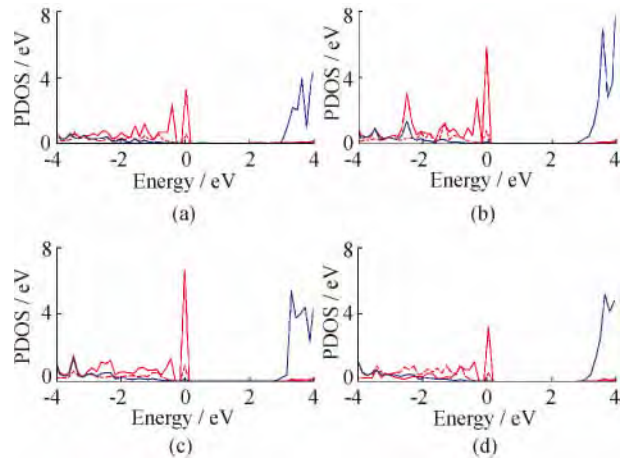


图 3 N 掺杂 TiO₂ 体系的分波态密度
蓝线：Ti-3d，红色实线：N-2p，虚线：O-2p
Fig 3 PDOS for N-doped configurations
N-2p and O-2p are shown with red solid and dash lines while blue ones indicate the Ti-3d levels

2.2 不同浓度 C 掺杂 TiO₂ 的电子结构

基于单掺杂体系中 C 原子更倾向于取代 Ti 原子并以 C⁴⁺ 的阳离子形式存在，因此在构建 C 掺杂 TiO₂ 晶体模型时，所有计算仅考虑 C 原子替代取代 Ti 原子的情况，忽略其取代 O 原子情况。图 4 给出了不同浓度 C 掺杂 TiO₂ 的能带结构。由图 4 可见，由于 C 的非金属性，虽取代 Ti 但未在禁带中引入杂质能级，而是直接导致导带向低能级移动并降低禁带宽度，增加电子的跃迁几率。比较不同浓度掺杂的禁带宽度可见：当掺杂量为 3.13% 和 4.17% 时禁带宽度相同，均为 2.51 eV；掺杂浓度为 1.04% 时禁带宽度最大，为 2.60 eV；当掺杂浓度为 2.08% 时，禁带宽度最小，为 2.30 eV。证明掺杂后 TiO₂ 均发生明显红移，且 C 掺杂浓度为 2.08% 时现象尤为明显。

为进一步揭示 C 对 TiO₂ 掺杂的浓度效应，还计算了不同浓度掺杂体系的分波态密度，见图 5。由图 5 可见，C 掺杂后 TiO₂ 的价带主要由 O-2p 态和 Ti-3d 态组成，且主要占据低能区域。O-2p 态主要贡献费米面附近能级，决定了价带顶的位置；导带主要由 Ti-3d 态和 C-2p 态组成，且强烈的 pd 轨道杂化使导带发生明显下移，从而减小禁带宽度。

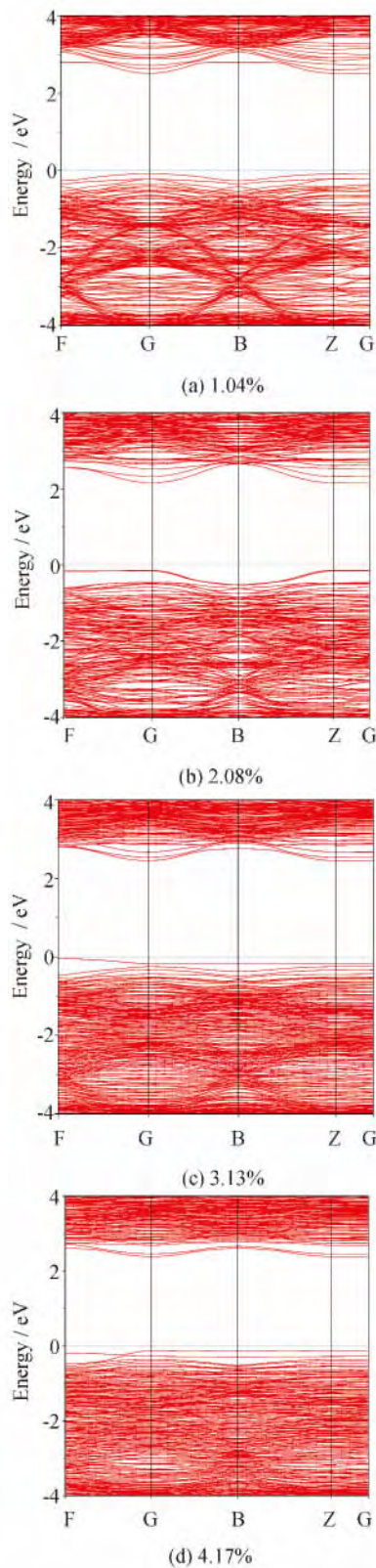


图 4 不同浓度 C 掺杂 TiO_2 体系的能带结构
 Fig 4 Band structure for C-doped configurations with various doping levels

当掺杂浓度为 2.08% 和 4.17% 时, Ti-3d 态和 C-2p 态之间的 pd 杂化现象非常明显, 出现了较强的杂化尖峰。通过对不同体系中 O-2p 态的态密度对比, 可见当掺杂浓度为 4.17% 时, O-2p 态在费米能级附近的杂质峰明显强于其它 3 种掺杂情况, 从而证明在可见光条件下, 价电子向导带跃迁的几率增加, 有利于 TiO_2 的光催化效率的提高。

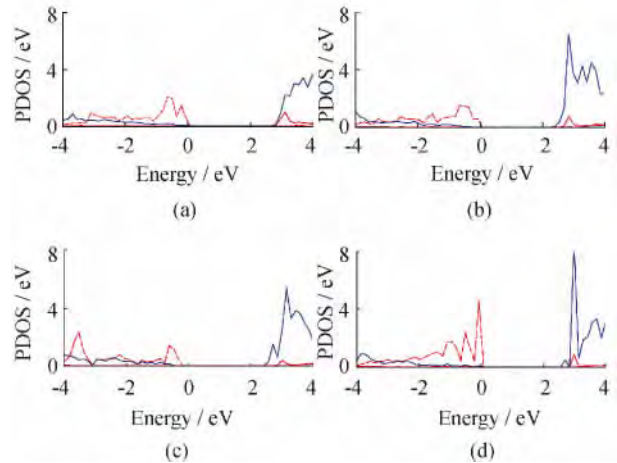


图 5 不同浓度 C 掺杂 TiO_2 体系的分波态密度
 Fig 5 PDOS for C-doped configurations with different ratios

通过上述分析可见 C 随掺杂浓度变化时, C-2p 态与 Ti-3d 态之间的杂化效应直接导致导带向低能方向移动, 从而引起了禁带宽度的减小并使其吸收带边产生明显红移。根据对禁带宽度的对比可见: 当掺杂浓度为 2.08% 时, 对可见光的响应最强, 此时催化活性应为最高。通过与 N 掺杂 TiO_2 结果比较可见: 浓度效应对 C 掺杂体系光催化性能的影响更为明显。

3 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理, 计算了 N、C 原子不同比例掺杂锐钛矿 TiO_2 的形成能、晶格结构及电子结构。通过对形成能的比较可见 N 原子倾向于替代 O 位而 C 则取代 Ti 位; 通过对不同比例掺杂晶体的能带和带密度的分析可见 N 在较低浓度掺杂时, 掺杂浓度对 TiO_2 电子结构的影响并不明显, 且 N 含量为 2.08% 和 3.13% 时 TiO_2 对可见光的响应最佳, 此时光催化性能较好; C 掺杂浓度为 2.08% 时, 其对可见光的响应最佳。与 N 掺杂 TiO_2 相比, 浓度效应对 C 替代 Ti 位掺杂

体系光催化性能的影响更为明显。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-39.
- [2] Gole J L, Stout J D, Burda C, et al. Highly efficient formation of visible light tunable $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ photocatalysts and their transformation at the nanoscale [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 1 230-1 240.
- [3] Sinsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2 surface: principles, mechanism and selected results [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95: 735-758.
- [4] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C* [J]. *Photochemistry Reviews*, 2000, 1: 1-21.
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293: 269-271.
- [6] 程 刚, 周孝德, 李 艳, 等. 纳米 ZnO-TiO_2 复合半导体的 La^{3+} 改性及其光催化活性 [J]. *催化学报*, 2007, 28 (10): 885-889.
- [7] 李宗宝, 王 霞, 贾礼超. N/Fe 共掺杂锐钛矿 TiO_2 (101) 面的协同作用的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2013, 20: 1-5.
- [8] Hou Q Y, Zhang Z D, Li C. First-principles study of the electronic life and red shift effect of Sm-doped anatase TiO_2 [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43 (19): 2 599-2 604.
- [9] Subrahmanyam A, Biju K P, Rajesh P, et al. Surface modification of solgel TiO_2 surface with sputtered metallic silver for Sun light photocatalytic activity: Initial studies [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 101: 241-248.
- [10] Li Z B, Wang X. First-principle study of electronic structure and enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase TiO_2 through C and F codoping [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 746: 400-405.
- [11] Zhang M Y, He G Z, Ding C C, et al. Mechanism of arsenate (V) adsorption on TiO_2 surfaces [J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2009, 25, 2 034-2 038.
- [12] 郑树凯, 吴国浩, 刘 磊. P 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理计算 [J]. *物理学报*, 2013 (4): 94-100.
- [13] Carp O, Huisman C L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, 32 (1-2): 33-177.
- [14] Suda Y, Kawasaki H, Ueda T, et al. Preparation of high quality nitrogen doped TiO_2 thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 453: 162-166.
- [15] Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H, et al. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81: 454-456.
- [16] Cui X L, Ma M, Zhang W, et al. Nitrogen-doped TiO_2 from TiN and its visible light photoelectrochemical properties [J]. *Electrochem Commun.*, 2008, 10: 367-371.
- [17] 刘守新, 陈孝云, 李晓辉. N 掺杂对 TiO_2 形态结构及光催化活性的影响 [J]. *无机化学学报*, 2008, 24: 253-259.
- [18] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO_2 [J]. *Science*, 2002, 297: 2 243-2 245.
- [19] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide [J]. *Angew Chem-Int Edit*, 2003, 42 (40): 4 908-4 911.
- [20] Chen V, Burda C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO_2 nanomaterials [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 5 018-5 019.
- [21] Monkhorst H J, Pack J D. On special points for Brillouin zone integrations [J]. *Phys. Rev. B.*, 1976, 13: 5 188-5 192.
- [22] Dudarev S L, Botton G A, Savarsov S Y. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA + U study [J]. *Phys. Rev. B.*, 1998, 57: 1 505-1 509.
- [23] Kavan L, Gratzel M, Gilbert S E. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 6 716-6 723.
- [24] Jia L C, Wu C C, Li Y Y, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase TiO_2 through N and S codoping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98: 211 903-211 905.
- [25] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys. Rev. B.*, 1996, 54: 11 169-11 186.
- [26] Perdew J P, Burke K. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3 865-3 868.
- [27] 张晓艳, 崔晓莉. C-N 共掺杂纳米 TiO_2 的制备及其光催化制氢活性 [J]. *物理化学学报*, 2009, 25 (9): 1 829-1 834.