

锐钛矿相 TiO_2 中 P 掺杂浓度与电子结构的关系

郑树凯^{1,2}, 吴国浩^{1,2}, 苏杰¹, 康健楠¹, 刘磊¹

(1. 河北大学 电子信息工程学院, 保定 071002;

2. 河北大学 计算材料研究中心, 保定 071002)

摘要: 利用基于密度泛函理论的第一性原理超软赝势平面波方法对不同浓度 P 替位 Ti 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的晶格参数、P 电荷布居、能带结构、态密度和吸收光谱进行计算。计算结果表明: 随着 P 掺杂浓度的增加, 锐钛矿相 TiO_2 的晶胞体积逐渐减小, 但掺杂 P 原子的电荷布居数基本没有变化; 同时禁带宽度逐渐增大, 并在价带顶附近引入了掺杂能级, 费米能级进入导带, 使 TiO_2 呈现半金属特性。随着掺杂浓度的增大, 掺杂 TiO_2 在可见光区域吸收逐渐增强, 同时吸收带边蓝移程度逐渐增大。本研究中 P 掺杂锐钛矿相 TiO_2 禁带宽度的计算结果与实验获得的随 P 掺杂浓度的提高 TiO_2 禁带宽度增大相一致。

关键词: 锐钛矿相 TiO_2 ; P 掺杂; 第一性原理; 电子结构

中图分类号: TG 146.2⁺3

文献标志码: A

Relationship between phosphorus doping concentration and electronic structure in anatase TiO_2

ZHENG Shu-kai^{1,2}, WU Guo-hao^{1,2}, SU Jie¹, KANG Jian-nan¹, LIU Lei¹

(1. College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Research Center for Computational Materials, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: The lattice parameters, P charge populations, energy band structures, density of states and absorption spectra of anatase TiO_2 doped with different concentrations of P substituting at Ti sites were calculated using the first-principles plane-wave ultra-soft pseudo-potential method based on the density functional theory. The calculated results show that with the increase of P doping concentration, the cell volume of the anatase TiO_2 decreases, while the electronic populations of P keep almost unchanged. At the same time, the width of forbidden band gradually becomes larger, impurity levels are introduced near the valence band maximum, and the Fermi level goes into the conduction band, which makes that the TiO_2 presents a half metal property. The absorption ability of TiO_2 is gradually enhanced in the visible light region and the degree of the absorption edge blue shift becomes larger. The calculated forbidden band widths of the P-doped anatase TiO_2 are consistent with the experimental results that, with the increase of P doping concentration, the forbidden band widths are enlarged.

Key words: anatase TiO_2 ; P doping; first-principles; electronic structure

TiO_2 以其价廉无毒、光催化活性高以及化学性质稳定等特点而广泛应用于太阳能电池^[1]、抗菌消毒^[2]、防雾自清洁^[3]和环境净化^[4]等领域。其中, 在环境净化领域, TiO_2 在受到能量不低于其禁带宽度的光子照射

时在其体内可以产生光生电子-空穴对, 这些光生电子-空穴对通过一系列途径扩散到 TiO_2 表面, 与吸附在 TiO_2 表面的 O_2 和 H_2O 发生反应, 产生具有氧化还原特性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 进一步与水中的污染物

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61204079); 河北省自然科学基金资助项目(E2012201088); 河北省高等学校科学研究项目(ZH2012019)

收稿日期: 2012-10-17; **修订日期:** 2013-03-23

通信作者: 郑树凯, 副教授, 博士; 电话: 0312-5079368; E-mail: zhshk@126.com

发生氧化还原反应,甚至最终将污染物矿化为 CO₂ 和 H₂O,达到净化环境消除污染的目的。虽然 TiO₂ 本身的光催化活性高于其他半导体氧化物的光催化活性,但是其光催化活性仍需进一步提高,以处理大量的抗降解毒性高的污染物。在 TiO₂ 中掺杂金属与/或非金属离子是提高其光催化活性的有效途径。如 WU 等^[5]发现,在 TiO₂ 纳米粒子中掺杂 Fe³⁺后,受主类型掺杂稳定了氧空位, TiO₂ 表现出极高的光还原活性,可将 NO 还原为 O₂ 和 N₂。LIU 等^[6]制备了 Ag/Ag(I) 掺杂的 TiO₂,并评估了其在紫外-可见光下降解甲基橙和苯酚的光催化活性,发现掺杂可提高其光催化活性,并解释了在紫外光-可见光下不同的催化机理。WANG 等^[7]利用水热法制备了 C 修饰的 N 掺杂 TiO₂ 纳米颗粒,发现可见光光催化降解甲基橙的能力得到很大提高。PAN 等^[8]利用水热法制备了石墨烯-TiO₂ 纳米线和石墨烯-TiO₂ 纳米颗粒,并对其光催化活性进行了研究,发现石墨烯-TiO₂ 纳米粒子对亚甲基蓝的光催化降解活性最高。LIU 等^[9]制备了 Zr/F 共掺杂的 TiO₂ 中空微球,由于 Zr⁴⁺和 F⁻之间的电荷补偿导致在锐钛矿相 TiO₂ 中产生掺杂协同效应,因此提高了 TiO₂ 的光催化活性。

在研究掺杂对提高 TiO₂ 光催化活性的起源方面,广大科研工作者利用基于密度泛函理论的第一性原理对各种掺杂离子 TiO₂ 的电子能带结构进行了计算^[10-12],以期从原子水平对其进行阐释。例如,GAO 等^[13]利用钝化共掺杂方法设计了窄带隙 TiO₂,通过理论计算发现,Mo-C 掺杂 TiO₂ 可作为合适的光电化学分解水析氢的代表。ZHU 等^[14]利用非补偿性阴阳离子共掺杂方式使 TiO₂ 半导体禁带宽度变窄,并采用第一性原理对其电子结构进行了深入分析,发现 Cr-C 共掺杂产生的电子轨道杂质能级能够强烈杂化,在 TiO₂ 禁带之内形成了中间能带,从而使其具有增强的可见光光催化活性。此外,S、N、C、H 和 B 等非金属离子的掺杂对 TiO₂ 电子能带结构影响的理论计算也非常详细^[15-16]。

近年来,在 TiO₂ 中掺杂非金属 P 离子以提高其光催化活性的研究有较多报道^[17-18]。如 LIN 等^[19]利用溶胶-凝胶技术制备了锐钛矿相 P 掺杂 TiO₂ 纳米颗粒,发现 P 掺杂可使 TiO₂ 纳米颗粒的比表面积增大,同时使 TiO₂ 从锐钛矿相向金红石相的转变温度提高,光催化降解亚甲基蓝和 4-氯酚的活性明显增强。YU^[20]也发现,P 掺杂 TiO₂ 纳米粒子从锐钛矿相向金红石相转变的温度可以提高到 900 °C,在波长为 365 nm 紫外光的照射下,掺杂样品光催化降解亚甲基蓝的表观速率常数较未掺杂的大幅提高。此外,对 P 掺杂 TiO₂

的理论计算研究也有报道,但多数是将 P 替换 TiO₂ 超晶胞中的 O 原子进行计算^[21-23],而将 P 替换 TiO₂ 晶胞中 Ti 原子的研究则相对较少^[24],同时大多实验结果表明,P 容易替位 Ti 原子,而很难进入 TiO₂ 间隙位置。因此,本文作者利用基于密度泛函理论的第一性原理对不同浓度 P 替位 Ti 掺杂的 TiO₂ 进行相关性质的计算,并对结果进行分析讨论,以期为实验研究提供更好的理论解释。

1 掺杂模型的建立与计算方法

P 掺杂 TiO₂ 的晶体结构多为锐钛矿相^[17-20],因此,本文作者构建锐钛矿相 TiO₂ 的超晶胞(共包含 108 个原子)进行计算。构建 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 模型时,分别将超晶胞中的 1 个(*a* 位)、2 个(*b*, *c* 位)、3 个(*b*, *c*, *d* 位)和 4 个(*b*, *c*, *d*, *e* 位)Ti 原子替换为 P 原子,获得 P 掺杂 TiO₂ 模型,如图 1 所示。用 1P-TiO₂、2P-TiO₂、3P-TiO₂ 和 4P-TiO₂ 分别表示掺杂 1、2、3 和 4 个 P 原子的锐钛矿相 TiO₂,所对应的掺杂浓度(摩尔分数)分别为 0.93%、1.85%、2.78%和 3.70%。掺杂 P 原子选在晶胞的内部并尽量使其均匀分布,这样可以构造均匀掺杂的 TiO₂ 结构模型并减小计算时边界效应的影响。

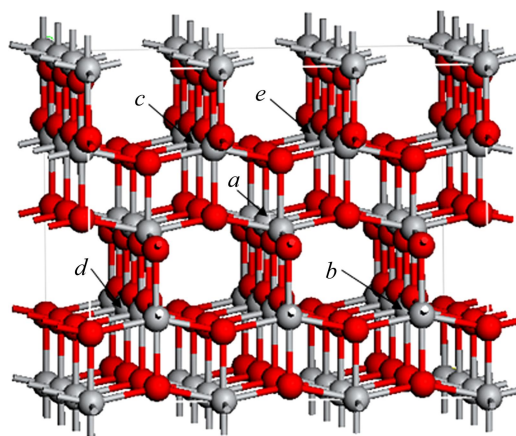


图1 不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的结构模型

Fig. 1 Structural model of anatase TiO₂ doped with different P concentrations

利用 CASTEP 软件,采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法进行计算,价电子与离子实之间的相互作用使用超软赝势进行描述。在相应模型结构优化(含对全部原子位置的弛豫)的基础上计算体系的性质,电子间的交换关联能由广义梯度下的 PBE 泛函描

述,平面波的截止能量选择为 300 eV,能量收敛标准设为 2×10^{-5} eV/atom,第一布里渊区按 $2 \times 2 \times 2$ 进行分格,参与计算的价电子为 O $2s^2 2p^4$ 、Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 和 P $3s^2 3p^3$ 。所有计算均在倒易空间中进行^[25]。

2 计算结果与讨论

对不同 P 掺杂形式(P 替位 Ti, P 替位 O 和间隙 P)锐钛矿相 TiO₂ 的相关性质进行计算^[25],计算时仅对体系进行了 1 个 P 原子的掺杂,未考虑掺杂浓度对 TiO₂ 电子结构的影响。故在此工作的基础上,考虑到从实验获得的 P 掺杂 TiO₂ 中的 P 以 P⁵⁺形式存在,为 P 替位 Ti 的形式^[19]。为进一步揭示掺杂浓度对 TiO₂ 电子和光学性质的影响,本文作者对不同浓度 P 替位 Ti 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的相关性质进行计算,同时引入相关结果以进行对比。

2.1 结构优化

2.1.1 晶格常数变化

首先,对不同浓度 P 掺杂 TiO₂ 的晶格参数进行计算,结果如表 1 所列。从表 1 的数据比较可知,随着 P 掺杂量的增加, TiO₂ 的晶格参数变化增大,体积逐渐变小。这是因为 P⁵⁺的半径为 0.035 nm,比 Ti⁴⁺的半径 0.068 nm 小很多^[20],因此, TiO₂ 晶胞中的 P 含量越高,其体积就越小。同时,ELGHNIJI 等^[26]的实验结果表明,当 P 掺杂 TiO₂ 在 700 °C 退火后仍然保持了 100% 的锐钛矿相结构,其晶格参数与本文计算的不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的晶格参数相比差别不大,说明本文作者所选择的 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 模型合理,计算结果可靠。此外,表 1 中 A、B 和 C 为超晶胞的晶格参数,由于所选为 $3 \times 3 \times 1$ 的超晶胞, A、B 和 C 与 TiO₂ 的晶格参数 a、b 和 c 的对应关系为 3a、3b 和 1c。

2.1.2 总能量和形成能变化

图 2 所示为不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 结构优

表 1 不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的结构参数

Table 1 Structural parameters of anatase TiO₂ doped with different P concentrations

Doping type	A/Å	B/Å	C/Å	V/Å ³
1P-TiO ₂ ^[25]	11.434 1	11.432 9	9.708 25	1 269.12
2P-TiO ₂	11.434 4	11.387 4	9.693 66	1 262.19
3P-TiO ₂	11.402 3	11.375 9	9.636 84	1 250.00
4P-TiO ₂	11.351 5	11.321 7	9.662 56	1 241.80
Experiment ^[26]	a=3.789 Å b=3.789 Å c=9.507 Å V=136.30 Å ³			

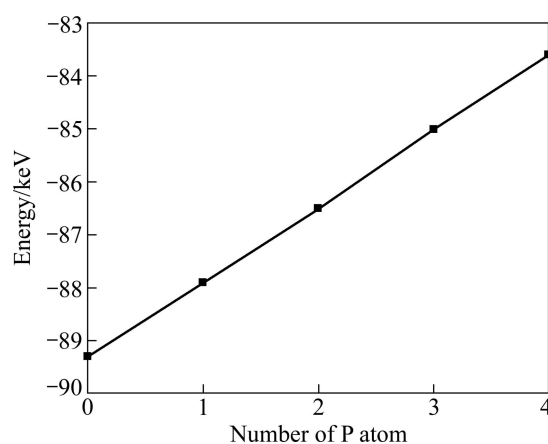


图 2 不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 结构优化后总能量

Fig. 2 Total energy of anatase TiO₂ doped with different P concentrations after geometry optimization

化后系统总能量随掺杂 P 原子数的变化。由图 2 可以看出,随着掺杂 P 原子数的增加,系统总能量呈线性增大趋势,这说明 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 是吸热反应,掺杂原子数越多,反应所需能量越高,即外界需要提供给系统的能量越多。当掺杂增加到一定比例时,由于所需能量太高,可能导致 P 原子无法掺入 TiO₂ 晶格中而影响其对光的吸收,进而降低其光催化活性^[27]。

此外,对不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的形成能进行了计算,结果表明,1P-TiO₂、2P-TiO₂、3P-TiO₂ 和 4P-TiO₂ 的形成能分别为 5.84、11.83、17.36 和 22.87 eV。这从另一方面说明高掺杂体系在实验上是难于合成的。这一计算结果与 N 掺杂 TiO₂ 的形成能计算结果一致,即随着 N 掺杂含量的增加,形成能也趋于增大^[15]。

2.2 电荷布居

不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 中 P 的电荷布居计算结果如表 2 所列。从表 2 可以看出,所有 P 原子所带电荷数基本相同(1.96e 或 1.97e),这说明模型中所有 P 原子所处的化学环境是相同的。彭人勇等^[28]等制备了高催化活性掺 P 的 TiO₂ 溶胶,烘干后粉体的 XRD 谱显示所制备的样品为锐钛矿型,并未发现掺杂相等新相出现,说明掺杂物质均匀分散于 TiO₂ 基体中。结合本文作者的电荷布居计算结果可知,由于掺杂的 P 原子在 TiO₂ 模型内部,且掺杂位置尽量均匀分散,所以掺杂的 P 原子电荷布居数基本上没有变化,这与实验上掺杂物均匀分散在 TiO₂ 基体内一致,同时也从另一方面说明了本文作者所选取的 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的结构模型符合实际,计算结果可信。

表 2 不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 中 P 的电荷布居

Table 2 Electronic populations of P in anatase TiO₂ doped with different P concentrations

Doping type	Site	s orbital charge/e	p orbital charge/e	Total charge/e	Charge/e
1P-TiO ₂ ^[25]	P(a)	1.09	1.96	3.04	1.96
	P(b)	1.08	1.95	3.04	1.96
2P-TiO ₂	P(c)	1.08	1.95	3.03	1.97
	P(d)	1.09	1.96	3.04	1.96
3P-TiO ₂	P(b)	1.08	1.96	3.04	1.96
	P(c)	1.08	1.95	3.03	1.97
4P-TiO ₂	P(d)	1.08	1.95	3.03	1.97
	P(e)	1.08	1.96	3.04	1.96

2.3 能带结构

图 3(a)~(d)所示为不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 费米能级附近的能带结构图。图中始终将电子填充的最高能级作为能量零点。与未掺杂前计算得到的锐钛矿相 TiO₂ 的禁带宽度 2.198 eV 相比均有一定程度的增加^[25], 且随着 P 掺杂浓度的增大, TiO₂ 的禁带宽度逐

渐增大, 即禁带宽度由小到大的顺序为 1P-TiO₂(2.244 eV)、2P-TiO₂(2.348 eV)、3P-TiO₂(2.435 eV)、4P-TiO₂(2.568 eV)。从图 3 还可以发现, 不同浓度 P 掺杂均在 TiO₂ 价带顶附近引入了掺杂能级, 且 1P-TiO₂ 和 3P-TiO₂ 的掺杂能级处于非简并态, 而 2P-TiO₂ 和 4P-TiO₂ 的掺杂能级则处于简并态。

同时, 不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的费米能级全部进入导带, 说明掺杂体系的半导体特性已经发生退化, 显示出半金属特性。由于 TiO₂ 为 n 型半导体, 而 n 型半导体的费米能级与掺杂施主浓度相关^[29]:

$$E_F = E_C + k_0 T \ln \left(\frac{N_D}{N_C} \right)$$

其中: E_F 为费米能级; E_C 为导带底; N_D 为施主浓度; N_C 为导带中的有效态密度; k_0 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度。计算结果表明^[30]: 当 P 掺杂浓度为 0.7%(摩尔分数)时, 对应的施主浓度为 $1\,020\,\text{cm}^{-3}$, 这时费米能级位于导带下方并十分接近导带底。当 P 掺杂浓度增大到不低于 1%(摩尔分数)时, 费米能级位于导带底上方, 即费米能级位于导带内。

由于本研究中最低 P 掺杂浓度为 0.93%(摩尔分数), 虽然低于 1%(摩尔分数), 但该浓度远高于 0.7%(摩尔分数), 所以, 在该掺杂浓度下费米能级很可能位于

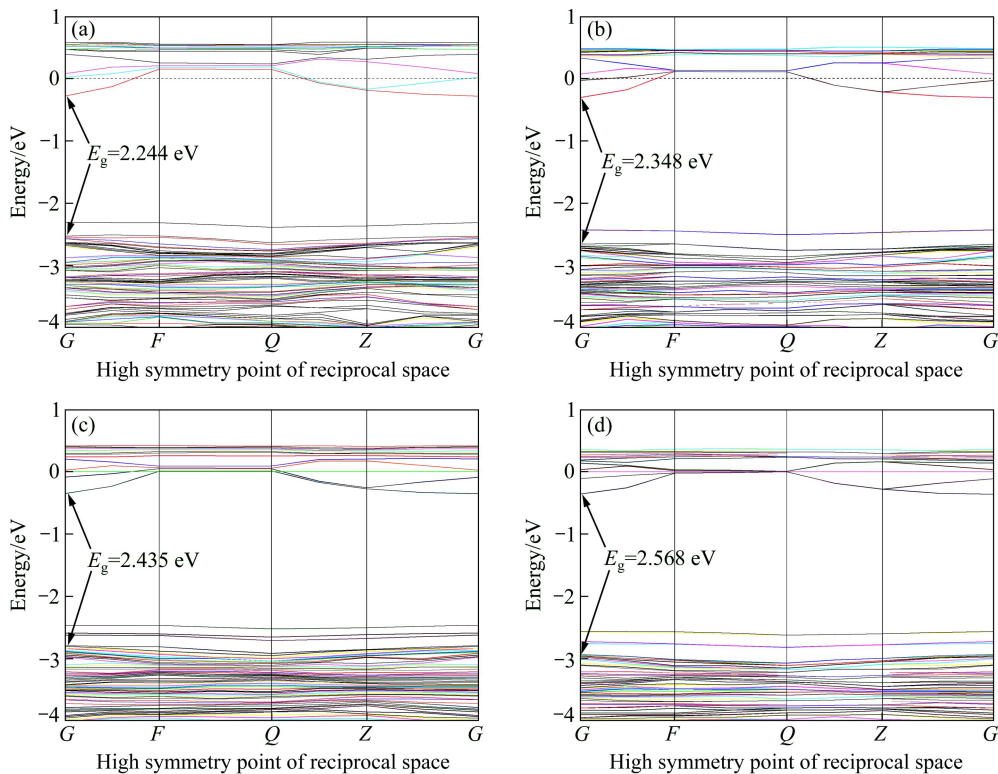


图 3 不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 费米能级附近的能带结构

Fig. 3 Band structures near Fermi energy level of anatase TiO₂ doped with different P concentrations: (a) 1P-TiO₂^[25]; (b) 2P-TiO₂; (c) 3P-TiO₂; (d) 4P-TiO₂

导带之内。而其他 3 种掺杂浓度均高于 1%，费米能级位于导带之内符合理论计算。从计算得到的数据可知，1P-TiO₂、2P-TiO₂、3P-TiO₂ 和 4P-TiO₂ 的费米能级分别位于导带最低点 *G* 点上方 0.282、0.308、0.352 和 0.361 eV 处。这表明随着 P 掺杂含量的增加，费米能级距离 TiO₂ 导带底的距离逐渐增大，该结果符合理论计算公式得到的结果。

2.4 分态密度

图 4(a)~(d)所示为不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 各元素价电子的分态密度(PDOS)图。从图 4 中可以看出，P 掺杂对锐钛矿相 TiO₂ 电子结构的影响主要如下。

1) 对于 O 原子，随着 P 掺杂浓度的提高，P 3p 轨道与 O 2p 轨道在 -8.31 eV 处的杂化程度逐渐增强，表现为 O 2p 轨道的电子态密度峰值逐渐增大。该杂化轨道对应于能带结构中的价带底下方的掺杂能级。

2) 对于 Ti 原子，随着掺杂 P 浓度的提高，体系中 Ti 的原子数减小，但是，Ti 3d 轨道在 0.445 eV 处的电子态密度并没有减小，反而有增大的趋势，这说明由于 P 原子的掺入，在此能量态的 Ti 3d 电子数目

增加。

3) 从 P 3p 轨道态密度的峰位来看，其主要与 O 2p 轨道发生了杂化。由于 P 3s 和 3p 轨道的分态密度在 -3 eV~-2 eV 之间为 0，而从能带图上看，在掺杂系统的禁带之内的价带顶附近出现了掺杂能级，所以这些掺杂能级不是 P 提供的，而是 Ti 和 O 提供的。同时，P 3s 和 3p 轨道均参与了导带轨道的杂化，也主要是与 O 2p 轨道之间发生杂化。

2.5 吸收光谱

为了研究掺杂对 TiO₂ 光吸收的影响，对不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 进行计算，所得光吸收曲线如图 5 所示。计算时采用 TiO₂ 的多晶模型，并采用 1.032 eV 剪刀算符以对未掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的吸收边进行平移，使其符合实验值。从图 5 可以看出，P 掺杂造成了锐钛矿相 TiO₂ 吸收边的蓝移，并且随着 P 掺杂浓度的提高，TiO₂ 的吸收边蓝移程度逐渐增大。这一现象与前面计算得到的 TiO₂ 禁带宽度随 P 掺杂浓度逐渐增加而增大的结果相符。在 450~800 nm 的波长范围内，TiO₂ 对光的吸收能力随 P 掺杂浓度的增大呈逐渐增强的趋势，造成这一结果的原因如下：1) 位于掺杂体系

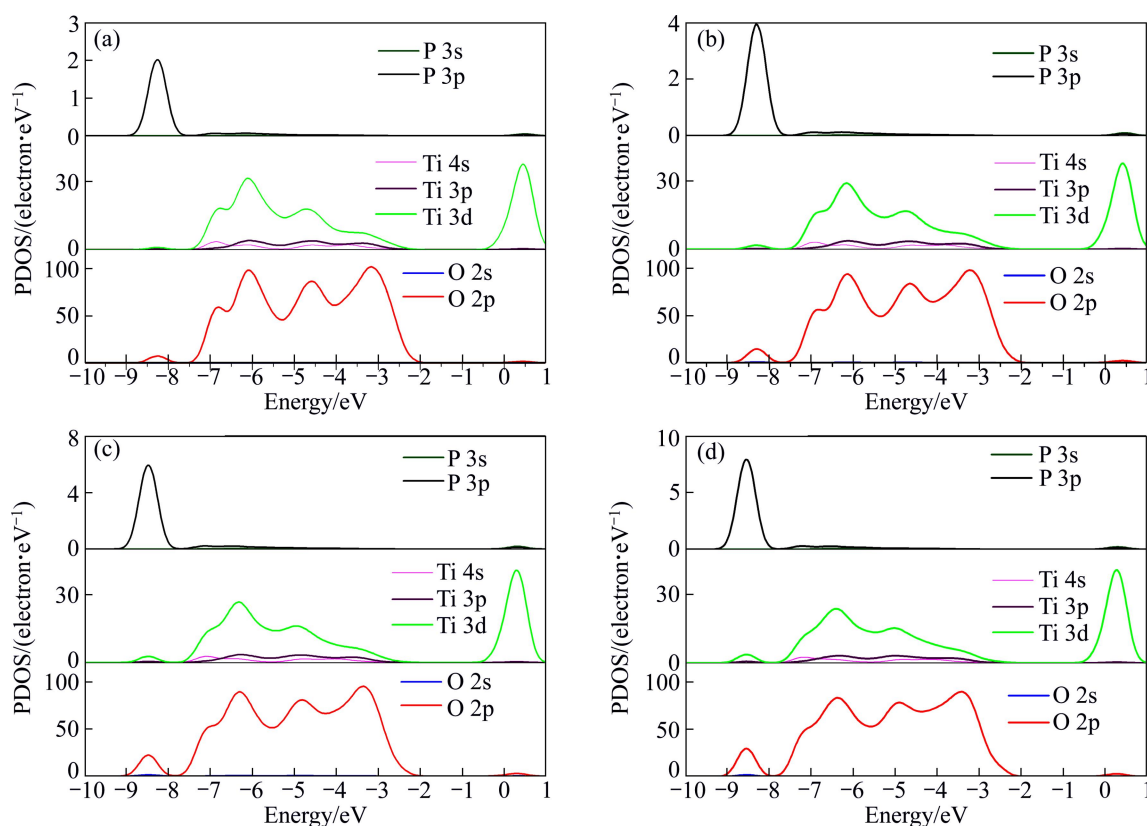


图 4 不同 P 掺杂浓度锐钛矿相 TiO₂ 各电子分态密度对比

Fig. 4 Comparison of partial density of states (PDOS) of anatase TiO₂ doped with different P concentrations: (a) 1P-TiO₂^[25]; (b) 2P-TiO₂; (c) 3P-TiO₂; (d) 4P-TiO₂

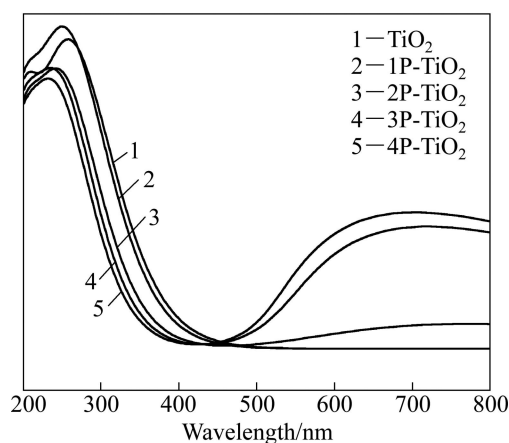


图 5 不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of anatase TiO_2 doped with different P concentrations

价带顶上方附近的掺杂能级, 这些杂质能级的出现降低了价带电子跃迁至导带所需能量, 使得具有较低能量的可见光也可以被吸收, 在可见光光子激发下, 价带电子可以跃迁至导带, 形成电子-空穴对; 2) 位于费米能级附近能级上的电子在极低能量激发下就可以跃迁至费米能级以上, 形成电子-空穴对, 这是随着 P 掺杂浓度的提高可见光吸收明显增强的主要原因。

ELGHNIJI 等^[26]利用溶胶-凝胶法制备了 P 掺杂 TiO_2 , 并利用紫外-可见光散射反射仪测量了 500 °C 退火后样品的紫外-可见光谱, 发现 P 掺杂 TiO_2 的光谱出现一定程度的蓝移, 表明 P 掺杂后 TiO_2 的带隙增大, 与本文作者的计算结果相符。KÖRÖSI 等^[31]利用溶胶-凝胶方法制备了不同浓度 P 掺杂的 TiO_2 , 发现当样品在 100 °C 退火后, 掺杂 TiO_2 的禁带宽度与未掺杂的相比有一定程度的增大, 且随着 P 掺杂量的增加, TiO_2 吸收边的蓝移程度增大, 即未掺杂 TiO_2 的吸收边位于 386 nm, 而 P 与 Ti 原子的摩尔比为 1%、5% 和 10% 时 TiO_2 的吸收边分别位于 384、378 和 376 nm。随着 P 含量的提高, TiO_2 吸收边蓝移程度逐渐加大, 这一实验结果与本文中的理论计算结果一致。

3 结论

1) 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了不同浓度 P 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的晶格参数、P 原子的电荷布居、能带结构、分态密度和吸收光谱。

2) 随着 P 掺杂含量的增加, TiO_2 体积逐渐变小。

3) 电荷布居数表明, 不同 P 原子在 TiO_2 中所处的化学环境基本相同。同时, TiO_2 的禁带宽度随着 P 掺杂浓度的提高而增大, 吸收带边蓝移程度也逐渐增大, 在 450~800 nm 波长范围内光吸收逐渐增强。本文中的计算结果与相关实验结果一致。

致谢: 本文研究人员均为河北大学刘保亭教授课题组成员, 非常感谢刘保亭教授为本文提供 CASTEP 计算软件并参与计算结果的讨论。

REFERENCES

- [1] 陶海军, 陶杰, 汪涛, 包祖国. 有机电解液中 TiO_2 纳米管阵列的制备及其光电性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2326-2332.
TAO Hai-jun, TAO Jie, WANG Tao, BAO Zu-guo. Fabrication of TiO_2 nanotube arrays in organic electrolyte and its photoelectric performances[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2326-2332.
- [2] SURI R P S, THORNTON H M, MURUGANANDHAM M. Disinfection of water using Pt- and Ag-doped TiO_2 photocatalysts[J]. Environ Tech, 2012, 33(14): 1651-1659.
- [3] KAMEGAWA T, SHIMIZU Y, YAMASHITA H. Superhydrophobic surfaces with photocatalytic self-cleaning properties by nanocomposite coating of TiO_2 and polytetrafluoroethylene[J]. Adv Mater, 2012, 24(27): 3697-3700.
- [4] 石倩, 任建坤, 王玉萍, 彭盘英, 王维安. N 掺杂对钛酸铋复合 TiO_2 催化剂的形貌和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 487-494.
SHI Qian, REN Jian-kun, WANG Yu-ping, PENG Pan-ying, WANG Wei-an. Effect of N doping on morphology and property of bismuth titanate TiO_2 composite catalyst[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 487-494.
- [5] WU Q P, KROL R V D. Selective photoreduction of nitric oxide to nitrogen by nanostructured TiO_2 photocatalysts: Role of oxygen vacancies and iron dopant[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134: 9369-9375.
- [6] LIU R, WANG P, WANG X F, YU H G, YU J G. UV- and visible-light photocatalytic activity of simultaneously deposited and doped Ag/Ag(I)- TiO_2 photocatalyst[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(33): 17721-17728.
- [7] WANG D H, JIA L, WU X L, LU L Q, XU A W. One-step hydrothermal synthesis of N-doped TiO_2/C nanocomposites with high visible light photocatalytic activity[J]. Nanoscale, 2012, 4: 576-584.
- [8] PAN X, ZHAO Y, LIU S, KORZENIEWSKI C L, WANG S, FAN Z Y. Comparing graphene- TiO_2 nanowire and

- graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(8): 3944–3950.
- [9] LIU S W, YU J G, MANN S. Synergetic codoping in fluorinated Ti_{1-x}Zr_xO₂ Hollow microspheres[J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 10712–10717.
- [10] GONG S, LIU B G. Electronic structures and optical properties of TiO₂: Improved density-functional-theory investigation[J]. Chin Phys B, 2012, 21(5): 057104-1–057104-7.
- [11] SUN Y B, ZHANG X Q, LI G K, CHENG Z H. Effects of oxygen vacancy location on the electronic structure and spin density of co-doped rutile TiO₂ dilute magnetic semiconductors[J]. Chin Phys B, 2012, 21(4): 047503-1–047503-8.
- [12] GUO M L, ZHANG X D, LIANG C T, JIA G Z. Mechanism of visible photoactivity of F-doped TiO₂[J]. Chin Phys Lett, 2010, 27(5): 057103-1–057103-4.
- [13] GAI Y Q, LI J B, LI S S, XIA J B, WEI S H. Design of narrow-gap TiO₂: A passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity[J]. Phys Rev Lett, 2009, 102: 036402-1–036402-4.
- [14] ZHU W G, QIU X F, IANCU V, CHEN X Q, PAN H, WANG W, DIMITRIJEVIC N M, RAJH T, MEYER III H M, PARANTHAMAN M P, STOCKS G M, WEITERING H H, GU B H, ERES G, ZHANG Z Y. Band gap narrowing of titanium oxide semiconductors by noncompensated anion-cation codoping for enhanced visible-light photoactivity[J]. Phys Rev Lett, 2009, 103: 226401-1–226401-4.
- [15] 杨可松. 掺杂二氧化钛的稳定性, 电子结构及相关性质的第一性原理研究[D]. 济南: 山东大学, 2010: 16–110.
YANG Ke-song. First-principles studies on the stability, electronic structure and related properties of doped titanium dioxide[D]. Ji'nan: Shandong University, 2010: 16–110.
- [16] 田凤惠. 非金属元素掺杂改性的 TiO₂ 基光催化剂的理论研究[D]. 济南: 山东大学, 2006: 31–110.
TIAN Feng-hui. Theoretical studies on nonmetal elements doping modified TiO₂ based photocatalysts[D]. Ji'nan: Shandong University, 2006: 31–110.
- [17] ZHENG R Y, GUO Y, JIN C, XIE J L, ZHU Y X, XIE Y C. Novel thermally stable phosphorus-doped TiO₂ photocatalyst synthesized by hydrolysis of TiCl₄[J]. J Mol Catal A: Chem, 2010, 319: 46–51.
- [18] LV Y Y, YU L S, ZHANG X L, YAO J Y, ZOU R Y, DAI Z. P-doped TiO₂ nanoparticles film coated on ground glass substrate and the repeated photodegradation of dye under solar light irradiation[J]. Appl Sur Sci, 2011, 257: 5715–5719.
- [19] LIN L, LIN W, XIE J L, ZHU Y X, ZHAO B Y, XIE Y C. Photocatalytic properties of phosphor-doped titania nanoparticles[J]. Appl Catal B: Environ, 2007, 75: 52–58.
- [20] YU H F. Photocatalytic abilities of gel-derived P-doped TiO₂[J]. J Phys Chem Solids, 2007, 68: 600–607.
- [21] WANG P, LIU Z R, LIN F, ZHOU G, WU J, DUAN W H, GU B L, ZHANG S B. Optimizing photoelectrochemical properties of TiO₂ by chemical codoping[J]. Phys Rev B, 2010, 82: 193–103.
- [22] 王丽丽, 李阳, 刘颖, 刘跃. 磷掺杂锐钛矿二氧化钛能带结构的从头计算研究[J]. 分子科学学报, 2012, 28(3): 248–251.
WANG Li-li, LI Yang, LIU Ying, LIU Yue. Ab initio on the band structure of P-doped anatase TiO₂[J]. J Mol Sci, 2012, 28(3): 248–251.
- [23] 陈华. 掺P锐钛矿相 TiO₂ 第一性原理计算[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 268–269.
CHEN Hua. First-principles study on P-doped anatase TiO₂[J]. Mater Rev, 2010, 24(16): 268–269.
- [24] YANG K S, DAI Y, HUANG B B. Understanding photocatalytic activity of S- and P-doped TiO₂ under visible light from first-principles[J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 18985–18994.
- [25] 郑树凯, 吴国浩, 刘磊. P掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2013, 62(4): 043102-1–043102-7.
ZHENG Shu-kai, WU Guo-hao, LIU Lei. First-principles calculations of P-doped anatase TiO₂[J]. Acta Phys Sin, 2013, 62(4): 043102-1–043102-7.
- [26] ELGHNIJI K, SORO J, ROSSIGNOL S, KSIBI M. A simple route for the preparation of P-modified TiO₂: Effects of phosphorus on thermal stability and photocatalytic activity[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2012, 43: 132–139.
- [27] 蔡邦宏, 叶兴南, 乐英红, 高滋. H₃PO₄改性纳米 TiO₂ 气相光催化降解正己烷[J]. 分子催化, 2004, 18(2): 136–139.
CAI Bang-hong, YE Xing-nan, LE Ying-hong, GAO Zi. Gas-phase photocatalytic degradation of *n*-hexane on H₃PO₄-modified TiO₂[J]. J Mol Catal, 2004, 18(2): 136–139.
- [28] 彭人勇, 熊克思, 赵玉美. 低温制备高催化活性掺磷 TiO₂ 溶胶[J]. 青岛科技大学学报, 2008, 29(6): 493–496.
PENG Ren-yong, XIONG Ke-si, ZHAO Yu-mei. Low-temperature preparation of P-doped TiO₂ with high photocatalytic activity[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology, 2008, 29(6): 493–496.
- [29] GAYLARD T K, LINXWILER J J N. A method for calculating Fermi energy and carrier concentrations in semiconductors[J]. Am J Phys, 1976, 44(4): 353–355.
- [30] PENG Y H, HE J F, LIU Q H, SUN Z H, YAN W S, PAN Z Y, WU Y F, LIANG S Z, CHEN W R, WEI S Q. Impurity concentration dependence of optical absorption for phosphorus-doped anatase TiO₂[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 8184–8188.
- [31] KÖRÖSI L, DÉKÁNY I. Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide[J]. Colloid Surf A: Physicochem Eng Asp, 2006, 280: 146–154.

(编辑 陈卫萍)