



N-Al 共掺杂 TiO₂ 电子结构及光学性质的理论研究

荆涛, 张苹, 阚伟, 田景芝, 邓启刚

(齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 应用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法研究 N 和 Al 单掺杂和共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的电子结构、能带结构、态密度及光学性质。结果表明, 掺杂后 TiO₂ 的晶格常数、原子间的键长、晶胞体积都发生了不同程度的变化; 单掺杂和共掺杂均使得禁带宽度减小, 而且位于价带和导带之间的杂质能级能够捕获由价带跃迁至导带的电子, 减少光生载流子的复合率, 提高 TiO₂ 的光催化性能; 与单掺杂相比, 共掺杂能级分裂较明显, 吸收光谱红移幅度更大。

关键词: TiO₂; N-Al 共掺杂; 能带; 第一性原理; 态密度

中图分类号: O641; O649

文献标志码: A

Theory studies on electronic structure and optical properties of N-Al co-doped anatase TiO₂

JING Tao, ZHANG Ping, KAN Wei, TIAN Jing-zhi, DENG Qi-gang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: The electronic structures of N-doped, Al-doped and N-Al co-doped anatase TiO₂ were investigated by the first-principles plane wave ultra-soft pseudo-potential method based on the density functional theory (DFT). The crystal structures, energy bands, density of states (DOS) and optical properties were analyzed. The results indicate that the lattices, cell volumes of TiO₂ and bond length of atoms of TiO₂ after doping have different degrees of change. The band gap of single doped samples is narrowed as the same as the N-Al co-doped TiO₂. Also the impurity energy levels appear near the Fermi level, which can reduce the recombination rates of photoexcited carriers, so, the photo catalysis efficiency of TiO₂ is improved. The N-Al co-doped anatase TiO₂ shows a stronger red-shift in the absorption edge than the single doped samples, and its energy level splitting is more obvious.

Key words: TiO₂; N-Al co-doping; energy band; first-principles; states density

TiO₂ 是一种优异的光催化环境净化材料, 安全无毒、成本低、无二次污染且稳定性好而被应用于诸多领域^[1-4], 但是 TiO₂ (禁带宽度 $E_g=3.1\sim 3.2$ eV)^[5] 属于宽禁带氧化物, 吸收光谱较窄, 光生载流子容易发生复合, 大大降低了 TiO₂ 的光催化性能。因此, 许多研究者期望通过对 TiO₂ 进行改性来提高 TiO₂ 的光催化性能, 并已通过实验得到证实^[6-9]。研究发现, 对 TiO₂

进行二元元素共掺杂, 得到的光催化剂比单一元素掺杂具有更高的光催化性^[10-13]。几十年来, 人们将 N 与金属或者非金属掺杂在 TiO₂ 晶格中, 发现 TiO₂ 在可见光下的光催化性能得到明显改善。在实验方面, 吴奇等^[14] 和 ALEX 等^[15] 分别制备了 N-Fe 和 N-Pd 共掺杂的 TiO₂ 光催化剂, 并用于降解有机染料, 结果均表明: 短时间内目标染料得到降解, TiO₂ 催化性能明显

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(B201422)

收稿日期: 2014-02-20; 修订日期: 2014-10-20

通信作者: 荆涛, 教授, 博士; 电话: 0452-2738346; E-mail: jtkr@163.com

改善。在理论上, 张学军等^[16]和 MURAT 等^[17]分别计算了 N-Mn 和 N-Cr 共掺杂对锐钛矿相 TiO₂ 微观结构和性能的影响, 研究发现: 两种离子的协同作用均使 TiO₂ 吸收带边红移, 可见光照射下共掺杂 TiO₂ 光催化性能大幅度提高。近年来, 国内有关 N 和 Al 的掺杂实验上也渐见报道, 蒋天智等^[18]采用固相反应法合成了 N 与 Al 共掺杂 TiO₂ 粉体材料, 研究表明 N 和 Al 以替代和间隙两种掺杂方式进入 TiO₂ 晶格, 分别形成了 N—Ti—O 键、Ti—O—Al 键和 Ti—N—O 键、Ti—O—N 键, 并发现 N-Al-TiO₂ 在可见光辐照下 2 h 内对中性红的降解率为 95.8%, 远远高于纯 TiO₂ 的。刘少友等^[19]制备了 N-Al 共掺杂 TiO₂ 纳米材料, 实验表明该纳米材料的微观形貌为短棒形, N 以阴离子 (N³⁻) 形式取代 O 进入 TiO₂ 晶格, Al³⁺ 以同晶取代方式替代晶格中的 Ti 原子, 在可见光下 2 h 内对葛根素的降解率高达 92.7%。虽然对 N-Al 共掺杂 TiO₂ 的实验研究已有介绍, 但关于 N 和 Al 协同作用的微观机制目前鲜见报道, 而计算电子结构有助于深刻了解其作用机理。为了解释 N 和 Al 如何改变锐钛矿型二氧化钛的电子结构, 以及 N-Al 共掺杂锐钛矿型二氧化钛的光催化活性增强的起源, 本文作者采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法计算并分析比较 N 和 Al 单掺杂、N-Al 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 及纯 TiO₂ 在晶体结构、结合能、电子结构、光学性质等方面的差异, 从理论上对 N-Al 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 催化剂活性的增强机理进行了研究。

1 掺杂模型及相关参数设置

空间群为 $I4_1/amd$ 的锐钛矿相 TiO₂ 属四方晶系结构, 对称性为 D_{2d} , 晶胞常数 $a=3.782$ nm, $c=9.502$ nm(实验值)。建立 $2 \times 2 \times 1$ 的 TiO₂ 超晶胞, 结构模型如图 1 所示, 这种超晶胞模型已被成功用于各种元素掺杂 TiO₂ 的理论计算^[17]。为了降低边界效应对实验结果造成的影响, 掺杂原子都选取模型的中心位置来替换, 超晶胞结构模型分子式依次表示为 Ti₁₆O₃₂、Ti₁₆NO₃₁、Ti₁₅AlO₃₂ 和 Ti₁₅AlNO₃₁, 相应的单原子掺杂

表 1 锐钛矿相 TiO₂ 的结构参数

Table 1 Structure parameter of anatase TiO₂

Data resource	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$d_{\text{ap}}/\text{\AA}$	$d_{\text{cp}}/\text{\AA}$	c/a	$V/\text{\AA}^3$	u
This work	3.791	9.740	2.009	1.943	2.569	139.98	0.206
Experiment ^[20]	3.782	9.502	1.932	1.979	2.512	135.91	0.208
Theory ^[20]	3.763	9.851	1.939	1.995	2.618	139.49	0.202

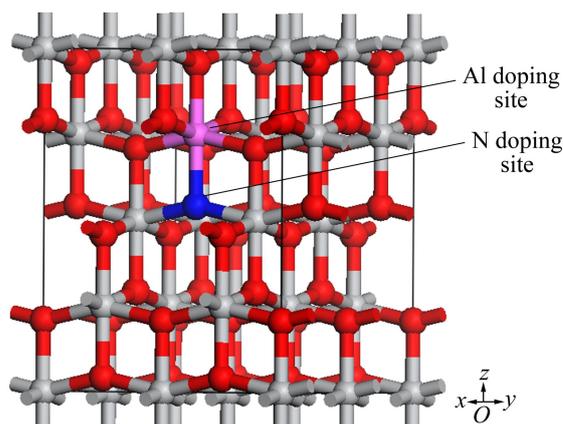


图 1 N 和 Al 共掺杂 TiO₂ 的 $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞结构模型及杂质原子掺杂位置示意图

Fig. 1 Supercell model of N-Al codoped anatase ($2 \times 2 \times 1$) and site of dopants

浓度为 2.08%(摩尔分数), 双原子掺杂浓度为 4.16%。根据能量最小原理, 对 4 个模型首先进行了优化。计算结果的相关参数如表 1 和表 2 所列。

本文作者应用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 量子力学模块来完成。首先对各项参数进行了收敛性测试, 所选择的计算参数如下, 优化中交换关联函数均为广义梯度近似(GGA), 赝势函数应用梯度修正函数, 平面波截断能为 370 eV, 第一布里渊区按 $3 \times 3 \times 1$ 进行网格划分, 自洽场收敛性标准为 5×10^{-7} eV/atom, 两次迭代体系能量收敛精度为 5×10^{-6} eV/atom, 原子最大受力收敛精度为 1×10^{-2} eV/Å, 最大应变收敛精度为 2×10^{-2} GPa 原子最大位移收敛精度为 5×10^{-4} Å, 计算中全部使用超软赝势。计算的价态电子有 Ti $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 、O $2s^2 2p^4$ 、N $2s^2 2p^3$ 和 Al $3s^2 3p^1$ 。

2 结果与讨论

2.1 纯锐钛矿相 TiO₂ 晶体结构计算

表 1 所列锐钛矿相 TiO₂ 晶胞参数的计算结果与实验值及文献值的比较。表 1 中 a 和 c 均为 TiO₂ 的晶

格常数, d_{ap} 和 d_{cp} 分别为轴向和横向 Ti—O 键的键长, $u=d_{ap}/c$, $V(V=ca^2)$ 为晶胞体积。从计算结果可以看出, 本研究中晶胞参数 a 和 c 的计算值与实验数值很接近, 其他数值误差在 0.2%~3.9% 之间, 说明模型构建可靠, 计算精度高。

2.2 掺杂后杂质形成能及掺杂前后优化结果

为了评估不同掺杂剂掺入 TiO₂ 后晶体稳定性, 参照文献[21-23], 定义结合能 E_b :

$$E_b=(E_{tot}-n_N E_N-n_O E_O-n_{Ti} E_{Ti}-n_{Al} E_{Al})/(n_N+n_O+n_{Ti}+n_{Al}) \quad (1)$$

式中: E_{tot} 为不同掺杂体系结构优化后的总能量; n_N 、 n_O 、 n_{Ti} 和 n_{Al} 分别为超晶胞中 4 种原子 N、O、Ti、Al 的数量; E_N 、 E_O 、 E_{Ti} 和 E_{Al} 依次代表 4 种孤立原子 N、O、Ti、Al 的能量, 计算结果见表 2。

表 2 掺杂前后锐钛矿相 TiO₂ 的晶格常数和晶胞体积及结合能

Table 2 Lattices constants, cell volumes of anatase TiO₂ and binding energies after doping

TiO ₂	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	E_b/eV
Un doped	7.4956	7.4956	9.4578	531.4	-6.853
N-doped	7.4930	7.5355	9.4199	531.9	-6.766
Al-doped	7.4879	7.4879	9.3887	526.4	-6.730
N-Al co-doped	7.4979	7.4613	9.4246	527.3	-6.650

分析计算结果, 发现 4 种情况下结合能相差很小, 说明 N、Al 离子的引入维持了整个体系的稳定性。从表 2 还可以看出, N、Al 离子单掺杂或共掺杂后 TiO₂ 的晶胞参数及体积变化不同。N 单掺杂时, 由于 N 离子半径略大于 O²⁻ 半径; 结构优化后得到的 Ti—N 平均键长($d_{Ti-N}=1.960 \text{ Å}$) 大于 Ti—O 平均键长($d_{Ti-O}=1.942 \text{ Å}$); 而且掺杂后 Ti—O 平均键长变大由 1.942 Å 增大为 1.950 Å。上述三者的共同作用最终导致 N 替代 O 原子后晶胞的体积增大, 这与之前的研究也是一致的^[24]。Al 单掺杂时, 由于 Al 离子半径小于 Ti 离子半径, 另一方面, $d_{Al-O}(1.886 \text{ Å}) < d_{Ti-O}(1.942 \text{ Å})$, $d_{Ti-O,after}(1.939 \text{ Å}) < d_{Ti-O,before}(1.942 \text{ Å})$, 其中 $d_{Ti-O,before}$ 、 $d_{Ti-O,after}$ 、 d_{Al-O} 分别代表 Al 掺杂前后 Ti—O 键和 Al—O 键的键长, 故 Al 掺杂后晶格收缩, 体积变小。从晶格角度来说, 可能是由于掺杂后杂质 Al 原子位于晶粒边界处, 在凝固时作为形核的中心, 晶粒得到细化, 从而抑制了晶粒的生长。N-Al 共掺杂后的晶胞体积介于 Al 单掺杂和未掺杂 TiO₂ 的体积之间, 这可能

是因为原子半径 r_N 略大于 r_O , 而 r_{Al} 小于 r_{Ti} , N 和 Al 之间的强烈相互作用使得整个体系晶格发生了畸变, 晶格畸变必然引起 TiO₂ 产生内部偶极矩^[25], 易于光生电子-空穴对的分离, 最终提高 TiO₂ 的光催化活性。

2.3 电子结构分析

为了比较 N、Al 掺杂前后 TiO₂ 电子结构的变化, 利用优化后的结构计算得到沿第一布里渊区高对称点方向的能带结构、总态密度及各原子的分波态密度, 如图 2 和图 3 所示。能带计算过程中始终认为费米能级能量为 0。如图 2(a) 所示, 模拟计算得到纯 TiO₂ 禁带宽度 $E_g=2.193 \text{ eV}$, 与文献[25-26]计算值 (2.0 eV、2.20 eV) 接近, 都小于实验值 3.2 eV。这是由于采用广义梯度近似(GGA)时, 交换关联函数没有把多电子体系的相互作用真实反映出来, Kohn-Sham 方程的求解忽略了体系的激发态, 最终导致计算的理论值比实验值偏小 30%~50%。总之, 这是计算方法本身的缺陷造成的, 与文献[27]研究是一致的, 对计算结果的定性分析没有影响, 计算过程可利用“剪刀算符”进行修正。

2.3.1 能带结构

图 2 所示为 TiO₂ 掺杂前后能带结构图。由图 2 可以看出, N、Al 单掺杂和共掺杂都能使能带简并降低, 发生明显的能级分裂, 且导带底(CBM)和价带顶(VBM)都有不同程度的移动, 最终使得掺杂后整个体系的禁带宽度依次减小为 1.618、1.597 和 1.476 eV。与纯 TiO₂ 相比, 禁带宽度均变窄, 吸收带边发生红移。对于 N 掺杂, 在费米能级附近价带上方出现 3 条杂质能级, 其中有一条与 VBM 交叠在一起, 这与之前的理论研究^[27]是一致的, 结合态密度发现, 这些杂质能级主要是由 N 2p 和 O 2p 轨道组成的, 尽管此类杂质能级使得 TiO₂ 对可见光的吸收有所增强, 但 N 阴离子作为复合中心降低了载流子的迁移率。对比图 2(c) 与图 2(a) 发现, 在价带顶附近形成受主能级, 这是因为 Al 原子比 Ti 原子少一个价电子, 形成共价键时夺取周围 Ti 原子的一个价电子后产生空穴, 空穴吸收远小于 E_g 的能量便可跃迁至价带成为导电空穴, 故受主能级位于离价带顶很近的禁带中。对于 N、Al 共掺杂, 两种离子的引入严重破坏了整个体系的对称性, 因此, 能级分裂最明显, 而且禁带宽度减小幅度最大, 共掺杂对太阳光吸收性最强。

2.3.2 态密度

图 3(a)~(e) 所示为掺杂前后 TiO₂ 在费米能级附近的分波态密度和总态密度图。由图 3(a)~(d) 可以看出, N、Al 两种元素引入前后整个体系的价带主要组成均为 O 2p 轨道和一小部分 Ti 3d 轨道, 导带则主要由 Ti

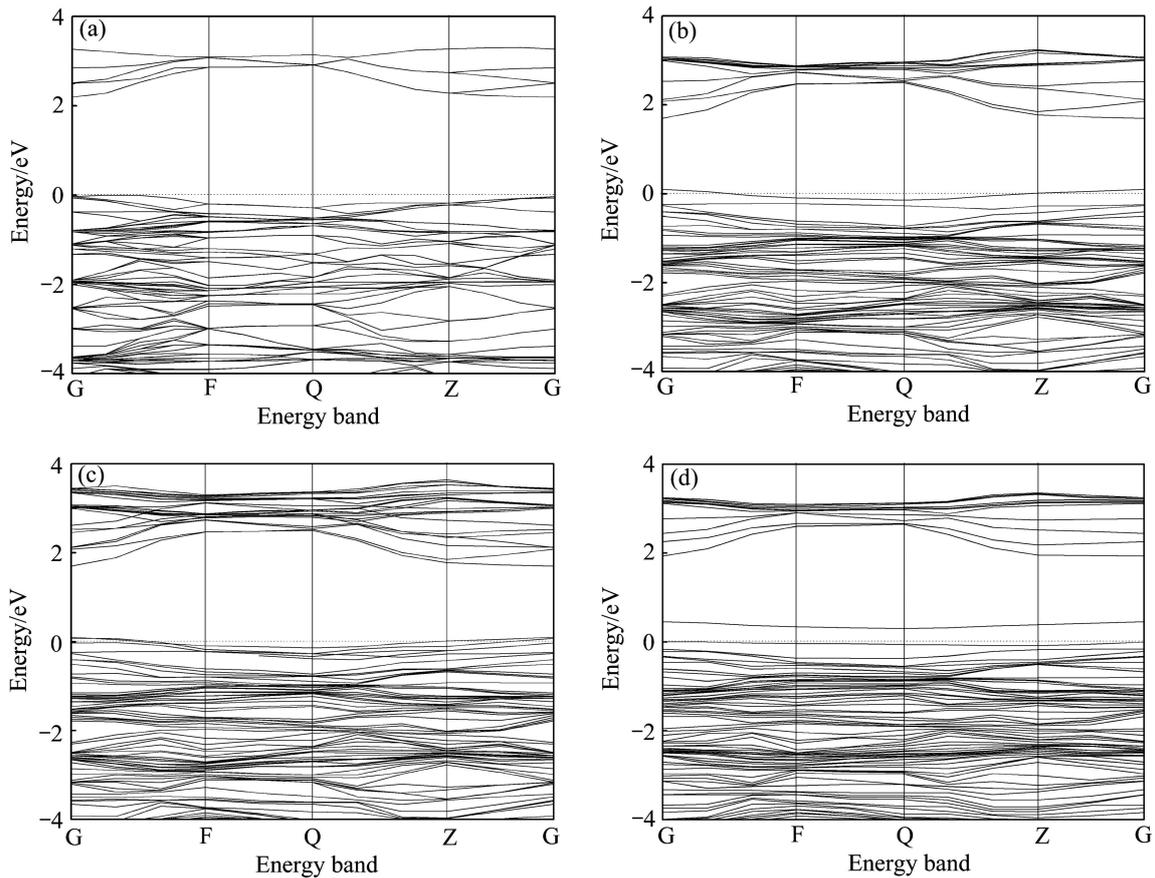


图2 掺杂前后锐钛矿 TiO₂ 的能带结构图

Fig. 2 Band structures of anatase TiO₂ before and after doping: (a) Pure TiO₂; (b) N-TiO₂; (c) Al-TiO₂; (d) N-Al co-doped TiO₂

3d 轨道构成。N 原子替代 O 原子后, 由图 3(b)观察到在价带顶出现了杂质能级, 它是由 N 的 2p 轨道、O 的 2p 轨道和 Ti 的 3d 轨道杂化而成的, 而且 N 原子的引入使得导带向低能方向移动, 上述两者的共同作用减小了整个体系的禁带宽度。一个 Ti 原子被 Al 原子替代后, 由图 3(c)看出, Al 的 3p 轨道主要形成了体系的价带, 价带宽度约为 6 eV, 分布在 -5~0.5 eV, 导带与纯 TiO₂ 相比向低能方向移动了约 0.4 eV, 禁带宽度变窄。N、Al 两种元素同时引入晶格后, 根据图 3(d), N 的 2p 轨道在费米能级附近发生分裂, 且 Al 的 3p 轨道向费米能级方向移动, 从总态密度图来看, N 2p 轨道和 Al 3p 轨道主要贡献在体系的价带, Ti 3d 轨道仍然是导带的主要组成部分。与单掺杂相比, 两种原子共掺杂后禁带宽度最小, 相应的光催化性能效果最好。分析图 3(e)发现, Al 掺杂后导带和价带中的峰形较为光滑, 而且费米能级附近的导带和价带宽度均变宽, 这可能是由掺杂后电子非局域化效应造成的, 说明 Al 替代 Ti 后整个体系对称性的降低最为明显。可见, 态密度分析结果与能带结构分析是一致的,

N-Al 共掺杂大幅度提高了 TiO₂ 的光催化活性及其对太阳光的利用率, 之前文献[26]中实验研究就已经提出 N 和 Al 的协同作用有助于提高 TiO₂ 的可见光催化活性, 本计算中的结果就很好地证实了这一点。

2.4 可见光吸收

为研究 N、Al 掺杂前后对 TiO₂ 光吸收能力的影响, 计算了纯 TiO₂、两种离子单掺杂及共掺杂在波长为 200~800 nm 之间的光吸收谱图(计算过程均采用剪刀算符对禁带宽度 E_g 修正 1.0 eV), 如图 4(a)所示。比较 4 条光吸收曲线图, 发现锐钛矿 TiO₂ 引入杂质后, 吸收带边变化相似, 均发生红移。对比纯 TiO₂, 在可见光波长 350~700 nm 范围内, N-Al 共掺杂 TiO₂ 光子吸收率最高, 然后依次为 N 掺杂和 Al 掺杂。分析原因可能是 N 的 2p 轨道、O 的 2p 轨道、Ti 的 3d 轨道以及 Al 的 3p 轨道电子杂化作用在费米能级附近引入杂质能级, 减小了禁带宽度, 从而使得吸收光谱红移至可见光区, 最终提高了 TiO₂ 对太阳光的利用率, 这与文献[18, 25]中的研究是一致的。

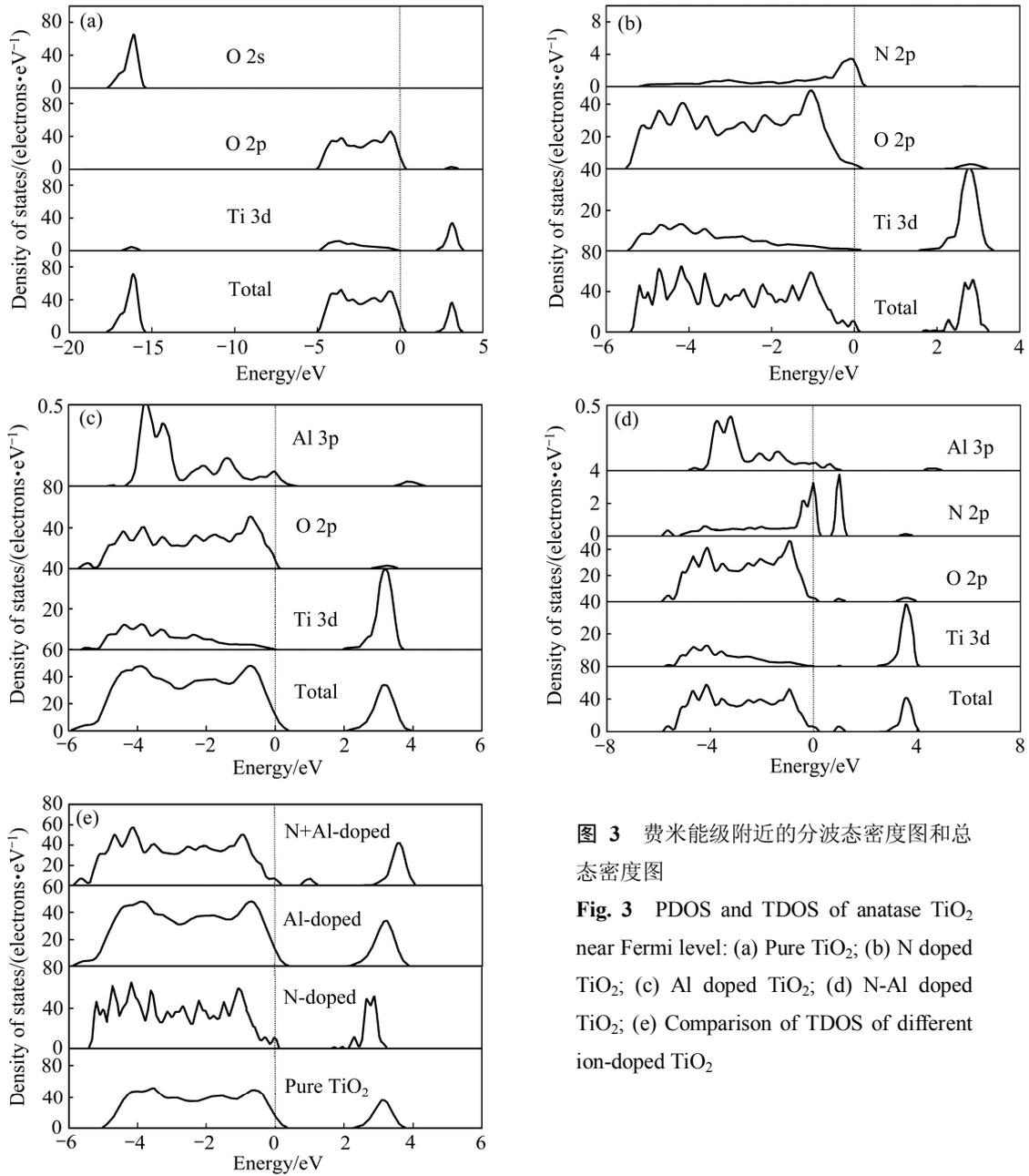


图 3 费米能级附近的分波态密度图和总态密度图

Fig. 3 PDOS and TDOS of anatase TiO_2 near Fermi level: (a) Pure TiO_2 ; (b) N doped TiO_2 ; (c) Al doped TiO_2 ; (d) N-Al doped TiO_2 ; (e) Comparison of TDOS of different ion-doped TiO_2

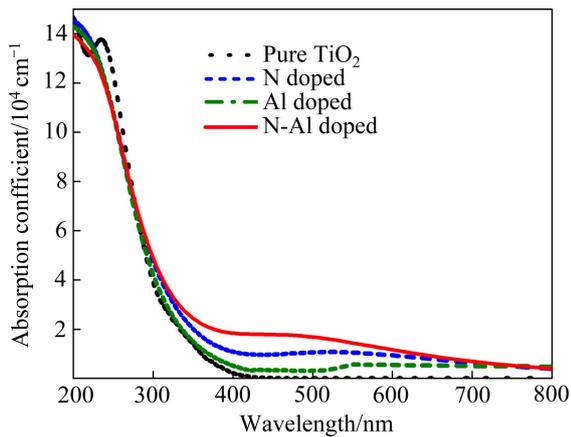


图 4 不同离子掺杂 TiO_2 的吸收光谱

Fig. 4 Optical absorption curves of different ion-doped TiO_2

3 结论

1) 通过计算掺杂前后体系的结合能, 发现 N 和 Al 离子的引入不会影响体系的稳定性。由于掺杂离子半径的差异, N 引入 TiO_2 晶格后晶胞体积增大, Al 单掺杂使得晶胞收缩, 共掺杂后晶胞体积介于二者之间。

2) 对比纯 TiO_2 , 在可见光范围内, N-Al 共掺杂 TiO_2 光子吸收率最高, 对于 N、Al 共掺杂 TiO_2 , 费米能级附近出现明显的杂质能级, 这主要是由 N 的 2p 轨道、O 的 2p 轨道、Ti 的 3d 轨道以及 Al 的 3p 轨道

电子杂化而成的,该类能级一方面减小了TiO₂的禁带宽度,另一方面使得光生电子-空穴对易于分离,减少光生载流子的复合率,最终提高了TiO₂光催化活性及其对太阳光的利用率,该结论与实验研究结果^[27]吻合。

REFERENCES

- [1] XU Chen-biao, YANG Wen-shao, GUO Qing, DAI Dong-xu, CHEN Mao-du, YANG Xue-ming. Molecular hydrogen formation from photocatalysis of methanol on TiO₂ (110)[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10206–10209.
- [2] YUAN Qing, WU Zong-fang, JIN Yue-kang, XU Ling-shun, XIONG Feng, MA Yun-sheng, HUANG Wei-xin. Cross-coupling of methanol and formaldehyde on a rutile TiO₂ (110) surface[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5212–5219.
- [3] VU D, LI Xiang, LI Zhen-yu, WANG Ce. Phase-structure effects of electrospun TiO₂ nanofiber membranes on As(III) adsorption [J]. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 71–77.
- [4] ZHAO Xiao-wei, JIA Qiong, SONG Nai-zhong, ZHOU Wei-hong, LI Yu-sheng. Adsorption of Pb(II) from an aqueous solution by titanium dioxide/carbon nanotube nanocomposites: Kinetics, thermodynamics, and isotherms[J]. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 4428–4433.
- [5] SPADAVECCHIA F, CAPPELLETTI G, ARDIZZONE S, CROTTO M, FALCIOLA L. Electronic structure of pure and N-doped TiO₂ nanocrystals by electrochemical experiments and first principles calculations[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 6381–6391.
- [6] ZHANG Chang-neng, CHEN Shuang-hong, MO L, HUANG Yang, TIAN Hua-jun, HU Lin-hua, HUO Zhi-peng, DAI Song-yuan, KONG Fan-tai, PAN Xu. Charge recombination and band-edge shift in the dye-sensitized Mg²⁺-doped TiO₂ solar cells[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 16418–16424.
- [7] MOUSSAB H. Screened coulomb hybrid DFT study on electronic structure and optical properties of anionic and cationic Te-doped anatase TiO₂[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 12942–12948.
- [8] HE Zuo-li, QUE Wen-xiu, CHEN Jing, YIN Xing-tian, HE Yu-cheng, REN Jiang-bo. Photocatalytic degradation of methyl orange over nitrogen-fluorine codoped TiO₂ nanobelts prepared by solvothermal synthesis[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 6816–6826.
- [9] NASIR M, XI Zhen-hao, XING Ming-yang, ZHANG Jin-long, CHEN Feng, TIAN Bao-zhu, BAGWASI S. Study of synergistic effect of Ce- and S-codoping on the enhancement of visible-light photocatalytic activity of TiO₂[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 9520–9528.
- [10] 吴俊明, 王亚平, 杨汉培, 范以宁, 许波连. Ce及N共掺杂改性TiO₂光催化性能及Ce组分的作用[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(2): 203–210.
- [11] WU Jun-ming, WANG Ya-ping, YANG Han-pei, FAN Yi-ning, XU Bo-lian. Photocatalytic properties and the role of Ce in co-doped TiO₂ with Ce and N[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(2): 203–210.
- [11] 吴国浩, 郑树凯, 刘磊. Fe-S共掺杂锐钛矿相TiO₂的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(3): 852–858.
- [12] WU Guo-hao, ZHENG Shu-kai, LIU Lei. First-principles study on Fe-S co-doped anatase TiO₂[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(3): 852–858.
- [12] 刘少友, 冯庆革, 唐文华, 蒋天智. S、Al掺杂TiO₂纳米材料的固相合成及其可见光降解性能[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(4): 673–681.
- [13] LIU Shao-you, FENG Qing-ge, TANG Wen-hua, JIANG Tian-zhi. S and Al doped TiO₂ nanomaterials: synthesis via solid-state reaction and visible light degradation performance[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(4): 673–681.
- [13] FENG Ning-dong, WANG Qiang, ZHENG An-min, ZHANG Zheng-feng, FAN Jie, LIU Shang-Bin, MOURRUX J, DENG Feng. Understanding the high photocatalytic activity of (B, Ag)-codoped TiO₂ under solar-light irradiation with XPS, solid-state and DFT calculation[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1607–1616.
- [14] 吴奇, 苏钰丰, 孙岚, 王梦晔, 王莹莹, 林昌健. Fe、N共掺杂TiO₂纳米管阵列的制备及可见光光催化活性[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(3): 635–640.
- [15] WU Qi, SU Yu-feng, SUN Lan, WANG Meng-ye, WANG Ying-ying, LIN Chang-jian. Preparation and visible light photocatalytic activity of Fe-N codoped TiO₂ nanotube arrays[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2012, 28(3): 635–640.
- [15] ALEX T K, RUI W M K, BHEKIE B M. Nitrogen/palladium-codoped TiO₂ for efficient visible light photocatalytic dye degradation[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22110–22120.
- [16] 张学军, 柳清菊, 邓曙光, 陈娟, 高攀. Mn、N共掺杂对锐钛矿相TiO₂微观结构和性能的影响[J]. *物理学报*, 2011, 8: 087103–1.
- [17] ZHANG Xue-Jun, LIU Qing-Ju, DENG Shu-Guang, CHEN Juan, GAO Pan. Effects of Mn and N codoping on microstructure and performance of anatase TiO₂[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 8: 087103–1.
- [17] MURAT E, TRAVIS L, KARL S, YURY G. Strong coupling of Cr and N in Cr N-doped TiO₂ and its effect on photocatalytic activity[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17392–17399.
- [18] 蒋天智, 刘少友, 唐文华, 龙步明. N和Al共掺杂TiO₂粉体的固相合成及可见光降解性能[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(2): 336–342.
- [18] JIANG Tian-zhi, LIU Shao-you, TANG Wen-hua, LONG Bu-ming. Synthesis of N and Al co-doped TiO₂ particles with visible light degradation property via solid state reaction route[J].

- The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(2): 336-342.
- [19] 刘少友, 冯庆革, 李举志. N, Al 共掺杂 TiO₂ 纳米材料的制备及其可见光降解葛根素[J]. 精细化工, 2011, 28(6): 553-559.
LIU Shao-you, FENG Qing-ge, LI Ju-zhi. Preparation of N, Al co-doped TiO₂ nanomaterial and its visible light degradation property for puerarin[J]. Fine Chemicals, 2011, 28(6): 553-559.
- [20] ASAHI R, TAGA Y, MANNSTADT W, FREEMAN A J. Electronic and optical properties of anatase TiO₂[J]. American Physical Society, 2000, 61(11): 7459-7465.
- [21] YANG Ke-song, DAI Ying, HUANG Bai-biao. Understanding photocatalytic activity of S-and P-doped TiO₂ under visible light from first-principles[J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 18985-18994.
- [22] LONG Run, DAI Ying, HUANG Bai-biao. Geometric and electronic properties of Sn-doped TiO₂ from first-principles calculations[J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 650-653.
- [23] PENG Yan-hua, HE Jing-fu, LIU Qing-hua, LIU Guang-jun. Impurity concentration dependence of optical absorption for phosphorus-doped anatase TiO₂[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 8184-8188.
- [24] NIU Mang, CHENG Dao-jian, CAO Da-peng. Understanding photo electrochemical properties of B-N codoped anatase TiO₂ for solar energy conversion[J]. J Phys Chem C, 2013, 117: 15911-15917.
- [25] 张学军, 张光富, 金辉霞, 朱良迪, 柳清菊. N, Co 共掺杂 TiO₂ 光催化剂的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(1): 017102-1.
ZHANG Xue-jun, ZHANG Guang-fu, JIN Hui-xia, ZHU Liang-di, LIU Qing-ju. First-principles study on anatase TiO₂ photocatalyst codoped with nitrogen and cobalt[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(1): 017102-1.
- [26] 成晓玲. N 和 Al 共掺杂 TiO₂ 薄膜的制备及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2008: 84-106.
CHENG Xiao-ling. Preparation and performance study of nitrogen and aluminum co-doped TiO₂ thin films[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2008: 84-106.
- [27] SUN Li-ming, ZHAO Xian, CHENG Xiu-feng, SUN Hong-gang, LI Yan-lu, LI Pan, FAN Wei-liu. Synergistic effects in La/N codoped TiO₂ anatase (101) surface correlated with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Langmuir, 2012, 28: 5882-5891.

(编辑 龙怀中)