

Pt 和 Au 修饰锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面的第一性原理研究

马新国^{1,2}, 严杰¹, 陈紫梦¹, 祝林¹, 徐国旺^{1,2}, 黄楚云^{1,2}, 吕辉^{1,2}

(湖北工业大学 1. 理学院; 2. 太阳能高效利用湖北省协同创新中心, 武汉 430068)

摘要: 采用平面波超软赝势方法研究了 Pt 和 Au 修饰锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面的结构稳定性及电子结构。结果显示贵金属原子在 $\text{TiO}_2(101)$ 符合化学计量比的条件下, 在其表面的吸附作用不强, 对电子结构的影响也较小。但是发现在富 O 条件下, Pt 和 Au 原子容易吸附在表面 Ti 空位的位置, 与 Au 原子不同, Pt 原子有从 TiO_2 表面扩散进入体相晶格中的趋势。而在富 Ti 条件下, Pt 和 Au 原子容易吸附在 O1 空位的位置。对可能存在的几种空位缺陷吸附模型进行了电子结构的计算。结果表明: 空位缺陷的产生不仅有利于 Pt 和 Au 原子“湿化” $\text{TiO}_2(101)$ 表面, 也有利于带隙中产生贵金属原子的 5d 杂质能级。

关键词: 光催化; 二氧化钛; 表面修饰; 电子结构

中图分类号: O485 文献标识码: A

First-principles Calculation on Pt- and Au-modified Anatase $\text{TiO}_2(101)$ Surface

MA Xin-Guo^{1,2}, YAN Jie¹, CHEN Zi-Meng¹, ZHU Lin¹, XU Guo-Wang^{1,2}, HUANG Chu-Yun^{1,2}, LV Hui^{1,2}

(1. School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Hubei Collaborative Innovation Center for High-efficiency Utilization of Solar Energy, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Structure stability and electronic structures of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface modified by noble metal Pt and Au have been investigated using plane-wave ultrasoft pseudopotentials. The results show that the adsorption interaction is weak between noble atoms and anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface, resulting in a slight effect on its electronic structure. However, under O-rich condition, it is found that Pt and Au atoms are favor of the Ti vacancies. Contrary to Au atom, Pt atom tends to diffuse from surface into bulk. Under Ti-rich condition, Pt and Au atoms are favor of the O vacancies. The calculated electronic structures of possible vacancy defects indicate that the appearance of surface vacancies not only avails to wet anatase $\text{TiO}_2(101)$ surfaces, but also enables their atoms to appear 5d impurity energy levels in band gap.

Key words: photocatalysis; titanium dioxide; surface modification; electronic structure

半导体 TiO_2 由于结构稳定、价格低廉和无毒等特点, 成为目前值得期待的光催化材料^[1-2]。但是过宽的带隙以及量子产率不高等不易克服的缺点限制了其广泛应用。响应光子的激发而形成的电子空穴

对向晶体表面扩散并与表面吸附的 O_2 、 H_2O 反应形成强氧化性自由基的过程中, 与之相竞争的是电子-空穴对的复合, 抑制电子-空穴对复合的关键是要控制电子和空穴接触几率, 提高载流子的迁移寿命^[3]。

收稿日期: 2015-08-10; 收到修改稿日期: 2015-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(51472081, 51102150, 61106046); 湖北工业大学高层次人才启动基金(GCRC13014); 湖北省协同创新中心开放基金(HBSKFMS2014003, HBSKFMS2014011); 国家大学生创新创业训练计划(201410500012) National Natural Science Foundation of China (51472081, 51102150, 61106046); Foundation of Hubei University of Technology for High-Level Talents (GCRC13014); Development Funds of Hubei Collaborative Innovation Center (HBSKFMS2014003, HBSKFMS2014011); National Training Programs of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (201410500012)

作者简介: 马新国(1978-), 男, 博士, 副教授. E-mail: maxg2013@sohu.com

通讯作者: 黄楚云, 教授. Email: chuyunh@163.com

研究表明锐钛矿型 TiO_2 纳米晶表面氧空位的存在,一定程度上可以抑制电子和空穴的复合,但这种抑制效率并不高。采用贵金属修饰 TiO_2 表面成为调制表面能带结构和载流子迁移寿命的一种有效方法^[4-9]。金属的 Fermi 能级低于 TiO_2 , 被光照激发后,电子从 TiO_2 向金属上扩散(转移),直到两者 Fermi 能级相同。载流子的重新分布使电子富积在金属上,金属和半导体界面上形成 Schottky 势垒,作为电子捕获陷阱抑制电子和空穴的复合,从而提高催化剂的活性。Coleman 等^[5]较早采用了 Pt 和 Ag 负载 TiO_2 光催化材料降解水中的激素类有机物。随后, Kozlova 等^[6]和 Li 等^[7]分别研究了 Pt 和 Ru 等贵金属负载 TiO_2 的制备工艺,但是其微结构及贵金属对表面性质影响并不清楚。

Mete 等^[8-9]采用离散傅里叶变换(DFT)计算法研究了 Pt 和 Au 修饰 $\text{TiO}_2(001)$ 表面的电子结构和稳定性,认为 Pt 和 Au 修饰使 $\text{TiO}_2(001)$ 表面金属化。锐钛矿型 TiO_2 暴露在外的主要表面是(101)面(占 94% 以上),具有表面能低、结构稳定等特点,在可能发生的化学及光催化过程中起着至关重要的作用^[10-11]。为此,大家把研究目标转向金属修饰 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的几何结构和性质研究。Márquez 等^[10]研究了 W 掺杂 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的几何结构和电子结构,认为 W^{6+} 更可能吸附在表面 Ti 空位的位置,但是对能带的调制作用十分有限,仅减小带隙 0.1~0.2 eV。Perkas 等^[12]也发现 Pt 进入 TiO_2 晶格十分困难,而 Au 要容易的多。然而 Zhang 等^[11]的研究却发现在氧化性气氛下中性 Pt 原子能较容易地扩散进入 TiO_2 晶格,当这些 Pt 原子形成 Pt^{2+} 时,能替代 Ti^{4+} 原子。由于获得符合实验要求的贵金属修饰的特定锐钛矿型 TiO_2 表面微结构比较困难,以及实验技术本身的限制,导致上述研究均未能揭示 Pt 和 Au 修饰锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的点缺陷,其对 $\text{TiO}_2(101)$ 表面结构和性质的影响至今不明。

之前,我们将第一性原理平面波超软赝势方法用于研究材料表面的原子结构及电子结构的计算,获得了较好的结果^[13-14]。本研究将采用同样的计算方法研究 Pt 和 Au 贵金属修饰锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面结构的稳定性和电子结构,以期获得实验技术所不能提供的数据,为进一步探讨贵金属修饰 TiO_2 表面的光催化活性机理打下基础。

1 计算方法与物理模型

采用了基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法^[15]。在之前的锐钛矿型 TiO_2 的几何结构研究中^[16],

发现交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中 PW-91 方案计算出的结果与实验吻合较好^[14]。在描述离子实与价电子之间的相互作用时,选取的价电子组态分别为 O: $2s^2 2p^4$, Ti: $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, Pt: $5d^9 6s^1$, Au: $5d^{10} 6s^1$, 其他轨道电子视为芯电子进行计算。为了提高计算精度,平面波截断能 E_{cut} 取为 380 eV。自洽场运算中,应用了 Pulay 密度混合法,自洽精度设为每个原子能量收敛至 2.0×10^{-6} eV,第一布里渊区按 $5 \times 5 \times 1$ 进行分格,能达到收敛性要求。对模型的结构优化中,采用了 BFGS 算法,每个原子能量收敛至 2.0×10^{-5} eV 以内,每个原子受力不超过 0.5 eV/nm,原子的最大位移不超过 0.02 nm。为了节约计算时间,对表面第 6 层下的原子进行了固定,仅仅让表面的部分原子弛豫。后面的所有计算均采用相同的设置,通过 CASTEP 软件计算完成^[17]。

根据文献[14]中锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面模型,即选取真空厚度为 0.8 nm,以保证上下两层表面之间的作用可以忽略,表面厚度选取 18 层原子,其清洁表面的表面能收敛度小于 0.02 J/m^2 。分别建立了 Pt 和 Au 吸附在表面上方、表面间隙位置以及表面原子空位位置三类结构共 8 种模型。表面上方的吸附模型有, a_1 : 金属原子吸附在 O1 原子上方, a_2 : O1 与 O2 之间上方;表面间隙模型有, i_1 : 在 O1 和 O2 之间, i_2 : 在 O1 和 O3 之间;吸附在表面空位模型(Pt 和 Au 原子取代表面 Ti 或者 O 原子)有 S_{Ti1} : 占据 Ti1 空位, S_{Ti2} : 占据 Ti2 空位, S_{O1} : 占据 O1 空位, S_{O2} : 占据 O2 空位。这里分别建立了 1×1 和 1×2 表面模型,其中 1×2 表面吸附模型如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 结构稳定性

为了分析贵金属修饰 TiO_2 表面几何结构的稳定性,计算了 Pt 和 Au 吸附于表面的吸附能以及吸附于表面空位的杂质吸附能。以锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 的 1×1 表面面积 A 为单位面积,可以定义单位面积 A 上表面吸附能和吸附于表面空位的吸附能 E_f 分别表示为^[4, 7, 18-19]

$$E_f = \frac{E_T(\text{M}) - E_T(\text{clear}) - n_M \mu_M}{L} \quad (1)$$

$$E_f = \frac{E_T(\text{M}) - E_T(\text{clear}) - n_M \mu_M + n_O \mu_O + n_{\text{Ti}} \mu_{\text{Ti}}}{L} \quad (2)$$

其中 $E_T(\text{M})$ 为贵金属原子吸附于化学计量比表面或者空位位置时体系的总能量, $E_T(\text{clear})$ 为清洁表面结构的总能量, n_M 为吸附的原子数, μ_M 为吸附原子的绝对化学势, L 为面积 A 的倍数。

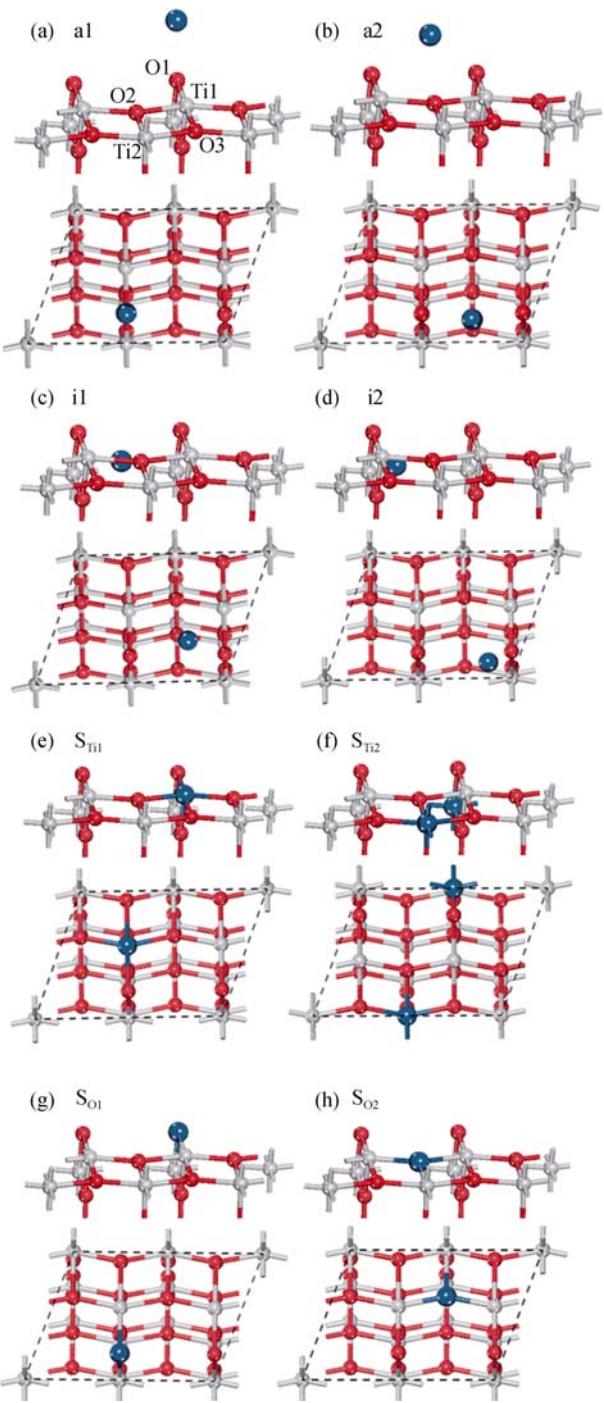


图 1 贵金属原子吸附于锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面的侧视(上)和俯视(下)结构图。(a)和(b)是表面上方的吸附, (c)和(d)是表面间隙位置的吸附, (e)和(f)是吸附于表面 Ti 空位, (g)和(h)吸附于表面 O 空位。其中小红球和小灰球分别表示 O 和 Ti 原子, 大蓝球表示吸附的贵金属原子

Fig. 1 The structure model of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface modified noble metal from side and top view

(a) and (b) indicate the adsorption above surface; (c) and (d) indicate the adsorption between surface atoms; (e) and (f) indicate the adsorption at Ti vacancy; (g) and (h) indicate the adsorption at O vacancy. Small black and gray spheres represent the O and Ti atoms, respectively. Big blue spheres represent the noble metal atoms

首先采用(1)式计算了 Pt 和 Au 吸附于表面上方或者间隙位置时的吸附能。表 1 显示了 1×2 结构中

的吸附能均要低于 1×1 结构, 即低浓度下的吸附能要比高浓度下的吸附能要低。可以判断在表面上方或者间隙位置的贵金属吸附浓度并不会太高。尽管在 1×1 和 1×2 结构中 Au 的吸附能均要低于 Pt 的吸附能, 但是这些吸附能均为正, 且都高于清洁表面的形成能, 表明贵金属在表面上方或者间隙位置的吸附作用较弱。该结论与 Mete 等^[8-9]研究 $\text{TiO}_2(001)$ 面的结果相似。文献[8]中指出在富 Ti 条件下, $\text{TiO}_2(001)$ 面低浓度的 Pt 吸附最为稳定, 而且出现半导化, 其带隙窄化为 1.03 eV。文献[9]中 Au 在该表面的吸附也表现出类似的情况。

利用(2)式计算单位面积 A 上 Pt 和 Au 原子分别吸附于表面 Ti 和 O 空位时的吸附能(表 2), 发现当 Pt 吸附在表面 Ti 空位的位置时, 在富 O 条件下的吸附能比富 Ti 条件下的吸附能要低, 且均为负, 说明了富 O 条件下 Pt 原子优先占据 Ti 空位的位置。在同样的富 O 条件下, 高吸附浓度 1×1 模型的吸附能总体要小于低吸附浓度 1×2 的模型, 说明了富 O 条件更有利于实现 Pt 原子在 Ti 空位位置的较高浓度吸附。此外, 在 1×1 和 1×2 结构中均出现 Pt 原子吸附在 Ti2 空位的吸附能比 Ti1 空位的吸附能要低

表 1 贵金属吸附在表面上方和间隙位置的吸附能(eV)

Table 1 Adsorption energies of noble metal adsorbing above surface or adsorbing between surface atoms (eV)

Metal	Type	1×1	1×2
Pt	a1	3.511	1.858
	a2	3.854	—
	i1	—	1.416
	i2	—	2.323
Au	a1	2.423	1.398
	a2	2.405	—
	i1	—	1.455
	i2	—	2.624

表 2 贵金属吸附在表面 Ti 或者 O 空位的吸附能(eV)

Table 2 The adsorption energies of noble metal adsorbing at Ti or O vacancies in $\text{TiO}_2(101)$ surface (eV)

Metal	Type	1×1		1×2	
		O rich	Ti rich	O rich	Ti rich
Pt	S_{Ti1}	-0.237	10.064	-0.161	4.990
	S_{Ti2}	-0.490	9.810	-0.331	4.820
	S_{O1}	5.548	0.398	2.812	0.237
	S_{O2}	6.043	0.893	2.950	0.375
Au	S_{Ti1}	1.248	11.548	0.600	5.751
	S_{Ti2}	1.956	12.256	0.907	6.057
	S_{O1}	5.501	0.351	2.793	0.218
	S_{O2}	6.179	1.029	3.067	0.492

0.2~0.4 eV, 表明了 Pt 原子有从 TiO_2 表面扩散进入晶格中的趋势, 这个结果与早期 Perkas 等^[12]获得的结果有所不同, 这可能与他们采用的制备气氛等实验条件有关。当 Pt 原子吸附在表面 O 空位的位置时, 在富 Ti 条件下吸附能比富 O 条件下吸附能均要低, 而且 1×2 模型的吸附能总体要小于低吸附浓度的 1×1 模型。这说明在富 Ti 条件下 Pt 原子可以吸附于 O 空位的位置, 而且低浓度吸附情形更容易出现, 相似的结果在文献[20]也得到证实。Pt 原子吸附于 O1 空位的吸附能比 O2 空位的吸附能要低, 表明在富 Ti 条件下 Pt 原子更倾向于吸附于表面 O1 空位的位置。

当 Au 吸附于表面 Ti 空位的位置, 在富 O 条件下其吸附能比在富 Ti 条件下均要低, 说明了富 O 条件有利于 Au 吸附在表面 Ti 空位, 这与 Pt 吸附于表面 Ti 空位的情形类似。但不同的是 Au 吸附在 Ti2 空位的吸附能均比 Ti1 空位的吸附能要高, 说明了 Au 原子扩散进入体相晶格比较困难。在同样的富 O 条件下, 低吸附浓度 1×2 模型的吸附能总体要小于高吸附浓度的 1×1 模型, 说明了富 O 条件不利于实现 Au 原子在 Ti 空位的较高浓度吸附。当 Au 原子吸附在表面 O 空位的位置时, 在富 Ti 条件下其吸附能比在富 O 条件下均要低, 且 1×2 模型的吸附能总体要小于高浓度吸附的 1×1 模型。表明了富 Ti 条件下有利于 Au 原子吸附在 O 空位的位置, 而且高浓度吸附的情形较困难。Au 原子吸附于 O1 空位的吸附能比 O2 空位的吸附能要低, 表明在富 Ti 条件下 Au 原子倾向于吸附于表面 O1 空位的位置, 这与 Pt 吸附在表面 O 空位时的情形类似, 这种还原条件下贵金属吸附于 $\text{TiO}_2(110)$ 面 O 空位的情况, 已经较早就得到理论证实^[21]。

图 2 为吸附能与 O 化学势之间的关系。可以看出, 当 $\Delta\mu_{\text{O}}=0$, Pt 吸附于 Ti2 空位的 1×1 结构能量最低, 其结构最为稳定。随着 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 的逐渐降低, 其吸附能逐渐增加; 当 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 低于 -0.135 eV, Pt 吸附于 Ti2 空位的 1×2 结构能量最低, 其结构最为稳定, 说明了随着 O 化学势的降低, Pt 替代 Ti2 的浓度减少, 富 O 条件有利于 Pt 在 Ti2 空位的吸附。当 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 低于 -2.47 eV, Pt 原子趋向于吸附于表面 O1 空位的位置。尤其可以看到, 当 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 低于 -0.445 eV, 没有 Pt 修饰的清洁表面结构最稳定。从图 2(b)可以看出, 当 $\Delta\mu_{\text{O}}=0$, Au 取代 Ti1 的 1×2 结构最稳定; 随着 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 的减少, 吸附能增加。当 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 低于 -0.88 eV, Au 吸附在 a1 情形的 1×2 结构最稳定; 当 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 低于 -2.70 eV, Au 原子趋向于吸附于表面 O1 空位的位置。

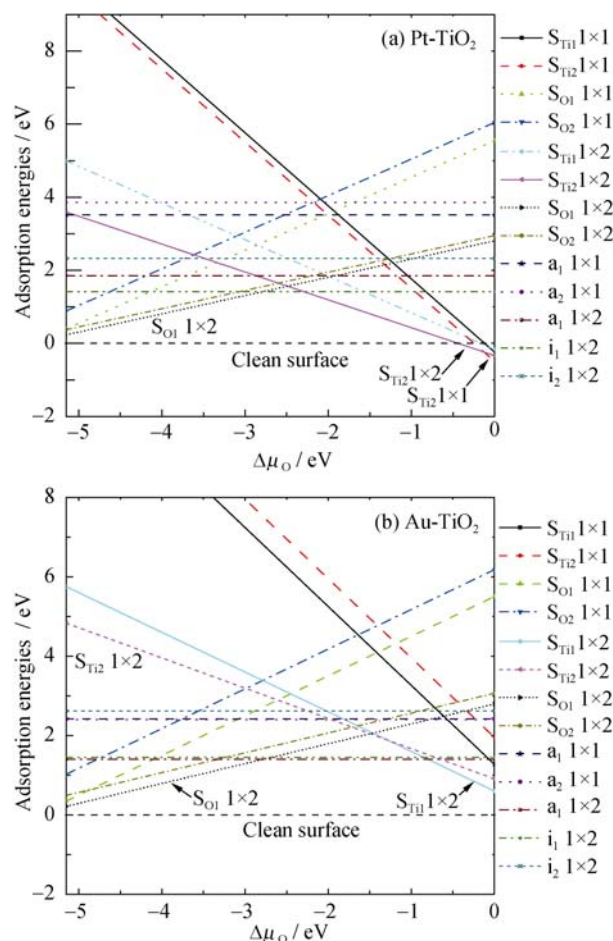


图 2 贵金属修饰的 TiO_2 表面结构的吸附能与 O 化学势之间的关系

Fig. 2 The relation between the adsorption energies of $\text{TiO}_2(101)$ surface modified noble metal and the relative chemical potential $\Delta\mu_{\text{O}}$

综上所述, 在 O 不足(富 Ti)条件下将有少量的 Pt 优先占据 O1 空位的位置。随着 O 化学势的增强, 其吸附能也增加, Pt 吸附在表面 O 空位的缺陷浓度越来越低, 无缺陷的清洁表面将出现。此时, 沉积在 TiO_2 表面上的 Pt 原子并不会“湿化”表面。之后, 随着 O 化学势的增强, 少量的 Pt 原子优先占据表面 Ti2 空位的位置, 或者说 Pt 原子优先替代 Ti2 原子。随着 O 化学势的增强, Pt 占据 Ti2 位置的浓度逐渐增加。Au 修饰 TiO_2 表面的制备生长条件与 Pt 类似。不同的是在富 O 条件下 Au 原子优先占据表面的 Ti1 空位的位置。

2.2 电子结构

对于 Pt 和 Au 修饰表面的理论和实验研究较多, 但是贵金属的修饰对能带结构的影响仍然很少见报道, 而且对其电子结构信息的深入研究十分缺乏。为此, 针对部分可能出现的物理模型进行了能带结构和电子结构的计算。由于表面上方吸附和间隙吸

附模型结构的吸附能均较高, 贵金属对 TiO_2 表面的电子结构影响非常小^[22], 为此这类模型的电子结构将在本研究中不予考虑, 这里仅计算和分析贵金属吸附在表面 Ti 或者 O 原子空位的情形。从图 3 可知, 贵金属修饰 TiO_2 表面的电子结构与清洁表面有很大不同。总体上半导体表面能带的带隙中出现了许多新的能级, 它们对 TiO_2 表面的电学性质影响很大。

图 3(a)显示出 Pt 替代 Ti_{12} 使导带下方和价带顶上方附近分布着几条新能级, 他们在 k_x 和 k_y 方向

上十分对称。由于 Ti2 原子的配位与体相结构中的情况类似, 因而在 Pt 替代 Ti2 后的电子结构与体相结构中的替代情况相似。从态密度上来看, Pt 与周围 O 的杂化作用很强, 使部分新的缺陷能级也存在部分 O2p 和 Ti3d 的贡献。这是由于 Pt 的引入改变了局部的电子分布, 表面键发生重组而使能带结构中不存在若干表面能带。同时在该表面上还存在 O 和 Ti 的悬挂键产生的表面能带。其中在导带下方方的能级主要是表面的空带, 这是表面不配对的悬挂键产生的, 而价带顶上方的能级是表面满带, 是表面

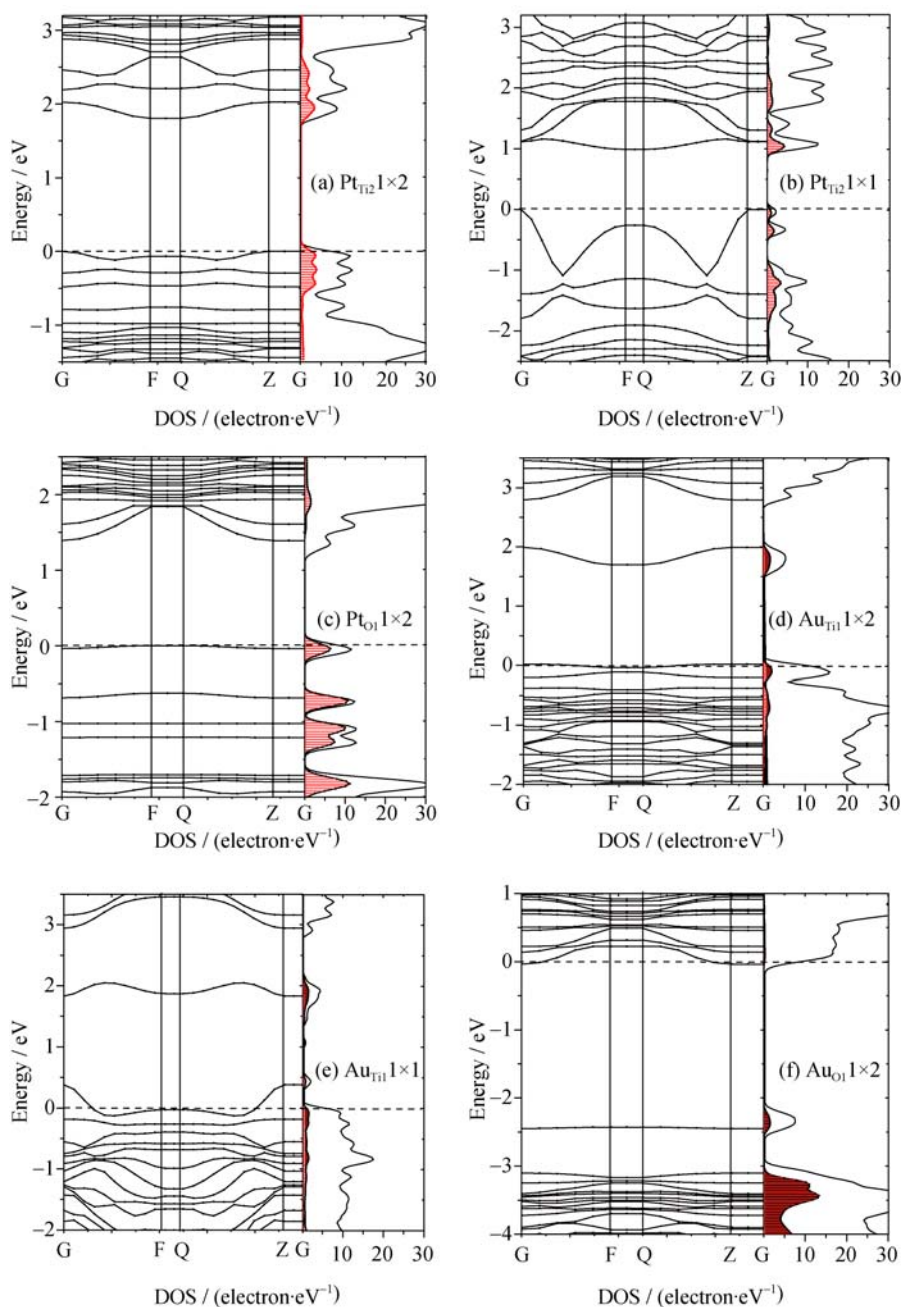


图3 贵金属修饰 TiO_2 表面的能带结构和态密度图(填充部分为贵金属的分态密度)

Fig. 3 The energy band structures and the density of states of $\text{TiO}_2(101)$ surface modified noble metal, whose shaded parts indicate the density of states of the impurity atoms and the standard dotted lines indicate the Fermi level

配对的悬挂键产生的。另外, 费米能级刚好填充满价带顶上方最上的一条表面能级, 该缺陷能级到导带底下方最低缺陷能级的距离为 1.81 eV, 比清洁表面的带隙约小 0.8 eV^[23]。

前面分析已知, 富 O 条件更有利于实现 Pt 原子在 Ti 空位的较高浓度吸附。为此进一步计算了 Pt 原子吸附在 Ti2 空位位置的高浓度 1×1 模型的电子结构。比较图 3(a)和(b), 可知当杂质浓度提高时, 其价带顶上方的杂质能级变的很不平滑。在太阳光激发下, 该杂质能级上产生的空穴有效质量较小, 在外场的作用下加速度较大。与之相反, 导带底下方最低的杂质能级比较平坦, 其产生的电子有效质量较高, 在外场的作用下加速度较小, 因此高浓度的 Pt 掺杂有利于电子和空穴的分离, 提高量子产率。而且价带顶上方的最高表面能级为满填充状态, 它到导带底下方最低杂质能级的距离仅为 1.12 eV, 显示出其对可见光有较强的吸收。图 3(c)显示了 Pt 占据表面 O1 空位的位置时, Pt 与周围 Ti 原子间的结合作用, 使 Pt 与周围等价六配位 Ti 的距离为 0.236 nm, 与另两个不等价的五配位和六配位 Ti 的距离分别为 0.232 和 0.251 nm, 这种 Pt 与周围 Ti 原子的非对称作用致使价带中出现劈裂峰, 增加了 Pt 5d 态的宽度^[20], 以至于在价带顶附近出现了几条平坦的新杂质能级。

图 3(d)显示了 Au 原子在 Ti1 空位位置的低浓度吸附的情形, 显示了在导带底下方 0.70 eV 附近出现了一条较深的表面能级, 这主要是表面悬挂键产生, 它容易成为光生电子和空穴的复合中心。此时 Au 与周围的 O 原子的杂化作用比较小, 且小于 Pt 在 Ti2 空位位置时与周围 O 原子的作用。当 Au 在表面在 Ti1 空位位置的掺杂浓度增加时, 显示了在导带底下方 0.92 eV 附近出现了一条较深的表面能级, 由表面悬挂键产生, 与低浓度吸附 1×2 的情形相似。此时费米能级附近的杂质能级变的很不平坦, 说明了该杂质能级上的载流子有效质量较小, 有利于载流子的迁移, 如图 3(e)所示。

图 3(f)显示了当 Au 占据表面的 O1 空位的位置时, 在 TiO₂ 的价带顶上方约 0.6 eV 位置出现了一条表面能级, 这是由于 Au 的引入引起表面电荷分布改变引起的。而且其费米能级穿过导带底的下方, 其价带顶附近也有较多的 Au 杂质能级的分布, 使其表现出显著金属特征。事实上, 比较图 3(c)和(f)可以看出, 还原条件下 Pt 对表面电子结构的影响大于 Au, 这相似的结果在文献[21]讨论 TiO₂(110)面 O 空位时得到了解释。通过整体比较, 发现 Au 修饰的 TiO₂ 表面均显示出一定程度的金属性特征, 这与 Pt

修饰的具有半导体特征的表面能带结构有所不同。

3 结论

Pt 和 Au 原子吸附于化学计量比 TiO₂(101)面上或者间隙位置均显示有较高的正吸附能, 表明贵金属原子与化学计量比表面的吸附作用很弱, 因此对 TiO₂(101)面的电学性质影响较小。反之, 在富 O 条件下, 表面容易形成 Ti 空位, 此时 Pt 和 Au 原子吸附于该空位的位置时吸附能较低, 与 Au 原子不同, Pt 原子有从 TiO₂ 表面扩散进入体相晶格中的趋势。而在富 Ti 条件下, 表面容易形成 O 空位, Pt 和 Au 原子吸附于 O 空位的位置时吸附能较低。Pt 和 Au 原子吸附在表面空位的位置, 可以“湿化”该表面, 使其对表面的能带结构产生较大的影响, 突出表现在带隙中出现贵金属的 5d 杂质能级。另外, 在富 O 条件下制备出 Pt 修饰的表面为半导体特征, 而 Au 修饰的表面为金属特征。

参考文献:

- [1] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(3): 735–751.
- [2] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(11): 6503–6570.
- [3] DIEBOLD U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 2003, **48**(5–8): 53–229.
- [4] COQUET R, HOWARD K L, WILLOCK D J. Theory and simulation in heterogeneous gold catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**(9): 2046–2076.
- [5] COLEMAN H M, CHIANG K, AMAL R. Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water. *Chem. Engin. J.*, 2005, **113**(1): 65–72.
- [6] KOZLOVA E A, VORONTSOV A V. Influence of mesoporous and platinum-modified titanium dioxide preparation methods on photocatalytic activity in liquid and gas phase. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, **77**(1/2): 35–45.
- [7] LI C M, ZHANG S T, ZHANG B S, *et al.* Photohole-oxidation-assisted anchoring of ultra-small Ru clusters onto TiO₂ with excellent catalytic activity and stability. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(7): 2461–2467.
- [8] METE E, UNER D, GÜLSEREN O, *et al.* Pt-incorporated anatase TiO₂(001) surface for solar cell applications: first-principles density functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(12): 125418–125432.

- [9] METE E, GÜLSEREN O, ELLIALTIOĞLU Ş. Modification of $\text{TiO}_2(001)$ surface electronic structure by Au impurity investigated with density functional theory. *Phys. Rev. B*, 2009, **80(3)**: 035422–035430.
- [10] MÁRQUEZ A M, PLATA J J, ORTEGA Y, *et al.* Structural defects in W-doped $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface: density functional study. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115(34)**: 16970–16976.
- [11] ZHANG M, JIN Z, ZHANG Z, *et al.* Study of strong interaction between Pt and TiO_2 under oxidizing atmosphere. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **250(1-4)**: 29–34.
- [12] PERKAS N, POL V G, POL S V, *et al.* Golden-induced crystallization of SiO_2 and TiO_2 powders. *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**: 293–296.
- [13] MA X G, TANG C Q, HUANG J Q, *et al.* First-principle calculations on the geometry and relaxation structure of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface. *Acta Phys. Sin.*, 2006, **55(8)**: 4208–4214.
- [14] MA X G, JIANG J J, LIANG P. Theory study of native point defects on anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface. *Acta Phys. Sin.*, 2008, **57(12)**: 3120–3125.
- [15] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 1990, **41(11)**: 7892–7895.
- [16] PERDEW J P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 1986, **33**: 8822–8824.
- [17] SEGALL M D, LINDAN P L D, PROBERT M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J. Phys.: Condens Matter*, 2002, **14(11)**: 2717–2744.
- [18] VITTADINI A, SELLONI A. Small gold clusters on stoichiometric and defected TiO_2 anatase (101) and their interaction with CO: A density functional study. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117(1)**: 353–361.
- [19] WANG Y, HWANG G S. Adsorption of Au atoms on stoichiometric and reduced $\text{TiO}_2(110)$ rutile surfaces: a first principles study. *Surf. Sci.*, 2003, **542(1/2)**: 72–80.
- [20] IDDIR H, SKAVYSH V, ÖĞÜT S, *et al.* Preferential growth of Pt on rutile TiO_2 . *Phys. Rev. B*, 2006, **73(4)**: 041403–041406.
- [21] IDDIR H, ÖĞÜT S, BROWNING N D, *et al.* Adsorption and diffusion of Pt and Au on the stoichiometric and reduced TiO_2 rutile (110) surfaces. *Phys. Rev. B*, 2005, **72(8)**: 081407–081410.
- [22] OKAZAKI K, MORIKAWA Y, TANAKA S, *et al.* Electronic structures of Au on $\text{TiO}_2(110)$ by first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 2004, **69(23)**: 235404–235411.
- [23] MA X G, TANG C Q, YANG X H. Effect of relaxation on the energetics and structure of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface. *Surf. Rev. Lett.*, 2006, **13(6)**: 825–831.