

# 镧与铈共掺杂对锐钛矿相二氧化钛电子结构及光学性能的影响

谭永前<sup>1</sup>, 曾凡菊<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>凯里学院大数据工程学院, 贵州 凯里 556011;

<sup>2</sup>重庆大学光电工程学院, 重庆 400044

**摘要** 采用第一性原理,研究了 La、Ce 单掺杂及 La-Ce 共掺杂对 TiO<sub>2</sub> 电子结构、差分电荷密度、态密度、光学性能的影响。研究表明,由于 La 5d 电子态、Ce 4f 电子态及 Ti 3d 电子态间的协同作用,La-Ce 共掺杂相比于单掺杂的 TiO<sub>2</sub> 导带下移更大,带隙更小,吸收光谱红移更明显,光催化性能更优异。

**关键词** 材料; La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub>; 电子结构; 差分电荷密度; 光学性质

中图分类号 O472+.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.061603

## Effect of Lanthanum and Cerium Co-Doping on Electronic Structure and Optical Properties of Anatase Titanium Dioxide

Tan Yongqian<sup>1</sup>, Zeng Fanju<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>School of Big Data Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, China;

<sup>2</sup>College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

**Abstract** The effects of La/Ce single-doping and co-doping on the electronic structure, differential charge density, density of states and optical properties of TiO<sub>2</sub> are investigated based on the first principle method. The results show that, because of the synergistic action among La 5d, Ce 4f, and Ti 3d electronic states, as for the TiO<sub>2</sub> under La-Ce co-doping, the downward shift of the conduction band is larger, the band gap is smaller, the redshift of the absorption spectrum is more obvious, and the photocatalytic performance is better than the corresponding ones under single-doping.

**Key words** materials; La-Ce co-doped TiO<sub>2</sub>; electronic structure; differential charge density; optical properties

**OCIS codes** 160.4760; 160.5690

## 1 引言

二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)是一种非常理想的半导体光催化材料,其具有活性高、稳定性好、对人体无毒以及成本低等特点,被广泛应用于再生能源及环境保护等领域中。但 TiO<sub>2</sub> 的光催化应用仍面临诸多问题,主要体现在以下两个方面:1) TiO<sub>2</sub> 本身的禁带宽度较大,约为 3.2 eV,只有波长小于或等于 387 nm 的光才能激发 TiO<sub>2</sub> 中的价带电子跃迁至导

带,太阳光的利用率较低,因此,拓展 TiO<sub>2</sub> 的光谱响应范围具有重要意义<sup>[1-3]</sup>;2) TiO<sub>2</sub> 的光生载流子(电子和空穴)不能有效分离且极易复合,导致光生载流子不能及时地参与氧化还原反应,致使光催化效率较低。因此,如何提高 TiO<sub>2</sub> 的光谱响应范围以及如何降低 TiO<sub>2</sub> 的载流子复合率是提高 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的关键问题。针对上述问题,国内外研究者采取了多种方法研究 TiO<sub>2</sub> 的光催化技术,主要的手段有半导体复合、金属表面沉积及离子掺杂

收稿日期: 2017-10-10; 收到修改稿日期: 2017-11-23

基金项目: 贵州省科技厅、黔东南州科技局、凯里学院科技合作协议项目(黔科合 LH 字[2016]7318)、贵州省普通高等学校创新人才团队项目(黔教合人才团队字[2012]06)、凯里学院青年课题(Z1123)

作者简介: 谭永前(1984—),男,硕士,讲师,主要从事信号与信息处理、光电材料方面的研究。

E-mail: tanyongqian1@163.com

\* 通信联系人。E-mail: z-f-j-1@163.com

等,其中离子掺杂被证明是最有效的手段。常用的有 N、C、S、B 等非金属掺杂离子<sup>[4-5]</sup>和 Fe、Mn、Co、Cu 等金属掺杂离子<sup>[6-8]</sup>。近年来,稀土元素由于其特殊的电子层结构而被用于掺杂改性 TiO<sub>2</sub>,掺杂的主要方式有稀土离子单掺杂(La、Ce、Y、Gd 等<sup>[9-11]</sup>)、稀土与非金属共掺杂(La/S、Ce/S、Ce/N、Sm/N 等<sup>[12-15]</sup>)以及稀土与金属共掺杂(Ag/Ce、Ce/Si 等<sup>[16-17]</sup>)等,稀土离子的引入能够有效提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。李桂花等<sup>[18]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了一种镧与铈(La-Ce)共掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体,对罗丹明 B 的降解率可达 96.3%,实验结果证明,利用 La-Ce 双稀土的协调作用可以有效提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。目前,La-Ce 共掺杂提高 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的作用机理尚不明确,因此,理论研究 La-Ce 共掺杂对 TiO<sub>2</sub> 的微观结构及性能的影响具有重要的研究意义。本文采用第一性原理,构建了 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 杂质体系,并对其电子结构及光学性能进行了详细研究,分析了 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 杂质体系的光催化机理。

## 2 计算模型与计算方法

计算在 Material Studio 6.1 计算软件的 CASTEP 模块中进行。根据文献<sup>[9]</sup>可知,当 La 原子掺杂 TiO<sub>2</sub> 中 La 原子数分数为 2.08% 时,锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 结构最稳定,因此采用 2×2×1 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 超晶胞结构模型,通过 La 或 Ce 替位掺杂超晶胞中的任一 Ti 原子位置,构建了 La 或 Ce 单掺杂的 TiO<sub>2</sub> 的杂质体系,即 LaTi<sub>15</sub>O<sub>32</sub> 与 CeTi<sub>15</sub>O<sub>32</sub>。接着构建 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 杂质体系,如图 1 所示。

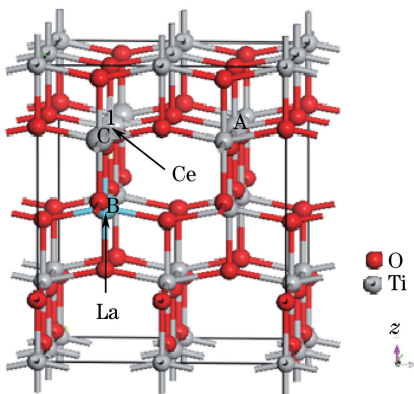


图 1 La-Ce 共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 结构模型

Fig. 1 Structural model of La-Ce co-doped anatase TiO<sub>2</sub>

利用 Ce 原子替位掺杂 TiO<sub>2</sub> 中的 Ti-1 位置,并利用 La 原子分别替换与 Ti-1 位置最近邻的 Ti-A, Ti-B 及 Ti-C 位置,构建了三种不同结构的 La-Ce

共掺杂 TiO<sub>2</sub> 杂质体系(LaCeTi<sub>14</sub>O<sub>32</sub>),结构优化结果表明,Ce 原子替位掺杂 Ti-1 位置结合 La 原子替位掺杂 Ti-B 位置所构成的 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 杂质体系的总能最低,说明 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 此时掺杂模型结构最稳定。因此,本文 La-Ce 共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 模型采用此模型。最后,对结构优化后的 La,Ce 单掺杂及 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 进行微观结构及光学性能计算,其中,赝势函数选取 Perdew-Burke-Ernzerh(PBE)梯度修正函数,交换关联函数采用广义梯度近似。相关参数设置:平面波截断能为 430 eV;原子最大受力收敛精度为 10<sup>-8</sup> eV·m<sup>-1</sup>;所有模型的 K 点取样采用 Monkhorst-Pack 方式,格点数选取为 2×2×2。计算中价态电子配置为 Ti 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>、O 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>、La 5p<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>、Ce 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>(s、p、d、f 分别代表角量子数  $l=0,1,2,3$  的轨道),其他电子作为芯电子处理。以上所有计算过程均在倒易空间中进行。

## 3 计算结果与分析

### 3.1 杂质体系的优化结果

表 1 列出了未掺杂 TiO<sub>2</sub> 和 La、Ce 单掺杂 TiO<sub>2</sub> 及 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 几何结构优化后的参数,其中  $\Delta V$  为晶格体积变化量。从表 1 可以看出,未掺杂 TiO<sub>2</sub> 的晶格参数为  $a=b=0.3799$  nm,  $c=0.9710$  nm,与实验值( $a=b=0.3782$  nm,  $c=0.9502$  nm)<sup>[19]</sup> 很接近,误差分别为 0.4% 及 2.1%,证明了该理论模型的可靠性。掺杂后晶格参数变大,晶格体积发生了膨胀,La—O 键与 Ce—O 键的键长比 Ti—O 键的键长长,各原子的平均净电荷均发生了变化,这主要是因为 La 离子的半径(106 pm)与 Ce 离子的半径(103 pm)均大于 Ti 离子的半径(68 pm),当 La 或 Ce 原子替位掺杂 TiO<sub>2</sub> 中的 Ti 原子时,晶格发生畸变,原子间的相互作用发生了变化。原子的键长和电荷量的变化致使杂质体系八面体中正、负电荷的中心不再重合,从而产生内部偶极矩。张圣麟等<sup>[20]</sup> 研究发现,晶体内八面体偶极矩的产生有利于电子-空穴对的分离,从而减小载流子的复合速率。因此,La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 有利于光生电子-空穴对的分离,进而减小 TiO<sub>2</sub> 的载流子的复合速率,从而提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。为了研究实验合成 La、Ce 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的难易程度,计算了掺杂后形成能  $E_f = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} + \mu_{\text{Ti}} - \mu_{\text{d}}$ ,其中  $E_{\text{doped}}$ 、 $E_{\text{pure}}$  分别为掺杂前后 TiO<sub>2</sub> 体系的总能,  $\mu_{\text{Ti}}$  为 Ti 原子的总能,  $\mu_{\text{d}}$  为掺杂原子 La 或 Ce 的原

子总能。从表 1 的计算结果可以看出,掺杂后形成能  $E_f$  均大于零,表明掺杂过程是吸热过程,实验制

备过程中需要更高的能量才能使 La、Ce 离子掺入到  $\text{TiO}_2$  晶格中。

表 1 优化后的各结构模型参数

Table 1 Optimized parameters of each structural model

Structure model	Lattice constant /nm			Bond length /nm			$\Delta V / \text{nm}^{-3}$	Charge				$E_f / \text{eV}$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Ti—O	La—O	Ce—O		Ti	O	La	Ce	
Pure $\text{TiO}_2$	0.7598	0.7598	0.9710	0.2004			0	1.33e	-0.67e			0
La doped $\text{TiO}_2$	0.7603	0.7603	1.0250	0.2003	0.2413		0.03193	1.23e	-0.66e	2.85e		5.0
Ce doped $\text{TiO}_2$	0.7650	0.7650	0.9910	0.2015		0.2244	0.01953	1.30e	-0.66e		1.80e	4.4
La-Ce co-doped $\text{TiO}_2$	0.7539	0.7182	1.0608	0.3140	0.2401	0.2309	0.05672	1.205e	-0.66e	2.72e	1.52e	9.4

### 3.2 差分电荷密度

图 2 所示为未掺杂  $\text{TiO}_2$  与 La-Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$  (100)面的差分电荷密度图,其中蓝色和黄色等值面(填满的区域)分别表示电荷的消散与聚集情况。从图 2 可以看出,未掺杂时,  $\text{TiO}_2$  中 Ti 与 O 以共价

键连接;La-Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$  后,杂质原子相邻的 O 原子周围的一部分电子出现了分离,且聚集在杂质原子位置,说明 La-Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$  后,电荷分布发生了变化,Ti 原子电荷向杂质原子方向发生了转移,该结论与表 1 所示的净电荷计算结果一致。

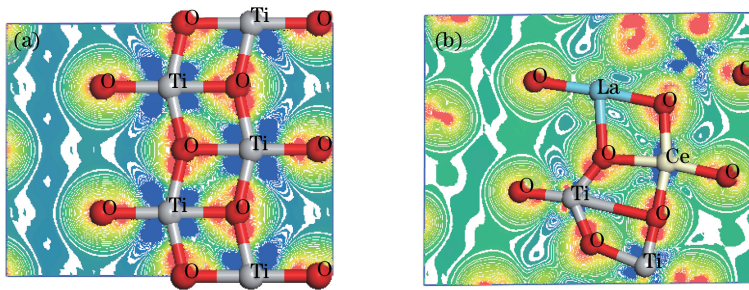


图 2  $\text{TiO}_2$ (100)面差分电荷密度。(a)未掺杂  $\text{TiO}_2$ ; (b) La-Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$

Fig. 2 Differential charge density of  $\text{TiO}_2$ (100). (a) Undoped  $\text{TiO}_2$ ; (b) La-Ce co-doped  $\text{TiO}_2$

### 3.3 能带结构

图 3 所示为 La、Ce 掺杂前后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  沿第一布里渊区高对称方向的能带结构图,其中  $E_g$  为禁带宽度。由图 3 可以看出,未掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 2.147 eV,小于实验值 (3.2 eV),这主要是由于计算中交换关联函数采用了广义梯度近似,能带带隙减小,但作为一种有效的近似方法,其计算结果不影响对电子结构的分析。La 掺杂  $\text{TiO}_2$ , Ce 掺杂  $\text{TiO}_2$  及 La-Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度均比未掺杂的小,分别为 1.974, 2.119, 1.954 eV,其中 La-Ce 共掺杂时  $\text{TiO}_2$  的带隙最小,这主要是因为 La, Ce 杂质的引入使得导带下移,带隙减小,光激发产生电子-空穴对,从而  $\text{TiO}_2$  的光催化活性得到提高。

### 3.4 态密度

图 4 所示为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  在费米能级附近沿第一布里渊区高对称方向的态密度及价带与导带上

的分态密度,左边为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  价带区域,右边为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  导带区域。从图中可以看出,未掺杂时,价带主要由 O 2p 和 Ti 3d 电子态共同组成,导带则主要由 Ti 3d 电子态组成;La 掺杂  $\text{TiO}_2$  后,La 5d 电子态的引入使得 Ti 3d 与 La 5d 电子态之间发生相互作用,致使导带向低能端运动,带隙减小;Ce 掺杂  $\text{TiO}_2$  后,杂质体系中的导带格局发生了变化,其主要由 Ti 3d 电子态与 Ce 4f 电子态混合占据,导带区域 Ce 4f 电子态的能量比 Ti 3d 电子态的能量低,二者的协同作用使得杂质体系导带位置整体下降,带隙减小;La-Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$  后,由于 La 5d 电子态与 Ce 4f 电子态间的强相互作用,导带中 Ce 4f 电子态密度比 Ti 3d 电子态密度低,且杂质体系导带能量的整体减小比 La、Ce 单掺杂时更明显,带隙最小。这表明掺杂后带隙减小的主要原因是杂质体系中引入了 Ce 4f 电子态和 La 5d 电子态,这些电子态与 Ti 3d 电子态间的强相互作用使得杂质体



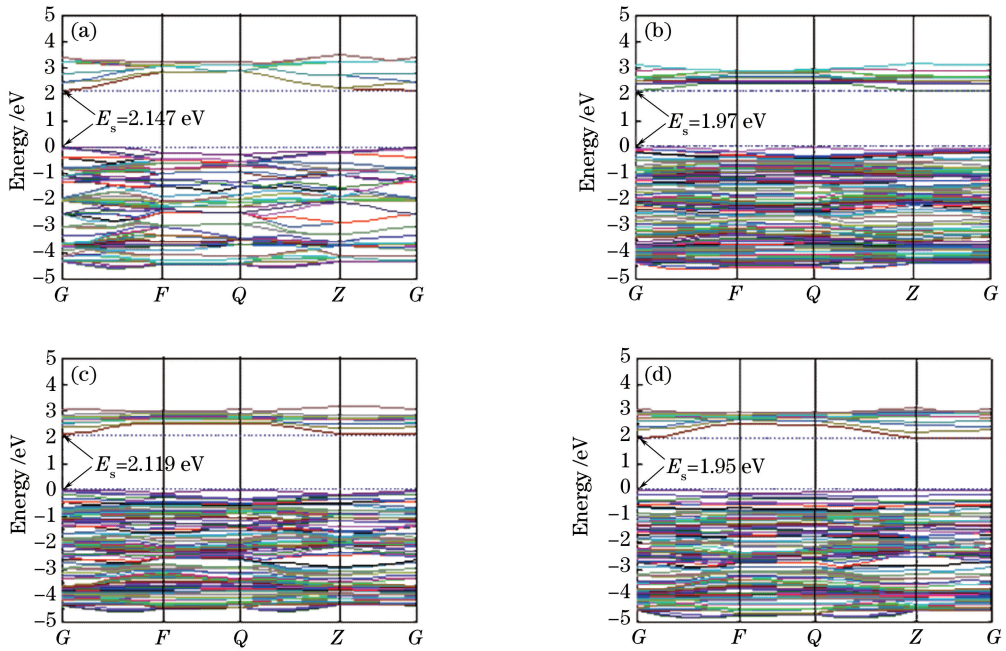


图3 能带结构。(a)未掺杂  $\text{TiO}_2$ ; (b) La 掺杂  $\text{TiO}_2$ ; (c) Ce 掺杂  $\text{TiO}_2$ ; (d) La-Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$

Fig. 3 Band structure. (a) Undoped  $\text{TiO}_2$ ; (b) La doped  $\text{TiO}_2$ ; (c) Ce doped  $\text{TiO}_2$ ; (d) La-Ce co-doped  $\text{TiO}_2$

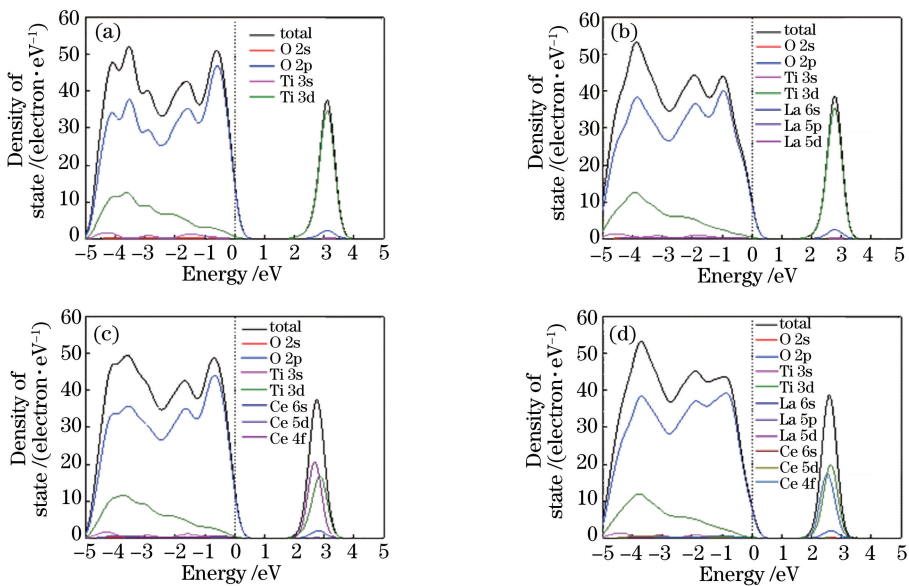


图4 态密度。(a)未掺杂  $\text{TiO}_2$ ; (b) La 掺杂  $\text{TiO}_2$ ; (c) Ce 掺杂  $\text{TiO}_2$ ; (d) La/Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$

Fig. 4 Density of states. (a) Undoped  $\text{TiO}_2$ ; (b) La doped  $\text{TiO}_2$ ; (c) Ce doped  $\text{TiO}_2$ ; (d) La-Ce co-doped  $\text{TiO}_2$

系导带能量减小,带隙减小,这有利于价带电子跃迁到导带,从而提高了  $\text{TiO}_2$  的载流子浓度及光催化性能。

### 3.5 光学性质

图5所示为掺杂前后  $\text{TiO}_2$  的光吸收谱。由图5可知,掺杂后  $\text{TiO}_2$  的吸收谱发生了红移,其中 La-Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$  吸收谱的红移最明显,与实验结果相符<sup>[18]</sup>。与未掺杂的  $\text{TiO}_2$  吸收峰比较,Ce 单掺

杂  $\text{TiO}_2$  吸收峰的位置几乎没有发生变化,这主要是由于 Ce 4f 电子态对带隙的影响很小,带隙变化很小,因此 Ce 单掺杂  $\text{TiO}_2$  光谱吸收峰的位置与未掺杂  $\text{TiO}_2$  无明显差异。La 单掺杂  $\text{TiO}_2$  时,由于 La 5d 电子态与 Ti 3d 电子态间的相互作用,导带下移,带隙减小,这有利于电子跃迁,吸收谱发生了红移。La-Ce 共掺杂  $\text{TiO}_2$  后,由于杂质体系中的 La 5d 与 Ce 4f 电子态间的协同作用,导带下降最明显,



带隙最小,这更有利于电子跃迁。由表 1 可知,杂质体系八面体中正、负电荷中心不再重合,从而产生有利于电子-空穴分离的内部偶极矩,载流子的复合速率减小,因此 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的吸收谱红移最明显。表明 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 比 La、Ce 单掺杂 TiO<sub>2</sub> 的光谱响应范围更宽,光催化性能更优异。

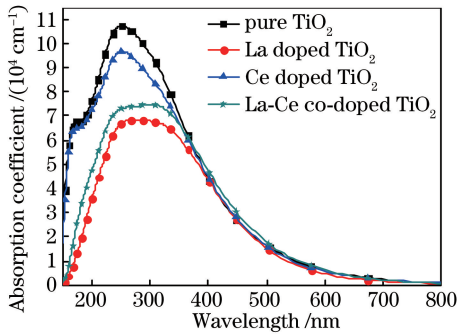


图 5 TiO<sub>2</sub> 吸收谱

Fig. 5 Absorption spectrum of TiO<sub>2</sub>

## 4 结 论

构建了 La 单掺杂 TiO<sub>2</sub>、Ce 单掺杂 TiO<sub>2</sub> 以及 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 杂质体系,并计算研究了它们的电子结构、差分电荷密度、态密度及光学性质,得到以下结论。

1) 掺杂后杂质体系的形成能均大于零,其中 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的形成能最大,实验制备过程中需要更高的能量才能使 La、Ce 离子掺入到 TiO<sub>2</sub> 晶格中。

2) 掺杂后原子的键长和电荷量的变化致使杂质体系八面体中正、负电荷中心不再重合,产生了有利于电子-空穴分离的内部偶极矩,载流子的复合速率减小。

3) 掺杂过程引入了 La 5d 与 Ce 4f 电子态,改变了能带结构,带隙变小,体系的吸收谱发生了不同程度的红移,其中 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 能带结构中的导带下移最明显,带隙最小,吸收光谱红移亦最明显。证明了 La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 比 La、Ce 单掺杂 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能更优异。

## 参 考 文 献

[1] Fang J W, Fan H Q, Zhu Z Y, *et al.* "Dyed" graphitic carbon nitride with greatly extended visible-light-responsive range for hydrogen evolution[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 339: 93-101.

[2] Liu G C, Fan H Q, Xu J, *et al.* Colossal permittivity and impedance analysis of niobium and

aluminum co-doped TiO<sub>2</sub> ceramics[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(54): 48708-48714.

- [3] Song N, Fan H Q, Tian H L. Reduced graphene oxide/ZnO nanohybrids: Metallic Zn powder induced one-step synthesis for enhanced photocurrent and photocatalytic response[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 580-587.
- [4] Chen X B, Burda C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(15): 5018-5019.
- [5] In S, Orlov A, Berg R, *et al.* Effective visible light-activated B-doped and B, N-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(45): 13790-13791.
- [6] Luu C L, Nguyen Q T, Ho S T. Synthesis and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by the sol-gel method[J]. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 1(1): 015008.
- [7] You M, Kim T G, Sung Y-M. Synthesis of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanorods with various aspect ratios and dopant concentrations[J]. *Crystal Growth Design*, 2010, 10(2): 983-987.
- [8] Park M S, Kwon S K, Min B I. Electronic structures of doped anatase TiO<sub>2</sub>:Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M=Co, Mn, Fe, Ni) [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(16): 161201.
- [9] Ao T G, Hou Q Y, Ying C. Effects of high La doping anatase TiO<sub>2</sub> on electronic structure and absorption spectrum from first principles[J]. *Titanium*, 2011, 1(29): 13-18.
- 敖特根, 侯清玉, 迎春. La 高掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构和吸收光谱影响的第一性原理研究[J]. *钛工业进展*, 2012, 1(29): 13-18.
- [10] Kang J L, Yao L F, Yang S L, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Ce-doped TiO<sub>2</sub> composite nanometer[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, 4(42): 671-676.
- 康俊龙, 姚兰芳, 杨松林, 等. Ce 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的制备及光催化活性[J]. *人工晶体学报*, 2013, 4(42): 671-676.
- [11] Wei Z G, Pan Z C, Xu G, *et al.* First-principles study of Gd-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2011, 2(29): 217-220.
- 魏志刚, 潘湛昌, 徐阁, 等. Gd 掺杂锐钛矿的第一性原理研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2011, 2(29): 217-220.

- [12] Zheng S K, Wu G H, Liu L, *et al.* Effects of La/S co-doping on the electronic structures of anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica*, 2013, 3(43): 263-269.  
郑树凯, 吴国浩, 刘磊, 等. La/S 共掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构的影响 [J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2013, 3(43): 263-269.
- [13] Zeng F J, Tan Y Q, Liang D M, *et al.* First-principle study on Ce/S co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(6): 061601.  
曾凡菊, 谭永前, 梁冬梅, 等. Ce/S 共掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的第一性原理研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(6): 061601.
- [14] Li C, Hou Q Y, Zhang Z D, *et al.* First-principles study on the electronic structures and absorption spectra of Sm-N co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(16): 167103.  
李聪, 侯清玉, 张振铎, 等. Sm-N 共掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的电子结构和吸收光谱影响的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2012, 61(16): 167103.
- [15] Nasira M, Bagwasia S, Jiao Y C, *et al.* Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO<sub>2</sub> prepared through hydrothermal method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 388-397.
- [16] Zeng F J, Tan Y Q, Yu Y S, *et al.* Electronic structure and optical property of Ag-Ce co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(7): 071601.  
曾凡菊, 谭永前, 余幼胜, 等. Ag-Ce 共掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的电子结构与光学性质 [J]. *激光与光电子学研究进展*, 2017, 54(7): 071601.
- [17] Chen Q F, Jiang D, Shi W M, *et al.* Visible-light-activated Ce-Si co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(18): 7918-7924.
- [18] Li G H, Wang A F, Zhang L Y, *et al.* Preparation of La-Ce codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic performance under energy saving light [J]. *Chinese Ceramics*, 2015, 51(2): 54-60.  
李桂花, 王安峰, 张利英, 等. La-Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉体的制备及节能灯光催化性能研究 [J]. *中国陶瓷*, 2015, 51(2): 54-60.
- [19] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, *et al.* Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(11): 7459-7465.
- [20] Zhang S L, Chen H H, Li H L, *et al.* Current state and prospect of ambient phosphating technique [J]. *Materials Protection*, 2006, 39(7): 42-47.  
张圣麟, 陈华辉, 李红玲, 等. 常温磷化处理技术的研究现状及展望 [J]. *材料保护*, 2006, 39(7): 42-47.