

# Fe<sup>3+</sup>和Ce<sup>3+</sup>共掺杂TiO<sub>2</sub>的光谱电化学行为

余润兰<sup>1</sup>, 许金生<sup>2</sup>, 匡云飞<sup>2</sup>

- (1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083;  
(2. 衡阳师范学院 化学与材料科学系, 湖南 衡阳, 421008)

**摘要:** 为开发可降解饮用水中三氯甲烷的光催化剂, 采用凝胶法制备了一系列Fe<sup>3+</sup>和Ce<sup>3+</sup>共掺杂的纳米TiO<sub>2</sub>。用XRD, UV和电化学方法研究了不同Fe<sup>3+</sup>和Ce<sup>3+</sup>配比掺杂TiO<sub>2</sub>的光谱电化学行为。研究表明: Fe<sup>3+</sup>和Ce<sup>3+</sup>掺杂摩尔分数均小于2.0%时, TiO<sub>2</sub>总是锐钛矿相, x(Fe<sup>3+</sup>)为7.0%时出现少量的Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>相, x(Ce<sup>3+</sup>)为7.0%时出现少量TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>相; 固定掺杂x(Ce<sup>3+</sup>)为2.0%时, 最佳掺杂x(Fe<sup>3+</sup>)为2.0%, 此时, TiO<sub>2</sub>紫外吸收、吸收限红移以及注入电荷密度Q<sub>c</sub>与脱出电荷密度Q<sub>a</sub>之比都最大; 固定掺杂x(Fe<sup>3+</sup>)为2.0%时, TiO<sub>2</sub>的紫外吸收、吸收限红移以及电荷密度Q<sub>c</sub>与脱出电荷密度Q<sub>a</sub>之比总是随着掺杂的x(Ce<sup>3+</sup>)的增大而增大。

**关键词:** 稀土; 过渡金属离子; 共掺杂; 纳米二氧化钛; 光谱电化学

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)06-1185-05

## Spectrum-electrochemical behaviors of Fe<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> co-doped TiO<sub>2</sub>

YU Run-lan<sup>1</sup>, XU Jin-sheng<sup>2</sup>, KUANG Yun-fei<sup>2</sup>

- (1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;  
2. Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China)

**Abstract:** A series of nano-TiO<sub>2</sub> co-doped Fe<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> were prepared by sol-gel method to develop a photocatalyst which can effectively resolve haloforms in drinking water. The changes of their spectrum-electrochemical performances with co-doped proportions of Fe<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> were studied using XRD, UV and electrochemical method. The results indicate that TiO<sub>2</sub> is always in anatase phase when the mole fractions of co-doped Fe<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> are both less than 2.0%, a little of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> occur at x(Fe<sup>3+</sup>) of 7.0% and x(Ce<sup>3+</sup>) of 7.0%, respectively. The optimum values of UV absorbance, the threshold of IR absorbance, the charging density of injection and release of co-doped TiO<sub>2</sub> all occur at x(Fe<sup>3+</sup>) of 2.0% when the mole fraction of Ce<sup>3+</sup> is at constant 2.0%. These values increase gradually with the increase of mole fraction of doped Ce<sup>3+</sup> when the mole fraction of Fe<sup>3+</sup> is at constant 2.0%.

**Key words:** rare earth; transition metal ions; co-doping; nanosized titania; spectrum electrochemistry

氯化消毒工艺简单、经济实用、杀菌效果好, 是一般水厂净化水质的主要手段。但是饮用水氯化后会产生以三氯甲烷为主的有机氯化物<sup>[1]</sup>, 大多具有致癌性, 故饮用水的氯化对人体健康的影响越来越被人们所关注<sup>[2]</sup>。TiO<sub>2</sub>光催化氧化法可将有机物直接氧化分解成无毒的二氧化碳, 利用掺杂TiO<sub>2</sub>光催化氧化降解

引用水中的有害有机物受到人们的广泛重视。

金属离子掺杂, 非金属氮、碳、硫、硼等掺杂, 半导体复合或用光敏染料敏化, 可以扩展TiO<sub>2</sub>的光响应范围, 减少光生空穴和电子复合, 提高太阳光的吸收效率, 改善光催化性能<sup>[3-5]</sup>。在单一金属离子掺杂的报道中, 以Fe<sup>3+</sup>或稀土离子的掺杂效果比较好<sup>[6]</sup>, 并

收稿日期: 2008-01-25; 修回日期: 2008-04-11

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(05JJ30015)

通信作者: 余润兰(1965-), 男, 湖南冷水江人, 博士, 教授, 从事生物冶金和生物电化学研究; 电话: 0731-8836943; E-mail: YRL715@sina.com

向器件研制方向发展<sup>[7-10]</sup>。 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Si}^{4+}$ 双元素掺杂<sup>[11]</sup>、双金属离子掺杂<sup>[12]</sup>，可进一步改善催化剂性能。 $\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}$ 间容易发生氧化还原价态改变，在体相和表面积累可变的氧空位， $\text{CeO}_2$ 也被广泛用作催化剂的结构助剂和电子助剂，以提高催化剂的催化活性、选择性和热稳定性<sup>[13-14]</sup>。

为开发可降解引用水中三氯甲烷的  $\text{TiO}_2$  光催化剂，本文作者采用  $\text{Fe}^{3+}$ 和稀土离子  $\text{Ce}^{3+}$ 对  $\text{TiO}_2$  进行双金属离子同时掺杂，制备一系列  $\text{TiO}_2$  纳米材料，研究不同  $\text{Fe}^{3+}$ 和  $\text{Ce}^{3+}$ 配比掺杂的纳米二氧化钛的光谱电化学行为。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}$ 双金属离子共掺杂的纳米二氧化钛的合成

称取计算量的  $\text{CeO}_2$ ，加入过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和少量稀硝酸，使  $\text{CeO}_2$  还原为  $\text{Ce}^{3+}$ ，蒸干后加入适量异丙醇使其完全溶解；称取一定量  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，用一定量的异丙醇溶解，二者混合成溶液。首先固定  $\text{Ce}^{3+}$  的摩尔分数为 2.0%，依次按 0.54%，1.1%，2.0%和 7.0% 改变  $\text{Fe}^{3+}$  的摩尔分数，分别编号为 1 号、2 号、3 号和 4 号；然后，固定  $\text{Fe}^{3+}$  的摩尔分数为 2.0%，依次按 0.5%，1.0%，2.0%和 7.0% 改变  $\text{Ce}^{3+}$  的摩尔分数，分别编号为 5 号、6 号、3 号和 7 号。向上述混合溶液中分别加

入一定量的聚乙二醇作分散剂，在不断搅拌下加入钛酸丁酯至完全均匀透明<sup>[15-16]</sup>。上述样品置于 60 °C 烘箱中得透明固体凝胶，在 105 °C 加热 24 h 后得透明干凝胶，再用高温控温炉在 650 °C 煅烧 1 h 后得到掺杂双金属离子的二氧化钛纳米材料样品。

### 1.2 光谱电化学测定

采用 Rigaku Dmax/2550VB+ 18kW 转靶 X 射线粉末衍射仪测定物相和组成，通过对  $K_{a1}$  和  $K_{a2}$  剥离，Scherrer 方法校正，测晶粒，以(101)和(200)面计算锐钛矿(anatase)的晶格参数。

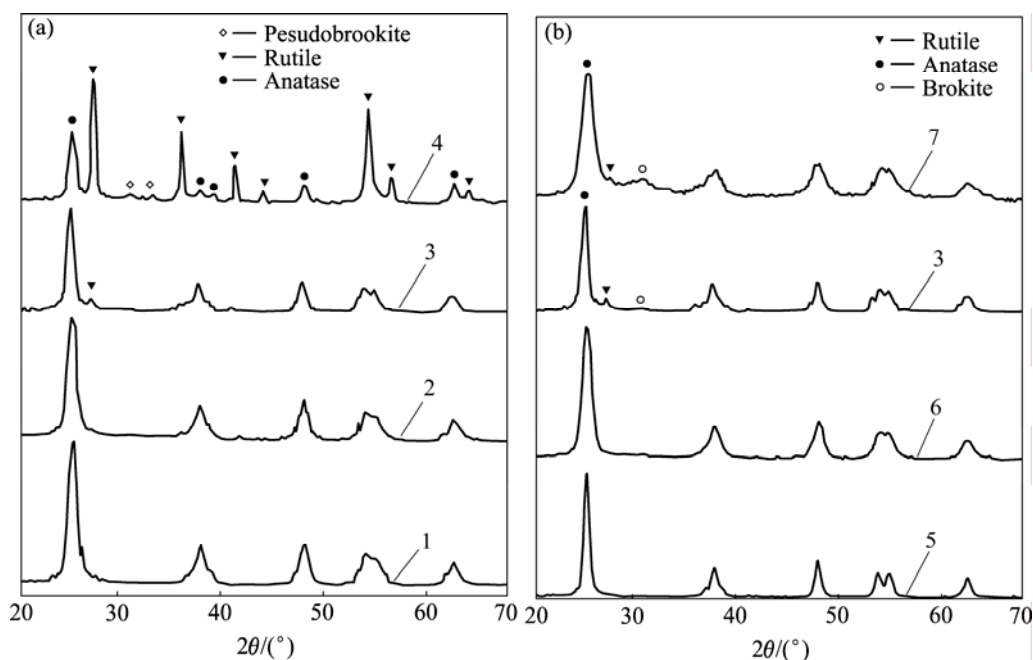
$\text{Fe}^{3+}$ 和  $\text{Ce}^{3+}$ 双金属离子共掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  与石墨粉的质量比为 3:7，加相同量的热液石蜡，搅拌均匀，在相同压力下装入内径为 1 mm 的毛细管内，制成毛细管糊碳电极，饱和甘汞电极作参比电极，在 0.5 mol/L 硫酸介质中测循环伏安曲线。

将 0.10 g  $\text{Fe}^{3+}$ 和  $\text{Ce}^{3+}$ 双金属离子共掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  放入 100 mL 蒸馏水中，超声分散 10 min，采用岛津 UV-2501 型紫外可见分光光度计测定紫外光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 共掺杂纳米 $\text{TiO}_2$ 的光谱行为

不同  $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Ce}^{3+}$ 摩尔比掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  的 XRD 谱如图 1 所示。从图 1 可知， $\text{TiO}_2$  的粒径为 8~15 nm。固定  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂摩尔分数为 2.0% 时，低浓度



1—1 号样品；2—2 号样品；3—3 号样品；4—4 号样品；5—5 号样品；6—6 号样品；7—7 号样品  
(a) 固定  $\text{Ce}^{3+}$  的摩尔分数为 2.0%，改变  $\text{Fe}^{3+}$  的摩尔分数；(b) 固定  $\text{Fe}^{3+}$  的摩尔分数为 2.0%，改变  $\text{Ce}^{3+}$  的摩尔分数

图 1 不同  $\text{Fe}^{3+}$ 和  $\text{Ce}^{3+}$ 配比掺杂的纳米二氧化钛的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra of nano- $\text{TiO}_2$  doped with different  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  proportions

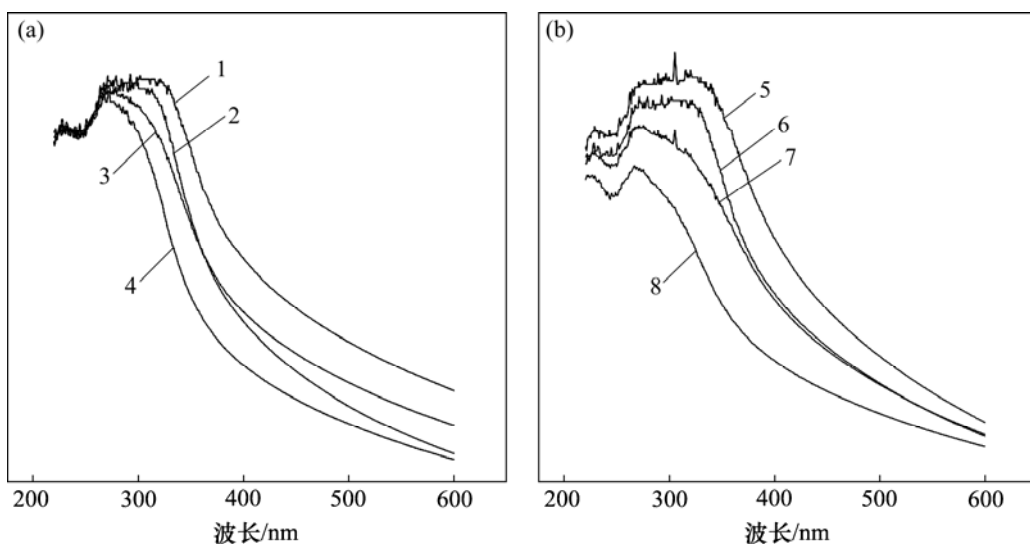
Fe<sup>3+</sup>掺杂是 anatase 相。随着掺杂的  $x(\text{Fe}^{3+})$  的增大, 1号、2号、3号和4号样品的(101), (004)和(200)特征峰的峰位发生移动, (101)面的  $2\theta$  分别为 25.36°, 25.30°, 25.24°和 25.18°, 晶胞体积分别为 0.131 9, 0.133 7, 0.135 8和 0.137 9 nm<sup>3</sup>, 并表现出  $c$  轴晶胞参数不断增大。这是由于 Ti<sup>4+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>离子的半径分别为 69.0 nm和 74.5 nm, Fe<sup>3+</sup>和 Ti<sup>4+</sup>的离子半径相近, Fe<sup>3+</sup>离子进入了 TiO<sub>2</sub>的晶格中并发生了晶格取代<sup>[16]</sup>。铁离子浓度进一步增加达到一定的限度, 即 Fe<sup>3+</sup>的摩尔分数大于 2.0%后, 开始导致晶格稍稍变化, 出现少量 rutile 相,  $x(\text{Fe}^{3+})=7.0\%$ 时才出现少量的 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>相 (pseudobrookite)<sup>[16]</sup>。Ce<sup>3+</sup>的存在明显增加了进入晶格的 Fe<sup>3+</sup>的量。

固定 Fe<sup>3+</sup>离子的摩尔分数为 2.0%时, 低浓度 Ce<sup>3+</sup>掺杂是 anatase 相,  $x(\text{Ce}^{3+})\geq 2.0\%$ 时出现少量 rutile 相,  $x(\text{Ce}^{3+})=7.0\%$ 时出现 TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(brookite)相<sup>[16]</sup>, 皆未见 CeO<sub>2</sub>峰。5号、6号、3号、7号样品的晶胞体积分别为 0.139 4, 0.135 4, 0.135 8和 0.138 6 nm<sup>3</sup>。少量 Ce<sup>3+</sup>离子能在 TiO<sub>2</sub>的晶格中填隙<sup>[15]</sup>, 随着 Ce<sup>3+</sup>离子掺杂浓度增大, 由于 Fe<sup>3+</sup>存在的协同效应, 使得 Ce<sup>3+</sup>也能出现 TiO<sub>2</sub>的晶格部分取代, 同时 Ti<sup>4+</sup>离子进入 CeO<sub>2</sub>晶格形成了 TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(brookite)固熔体<sup>[17]</sup>, 抑制了 TiO<sub>2</sub>的晶核的生长。

当固定 Ce<sup>3+</sup>的摩尔分数  $x(\text{Ce}^{3+})$ 为 2.0%时, 从1号样品到3号样品, 随着掺杂的 Fe<sup>3+</sup>的摩尔分数增大(见图 2(a)), 紫外吸收依次增高且增宽, 吸收限红移增大。 $x(\text{Fe}^{3+})$ 为 2.0%时, 出现最大红移、紫外吸收区吸

收最高且最宽(3号样品)。这是因为 Fe<sup>3+</sup>掺杂到 TiO<sub>2</sub>晶格中替代 Ti<sup>4+</sup>, 形成受主杂质能级, 有利于价带电子的跃迁, 从而使吸收增加, 吸收限普遍红移; 当  $x(\text{Fe}^{3+})$ 为 7.0%时, 4号样品的紫外吸收区吸收峰高和峰宽都比3号样品略有减少, 但吸收限红移降低较快。这可能与 Fe<sup>3+</sup>掺入量达到一定浓度后, Fe<sup>3+</sup>和 Ti<sub>2</sub>O部分形成 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>相有关。1号、2号、3号和4号样品在 400 nm 波长处的相对于最大吸收的百分比依次为 43.8%, 54.1%, 64.4%和 52.7%, 即使光响应波长最弱的1号样品在 600 nm 仍有 25.8%的响应。

当固定 Fe<sup>3+</sup>的摩尔分数为 2.0%时, 5号、6号、3号和7号样品随着掺杂的  $x(\text{Ce}^{3+})$ 的增大(见图 2(b)), 紫外吸收依次增高且增宽十分明显, 吸收限红移也增大, 这与掺杂高浓度 Fe<sup>3+</sup>的4号样品不一样。因此, 在 Fe<sup>3+</sup>和 Ce<sup>3+</sup>同时掺杂情况下, 高浓度 Ce<sup>3+</sup>掺杂与高浓度 Fe<sup>3+</sup>的掺杂机制是不同的, 这可能与 Ce<sup>3+</sup>离子半径较大, 高浓度 Ce<sup>3+</sup>在烧结时在 TiO<sub>2</sub>表面因 Ti<sup>4+</sup>进入 CeO<sub>2</sub>形成 TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>并形成包覆团簇有关<sup>[14]</sup>。Ce原子与 O原子的作用力远大于 Ti原子与 O原子的作用力, 即 Ce—O的共价作用远大于 Ti—O的共价作用, 同时, Ce的 4f电子的局域性与 Ti的 3d电子的局域性不同, Ce的 4f轨道有很强的局域性, 杂化后的轨道仍将具有很强的方向和局域性, 因而, O原子与 Ce原子进行键合的方向和程度受到限制<sup>[17]</sup>。同时, 高浓度 Ce<sup>3+</sup>掺杂可能存在 Ce<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>良好的电子转移链<sup>[16-17]</sup>, 因而, Fe, Ce和 Ti三者的协同作用, 提高了其吸收能力。



1—3号样品; 2—4号样品; 3—2号样品; 4—1号样品; 5—7号样品; 6—3号样品; 7—6号样品; 8—5号样品  
(a) 固定 Ce<sup>3+</sup>的摩尔分数为 2.0%, 改变 Fe<sup>3+</sup>的摩尔分数; (b) 固定 Fe<sup>3+</sup>的摩尔分数为 2.0%, 改变 Ce<sup>3+</sup>的摩尔分数

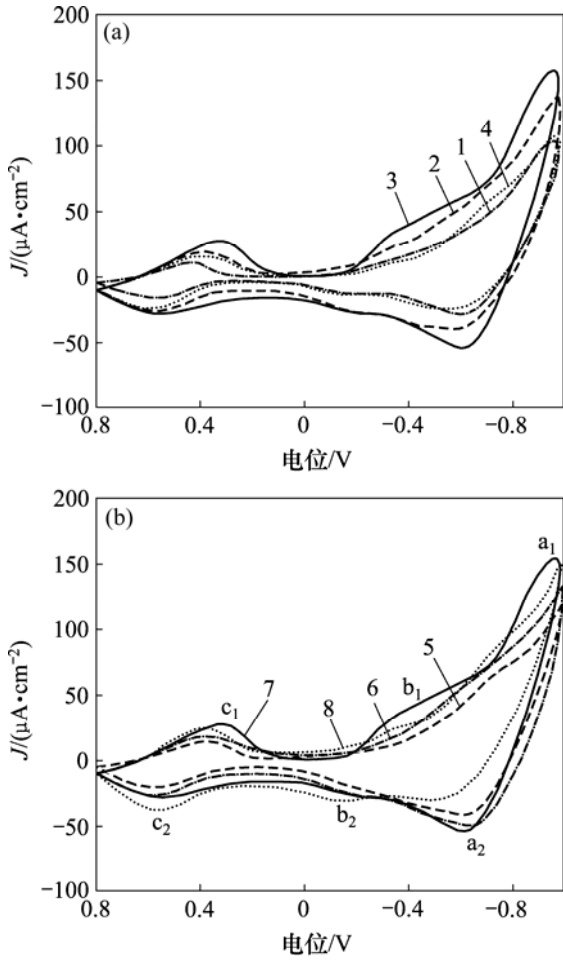
图 2 不同 Fe<sup>3+</sup>和 Ce<sup>3+</sup>配比掺杂的纳米二氧化钛的紫外光谱

Fig.2 UV spectra of nano-TiO<sub>2</sub> doped with different Fe<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> proportions

比较以 1 号和 5 号样品发现, 5 号样品比 1 号样品的紫外吸收弱, 而红外吸收强。这可能是少量 Ce 掺杂使晶格填隙, Ce 原子与 O 原子强的亲合性, 反而影响了 Fe<sup>3+</sup>受主杂质能级, 不利于价带电子的跃迁。

2.2 Ce<sup>3+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub>的电化学行为

图 3 所示为 TiO<sub>2</sub>-毛细管石墨电极在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中扫速为 0.05 V/s 的循环伏安曲线。由图 3 可见, 从 0.8 V 扫描到-1.0 V 时出现了 3 对氧化还原峰。

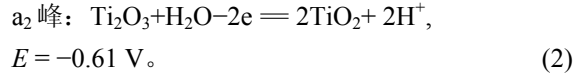
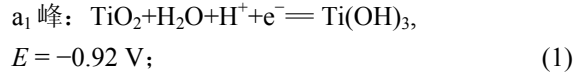


1—3 号样品; 2—4 号样品; 3—2 号样品; 4—1 号样品;  
5—7 号样品; 6—3 号样品; 7—6 号样品; 8—5 号样品  
(a) 固定 Ce<sup>3+</sup>的摩尔分数为 2.0%, 改变 Fe<sup>3+</sup>的摩尔分数;  
(b) 固定 Fe<sup>3+</sup>的摩尔分数为 2.0%, 改变 Ce<sup>3+</sup>的摩尔分数

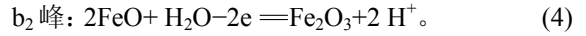
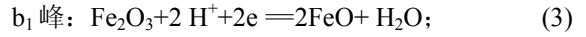
图 3 不同 Fe<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>配比掺杂 TiO<sub>2</sub>的循环伏安曲线

Fig.3 CV curves of nano-TiO<sub>2</sub> doped with different Fe<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> proportions

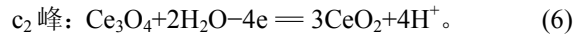
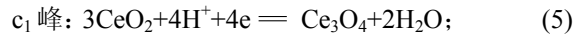
第 1 对反应峰为 TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-Ti(OH)<sub>3</sub> 的准可逆电极过程与胡敏<sup>[18]</sup>报道的基本一致:



第 2 对反应峰为铁的氧化还原过程<sup>[18]</sup>。原来存在于 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Fe<sup>3+</sup>部分电化学还原生成 Fe<sup>2+</sup>, 而电化学反应生成 Fe<sup>2+</sup>立即又与 TiO<sub>2</sub> 反应生成 Fe<sup>3+</sup>, 该过程为 EC 过程。其化学过程如下:



第 3 对反应峰为 CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 准可逆过程<sup>[9]</sup>。



从图 3(a)可以看出, 固定 Ce<sup>3+</sup> 掺杂的摩尔分数为 2.0% 时, 注入电荷密度(Q<sub>c</sub>)与脱出电荷密度(Q<sub>a</sub>)之比是随着 Fe<sup>3+</sup> 掺杂的摩尔分数增加逐渐增加的(1 号样品至 3 号样品), 然后, 到 4 号样品又降低, 仅比 1 号样品的大。从图 3(b)可以看出, 固定 Fe<sup>3+</sup> 掺杂的摩尔分数为 2.0% 时, 注入电荷密度(Q<sub>c</sub>)与脱出电荷密度(Q<sub>a</sub>)之比也是随着 Ce<sup>3+</sup> 掺杂的摩尔分数从 5 号、6 号至 3 号样品逐渐增加, 但 7 号样品表现出复杂性: 它的 b<sub>2</sub> 和 c<sub>2</sub> 峰的注入(Q<sub>c</sub>)电荷密度反而比 3 号样品的大, 而它的 b<sub>2</sub> 和 c<sub>2</sub> 峰的脱出(Q<sub>a</sub>)电荷密度却比 3 号样品的小。这说明, 高浓度 Ce 掺杂尽管会形成形成 Ce<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 但 TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 包覆团簇更容易电化学还原。

3 结 论

a. 掺杂 Ce<sup>3+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>的摩尔分数都小于 2.0% 时, 纳米 TiO<sub>2</sub> 是锐钛矿相; 掺杂 Ce<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>的摩尔分数都为 2.0% 时, 纳米 TiO<sub>2</sub> 出现少量金红石相。x(Fe<sup>3+</sup>) 为 7.0% 时出现少量的 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相; x(Ce<sup>3+</sup>) 为 7.0% 时出现少量的 TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 相。

b. 固定掺杂 x(Ce<sup>3+</sup>) 为 2.0% 时, 最佳掺杂 x(Fe<sup>3+</sup>) 为 2.0%, 此时, TiO<sub>2</sub> 紫外吸收、吸收限红移以及注入电荷密度(Q<sub>c</sub>)与脱出电荷密度(Q<sub>a</sub>)之比都最大。

c. 固定掺杂 x(Fe<sup>3+</sup>) 为 2.0% 时, TiO<sub>2</sub> 的紫外吸收、吸收限红移以及注入电荷密度(Q<sub>c</sub>)与脱出电荷密度(Q<sub>a</sub>)之比总是随着掺杂的 x(Ce<sup>3+</sup>) 的增大而增大。

参考文献:

[1] Kim H C, Yu M J. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water[J]. Journal of Hazardous Materials,

- 2007, 143(1/2): 486–493.
- [2] Black B D, Harrington G W, Singer P C. Reducing cancer risks by improving organic carbon removal[J]. JAWWA, 1996, 88(6): 40–43.
- [3] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correction between photo reactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 13669–13679.
- [4] Wong M S, Chou H P, Yang T S. Reactively sputtered N-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst[J]. Thin Solid Films, 2006, 494(1/2): 244–249.
- [5] 张华星, 张玉红, 徐永熙, 等. 铽(III)掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料相转移和光催化性质研究[J]. 化学学报, 2003, 61(11): 1813–1818.  
ZHANG Hua-xing, ZHANG Yu-hong, XU Yong-xi, et al. Phase transition and photocatalytic properties of terbium doped nanosized titanium dioxide[J]. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(11): 1813–1818.
- [6] 赵德明, 金宁人. 过渡金属 Fe<sup>3+</sup>离子掺杂改性 TiO<sub>2</sub>的光催化性能研究进展[J]. 浙江工业大学学报, 2005, 33(2): 165–168.  
ZHAO De-ming, JIN Ning-ren. Photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> modified by doped transition metal Fe<sup>3+</sup> ion[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2005, 33(2): 165–168.
- [7] Chang C C, Lin C K, Chan C C, et al. Photocatalytic properties of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> thin film with Ag additions[J]. Thin Solid Films, 2006, 494(1/2): 274–278.
- [8] Yu J G, Yu H G, Ao C H, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO<sub>2</sub> thin films[J]. Thin Solid Films, 2006, 496(2): 273–280.
- [9] Wu X H, Wei Q, Jiang Z H. Influence of Fe<sup>3+</sup> ions on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films prepared by micro-plasma oxidation method[J]. Thin Solid Films, 2006, 496(2): 288–292.
- [10] 肖美群, 杨建纯, 沈嘉年, 等. 添加 Fe<sup>3+</sup>对二氧化钛薄膜吸收光谱及光催化活性的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 48–52.  
XIAO Mei-qun, YANG Jian-chun, SHEN Jia-nian, et al. Effect of Fe<sup>3+</sup> doped of titanium dioxide film on absorption spectra and photo catalysis[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2005, 23(1): 48–52.
- [11] 张玉红, 徐永熙, 王彦广. Fe<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料相变和热稳定性研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(10): 1099–1103.  
ZHANG Yu-hong, XU Yong-xi, WANG Yan-guang. Effect of Fe<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> dopants on the phase transformation and thermal stability of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(10): 1099–1103.
- [12] 关鲁雄, 李家元, 王婷, 等. 掺杂铜和钒的纳米二氧化钛的光催化性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(4): 731–736.  
GUAN Lu-xiong, LI Jia-yuan, WANG Ting, et al. Photocatalytic performance of nano-TiO<sub>2</sub> doped by Cu and V[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2006, 37(4): 731–736.
- [13] 何文, 张旭东, 许静, 等. CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合体系的有序介孔结构表征[J]. 复合材料学报, 2005, 22(3): 75–79.  
HE Wen, ZHANG Xu-dong, XU Jing, et al. Characterization of the ordered mesoporous structure of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3): 75–79.
- [14] 朱华青, 秦张峰, 王建国. CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 混合氧化物及 Pd/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的氧化还原性能[J]. 催化学报, 2005, 26(5): 377–382.  
ZHU Hua-qing, QIN Zhang-feng, WANG Jian-guo. Redox property of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxide and Pd/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(5): 377–382.
- [15] Yoon K H, Noh J S, Kwon C H, et al. Photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel process[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 95(1): 79–83.
- [16] Sijakovic-vujicic N, Gotic M, Music S, et al. Synthesis and microstructural properties of Fe-TiO<sub>2</sub> nanocrystalline particles obtained by a modified sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004, 30(1): 5–19.
- [17] Reddy B M, Khan A. Nanosized CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides: Influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2005, 9(3): 155–160.
- [18] 胡敏, 苏桂琴, 汪琪, 等. TiO<sub>2</sub>-Fe<sup>3+</sup>/Ti 复合电极的制备及电化学特性研究[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2006, 31(1): 20–23.  
HU Min, SU Gui-qin, WANG Qi, et al. The preparation and electrochemical character of TiO<sub>2</sub>-Fe<sup>3+</sup>/Ti electrode[J]. Journal of Guangxi University: Natural Science, 2006, 31(1): 20–23.