



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116371415 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 04

(21) 申请号 202310399239.X

C02F 101/38 (2006.01)

(22) 申请日 2023.04.14

C02F 101/34 (2006.01)

(71) 申请人 哈尔滨工程大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区南
通大街145号

(72) 发明人 杨飘萍 于程昊 冯莉莉 曲兆阳
丁鹤 盖世丽 贺飞 杨丹

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

专利代理师 李红媛

(51) Int. Cl.

B01J 23/843 (2006.01)

C02F 1/72 (2023.01)

C02F 1/36 (2023.01)

A61P 35/00 (2006.01)

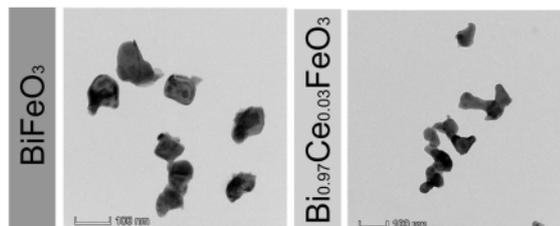
权利要求书1页 说明书6页 附图11页

(54) 发明名称

一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制
备方法

(57) 摘要

一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制
备方法,它涉及一种提高铁酸铋催化性能材料的
制备方法。本发明要解决现有铁酸铋电子和空穴
复合率高,催化性能较差的问题。制备方法:一、
将硝酸铋、硝酸铁和硝酸铈加入到乙二醇中;二、
滴加硝酸;三、制备凝胶;四、离心、洗涤并干燥;
五、煅烧。本发明用于铈掺杂提高铁酸铋催化性
能材料的制备。



1. 一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于它是按以下步骤进行的:

- 一、将硝酸铋、硝酸铁和硝酸铈加入到乙二醇中,并超声处理,得到混合溶液;
- 二、将硝酸逐滴加入到混合溶液中,超声处理后,得到酸性混合溶液;
- 三、在 N_2 保护及温度为 $65^{\circ}C \sim 75^{\circ}C$ 的条件下,将酸性混合溶液保持 $1.5h \sim 2.5h$,然后在 N_2 保护及温度为 $110^{\circ}C \sim 130^{\circ}C$ 的条件下,保持 $5h \sim 7h$,得到凝胶;
- 四、将凝胶离心、洗涤并干燥,得到固体粉末;
- 五、在温度为 $380^{\circ}C \sim 420^{\circ}C$ 的条件下,将固体粉末煅烧 $20min \sim 40min$,取出研磨,再在温度为 $480^{\circ}C \sim 520^{\circ}C$ 的条件下,二次煅烧 $1h \sim 2h$,即完成铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法。

2. 根据权利要求1所述的一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于步骤一中所述的混合溶液中硝酸铋的浓度为 $45mg/mL \sim 49mg/mL$;步骤一中所述的混合溶液中硝酸铁的浓度为 $39mg/mL \sim 42mg/mL$;步骤一中所述的混合溶液中硝酸铈的浓度为 $1mg/mL \sim 1.5mg/mL$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于步骤一及步骤二中所述的超声处理具体是按以下步骤进行:在功率为 $80W \sim 120W$ 条件下,超声 $4min \sim 8min$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于步骤二中所述的硝酸的质量百分数为 $65\% \sim 68\%$ 。

5. 根据权利要求4所述的一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于步骤二中将硝酸逐滴加入到混合溶液中,直至混合溶液的pH值为 $3 \sim 4$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于步骤四中所述的离心具体是在转速为 $4000rpm \sim 6000rpm$ 的条件下,离心 $5min \sim 8min$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于步骤四中所述的洗涤具体是分别用乙醇和水交替重复洗涤 $3次 \sim 4次$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于步骤四中所述的干燥具体是在温度为 $60^{\circ}C \sim 65^{\circ}C$ 的条件下,真空干燥 $5h \sim 6h$ 。

9. 根据权利要求1所述的一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于步骤五中将固体粉末置于马弗炉中,然后以升温速度为 $2^{\circ}C/min \sim 5^{\circ}C/min$,将温度升温至 $380^{\circ}C \sim 420^{\circ}C$,并在温度为 $380^{\circ}C \sim 420^{\circ}C$ 的条件下,将固体粉末煅烧 $20min \sim 40min$,然后取出研磨,再以升温速度为 $2^{\circ}C/min \sim 5^{\circ}C/min$,将温度升温至 $480^{\circ}C \sim 520^{\circ}C$,并在温度为 $480^{\circ}C \sim 520^{\circ}C$ 的条件下,二次煅烧 $1h \sim 2h$ 。

10. 根据权利要求9所述的一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,其特征在于步骤五中二次煅烧后,立即将产物取出并冷却至室温。

一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高铁酸铋催化性能材料的制备方法。

背景技术

[0002] 癌症作为当今世界的“第一杀手”，使得人们对肿瘤治疗的研究更加深入。近些年广受关注的新兴压电催化也在肿瘤治疗领域有了新的启发与进展，在生物医学领域，压电催化剂不仅具有超高的催化活性，而且它独特的载流子释放特性可用于引发各种氧化还原催化反应，在未来的医疗应用中具有广阔的前景。在过去的几十年里，新兴的肿瘤治疗方法得到了越来越多的研究。然而，针对于压电催化医学的报道仍然较少。

[0003] 压电催化依赖于载流子的电荷能量或分离效率，应变或应力诱导的压电势可以诱导出巨大的电场，是电荷能量转移或电子和空穴转移的有效手段。压电催化剂可以进行各种改性和改造，以增强其表面活性，抑制电荷重组率，从而通过避免任何无用的热产生来增强催化性能。压电催化效应将机械能转化为化学能或通过机械外力诱导的压电电位提高压电材料基催化剂的催化活性。掺杂是修饰现有催化剂结构的一种有效方法，使其在压电催化降解相关技术中使用颇为广泛。钙钛矿材料的性质可以通过掺杂离子来改变，以改善现有的催化剂活性。离子掺杂后，会产生更多的电子和空穴捕获位点，并且调整材料的能带结构进而促进电子-空穴对的产生和分离，最终提高材料的催化活性。

[0004] 钙钛矿结构的 BiFeO_3 一种典型的半导体多铁材料。在室温下单晶 BiFeO_3 具有扭曲菱方钙钛矿结构，属于 $R3c$ 空间群。在 BiFeO_3 晶胞中Bi原子位于八个顶点处，O原子处在六个面心中，而Fe原子占据氧八面体结构的中心位置。不同的是 Bi^{3+} 沿着 $[111]$ 方向相对Fe-O八面体发生偏移，从而导致其结构畸变为斜六方形。它具有非中心对称的结构，合适的带隙；作为经典的压电材料， BiFeO_3 在超声的激发下，电子和空穴分离，为成为压电催化剂奠定了基础。然而，高电子和空穴复合率会限制铁酸铋的催化性能。因此，解决铁酸铋高电子和空穴复合率，提高其催化性能，将在肿瘤治疗领域有巨大潜力。

发明内容

[0005] 本发明要解决现有铁酸铋电子和空穴复合率高，催化性能较差的问题，而提供一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法。

[0006] 一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法，它是按以下步骤进行的：

[0007] 一、将硝酸铋、硝酸铁和硝酸铈加入到乙二醇中，并超声处理，得到混合溶液；

[0008] 二、将硝酸逐滴加入到混合溶液中，超声处理后，得到酸性混合溶液；

[0009] 三、在 N_2 保护及温度为 $65^\circ\text{C}\sim 75^\circ\text{C}$ 的条件下，将酸性混合溶液保持 $1.5\text{h}\sim 2.5\text{h}$ ，然后在 N_2 保护及温度为 $110^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ 的条件下，保持 $5\text{h}\sim 7\text{h}$ ，得到凝胶；

[0010] 四、将凝胶离心、洗涤并干燥，得到固体粉末；

[0011] 五、在温度为 $380^\circ\text{C}\sim 420^\circ\text{C}$ 的条件下，将固体粉末煅烧 $20\text{min}\sim 40\text{min}$ ，取出研磨，再在温度为 $480^\circ\text{C}\sim 520^\circ\text{C}$ 的条件下，二次煅烧 $1\text{h}\sim 2\text{h}$ ，即完成铈掺杂提高铁酸铋催化性能

材料的制备方法。

[0012] 本发明的有益效果是：

[0013] ①本发明采用溶胶凝胶法及煅烧法，硝酸铋作为铋源，硝酸铁作为铁源，硝酸铈作为铈源，在 N_2 的条件下加热，得到的凝胶经洗涤干燥后煅烧，最终生成铈掺杂的铁酸铋，制备的铈掺杂铁酸铋块状材料形貌良好、尺寸均匀以及具有较高催化性能。在超声的激发下，铈掺杂后的铁酸铋可以产生更多的活性氧，可实现更好的应用。

[0014] ②铈掺杂不会改变铁酸铋的晶格结构，减小了晶粒的尺寸，同时缩小了带隙，加快了电荷的转移速率，延长了铁酸铋在超声激发下内部产生的电子和空穴迁移至表面后重新复合的时间，电子和空穴的利用率更高，提高了压电催化活性。

[0015] ③铈掺杂的铁酸铋压电催化性能更加，可以产生更多的活性氧物质，有更广泛的应用，在肿瘤医学方面有更好的前景。

[0016] 因此，本发明铈掺杂提高铁酸铋催化性能的制备方法简单、分布均匀、催化性能好，具有较高电子-空穴分离能力等特性。

[0017] 本发明用于一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法。

附图说明

[0018] 图1为实施例一铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备过程示意图；

[0019] 图2为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的XRD图；

[0020] 图3为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的TEM成像图；

[0021] 图4为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的元素映射图；

[0022] 图5为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的能量色散谱图；

[0023] 图6为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的傅里叶变换红外光谱图；

[0024] 图7为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的紫外可见漫反射图；

[0025] 图8为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的莫特-肖特基曲线图；

[0026] 图9为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的X-射线电子能谱图；

[0027] 图10为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的价带-X射线电子能谱图；

[0028] 图11为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 降解3,3',5,5'-四甲基联苯胺的紫外光谱图；

[0029] 图12为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 降解1,3二苯基异苯并呋喃的紫外光谱图；

[0030] 图13为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的电子自旋共振光谱图；

[0031] 图14为实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的压电响应振幅曲线和相位曲线图；

[0032] 图15为对比实验制备的 $BiFeO_3$ 和实施例一制备的 $Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO_3$ 的能带结构图。

具体实施方式

[0033] 具体实施方式一：本实施方式一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法，它是按以下步骤进行的：

[0034] 一、将硝酸铋、硝酸铁和硝酸铈加入到乙二醇中，并超声处理，得到混合溶液；

[0035] 二、将硝酸逐滴加入到混合溶液中，超声处理后，得到酸性混合溶液；

[0036] 三、在 N_2 保护及温度为 $65^{\circ}C \sim 75^{\circ}C$ 的条件下，将酸性混合溶液保持 $1.5h \sim 2.5h$ ，然后在 N_2 保护及温度为 $110^{\circ}C \sim 130^{\circ}C$ 的条件下，保持 $5h \sim 7h$ ，得到凝胶；

[0037] 四、将凝胶离心、洗涤并干燥，得到固体粉末；

[0038] 五、在温度为 $380^{\circ}C \sim 420^{\circ}C$ 的条件下，将固体粉末煅烧 $20min \sim 40min$ ，取出研磨，再在温度为 $480^{\circ}C \sim 520^{\circ}C$ 的条件下，二次煅烧 $1h \sim 2h$ ，即完成铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法。

[0039] 本实施方式以硝酸铋作为铋源，硝酸铁作为铁源，硝酸铈作为铈源，以乙二醇、硝酸作为溶剂，通过溶胶凝胶法得到前驱体后，煅烧制备出一种相比于铁酸铋催化性能提高的铈掺杂铁酸铋催化剂。

[0040] 本实施方式的有益效果是：

[0041] ①本实施方式采用溶胶凝胶法及煅烧法，硝酸铋作为铋源，硝酸铁作为铁源，硝酸铈作为铈源，在 N_2 的条件下加热，得到的凝胶经洗涤干燥后煅烧，最终生成铈掺杂的铁酸铋，制备的铈掺杂铁酸铋块状材料形貌良好、尺寸均匀以及具有较高催化性能。在超声的激发下，铈掺杂后的铁酸铋可以产生更多的活性氧，可实现更好的应用。

[0042] ②铈掺杂不会改变铁酸铋的晶格结构，减小了晶粒的尺寸，同时缩小了带隙，加快了电荷的转移速率，延长了铁酸铋在超声激发下内部产生的电子和空穴迁移至表面后重新复合的时间，电子和空穴的利用率更高，提高了压电催化活性。

[0043] ③铈掺杂的铁酸铋压电催化性能更加，可以产生更多的活性氧物质，有更广泛的应用，在肿瘤医学方面有更好的前景。

[0044] 因此，本实施方式铈掺杂提高铁酸铋催化性能的制备方法简单、分布均匀、催化性能良好，具有较高电子-空穴分离能力等特性。

[0045] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤一中所述的混合溶液中硝酸铋的浓度为 $45mg/mL \sim 49mg/mL$ ；步骤一中所述的混合溶液中硝酸铁的浓度为 $39mg/mL \sim 42mg/mL$ ；步骤一中所述的混合溶液中硝酸铈的浓度为 $1mg/mL \sim 1.5mg/mL$ 。其它与具体实施方式一相同。

[0046] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一或二之一不同的是：步骤一及步骤二中所述的超声处理具体是按以下步骤进行：在功率为 $80W \sim 120W$ 条件下，超声 $4min \sim 8min$ 。其它与具体实施方式一或二相同。

[0047] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是：步骤二中所述的硝酸的质量百分数为 $65\% \sim 68\%$ 。其它与具体实施方式一至三相同。

[0048] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：步骤二中将硝酸逐滴加入到混合溶液中，直至混合溶液的pH值为 $3 \sim 4$ 。其它与具体实施方式一至四相同。

[0049] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是：步骤四中所

述的离心具体是在转速为4000rpm~6000rpm的条件下,离心5min~8min。其它与具体实施方式一至五相同。

[0050] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是:步骤四中所述的洗涤具体是分别用乙醇和水交替重复洗涤3次~4次。其它与具体实施方式一至六相同。

[0051] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是:步骤四中所述的干燥具体是在温度为60℃~65℃的条件下,真空干燥5h~6h。其它与具体实施方式一至七相同。

[0052] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是:步骤五中将固体粉末置于马弗炉中,然后以升温速度为2℃/min~5℃/min,将温度升温至380℃~420℃,并在温度为380℃~420℃的条件下,将固体粉末煅烧20min~40min,然后取出研磨,再以升温速度为2℃/min~5℃/min,将温度升温至480℃~520℃,并在温度为480℃~520℃的条件下,二次煅烧1h~2h。其它与具体实施方式一至八相同。

[0053] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式一至九之一不同的是:步骤五中二次煅烧后,立即将产物取出并冷却至室温。其它与具体实施方式一至九相同。

[0054] 采用以下实施例验证本发明的有益效果:

[0055] 实施例一,结合图1具体说明:

[0056] 一种铈掺杂提高铁酸铋催化性能材料的制备方法,它是按以下步骤进行的:

[0057] 一、将硝酸铋、硝酸铁和硝酸铈加入到乙二醇中,并超声处理,得到混合溶液;

[0058] 所述的混合溶液中硝酸铋的浓度为48.6mg/mL;所述的混合溶液中硝酸铁的浓度为40.4mg/mL;所述的混合溶液中硝酸铈的浓度为1.3mg/mL;

[0059] 二、将硝酸逐滴加入到混合溶液中,直至混合溶液的pH值为3~4,超声处理后,得到酸性混合溶液;

[0060] 三、在N₂保护及温度为70℃的条件下,将酸性混合溶液保持2h,然后在N₂保护及温度为120℃的条件下,保持6h,得到凝胶;

[0061] 四、将凝胶离心、洗涤并干燥,得到固体粉末;

[0062] 五、将固体粉末置于马弗炉中,然后以升温速度为5℃/min,将温度升温至400℃,并在温度为400℃的条件下,将固体粉末煅烧20min,然后取出研磨,再以升温速度为5℃/min,将温度升温至500℃,并在温度为500℃的条件下,二次煅烧1h,二次煅烧后,立即将产物取出并冷却至室温,得到铈掺杂铁酸铋,化学式为Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO₃。

[0063] 步骤一及步骤二中所述的超声处理具体是按以下步骤进行:在功率为100W的条件下,超声5min。

[0064] 步骤二中所述的硝酸的质量百分数为65%。

[0065] 步骤四中所述的离心具体是在转速为6000rpm的条件下,离心5min。

[0066] 步骤四中所述的洗涤具体是分别用乙醇和水交替重复洗涤3次

[0067] 步骤四中所述的干燥具体是在温度为60℃的条件下,真空干燥5h。

[0068] 对比实验:本对比实验与实施例一不同的是:步骤一中将硝酸铋、硝酸铁加入到乙二醇中,并超声处理,得到混合溶液;所述的混合溶液中硝酸铋的浓度为48.6mg/mL;所述的混合溶液中硝酸铁的浓度为40.4mg/mL;步骤五中得到铁酸铋,化学式为BiFeO₃。其它与实

施例一相同。

[0069] 图2为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的XRD图;由图可知, BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的特征峰均与标准卡片JCPDSNo.20-0169相对应且没有杂峰,说明铈掺杂后并没有引入杂质,且铈掺杂不会改变铁酸铋的晶格结构。

[0070] 图3为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的TEM成像图;图4为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的元素映射图;由图可知,所制备的 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 为块状结构,且铈掺入后材料的尺寸略有减小,尺寸约为46nm, BiFeO_3 中能看到Bi、Fe、O元素, $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 中能看到Bi、Fe、O、Ce元素,表明了材料的成功合成。

[0071] 图5为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的能量色散谱图;由图可知,制备的 BiFeO_3 中包含了Bi、Fe、O元素, $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 中包含了Bi、Fe、O、Ce元素。

[0072] 图6为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的傅里叶变换红外光谱图;由图可知, BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的峰基本一致,说明掺杂没有引入杂质。

[0073] 图7为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的紫外可见漫反射图;通过Taucplots公式计算了两者的带隙值, BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的带隙值分别为2.09eV和2.02eV。在铈掺入后,缩小了带隙值,电子和空穴更易分离,会具有更好的催化效果。

[0074] 图8为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的莫特-肖特基曲线图;通过线性分析后得出 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 均为n型半导体,且通过利用线性拟合得到与X轴的交点值,即为费米能级的位置-0.96V和-0.91V,通过公式计算得到相对于标准氢电极来说, BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的导带分别-0.45V和-0.39V;价带分别为1.64V和1.63V。

[0075] 图9为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的X-射线电子能谱图;由图可知, BiFeO_3 在712.0eV和710.44eV的特征峰对应 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 能级,由于Ce的掺杂,峰均显示出轻微负移。Ce掺入后,出现了两种氧化态,分别为 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} ,在图中,882.5eV、898.29eV、907.7eV和916.8eV对应于 Ce^{4+} 的 $3d_{5/2}$ 能谱峰,889.29eV和903.3eV对应于 Ce^{3+} 的 $3d_{3/2}$ 能谱峰,均证实了Ce元素的存在。图10为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的价带-X射线电子能谱图;由于n型半导体费米能级与导带边相近,所以线性拟合后与X轴的交点近似于价带宽度,分析得出的值与紫外可见漫反射测出的结果相符。

[0076] 图11为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 降解3,3',5,5'-四甲基联苯胺的紫外光谱图;利用3,3',5,5'-四甲基联苯胺作为降解底物,将50 μL 浓度为2mM的过氧化氢(H_2O_2)、100 μL 浓度为0.5mg/mL的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 水溶液和3mLpH为7.4的PBS混合,在1MHz、0.8W/cm²、占空比50%的便携式超声仪超声下超声(US)不同时间,产生的羟基自由基会使3,3',5,5'-四甲基联苯胺由无色变为蓝色,同时将 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 水溶液换成相同浓度为0.5mg/mL的 BiFeO_3 水溶液做对比实验。降解的3,3',5,5'-四甲基联苯胺反映了产生羟基自由基的含量,由图可知,在压电催化的作用下,五分钟后, $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 相对于未掺杂的 BiFeO_3 ,3,3',5,5'-四甲基联苯胺的降解率比 BiFeO_3 高出62.6%。

[0077] 图12为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 降解1,3二苯基异苯并呋喃的紫外光谱图;利用1,3二苯基异苯并呋喃为降解底物,将100 μL 浓度为0.5mg/

mL的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 水溶液和3mL pH为7.4的PBS混合,在1MHz、 $0.8\text{W}/\text{cm}^2$ 、占空比50%的便携式超声仪超声下超声(US)不同时间,产生的超氧阴离子和单线态氧会使1,3-二苯基异苯并呋喃由黄色逐渐变浅,同时将 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 水溶液换成相同浓度为 $0.5\text{mg}/\text{mL}$ 的 BiFeO_3 水溶液做对比实验。由图对比可知,在掺杂后所产生的超氧阴离子和单线态氧会降解更多的1,3-二苯基异苯并呋喃。

[0078] 图13为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的电子自旋共振光谱图;利用2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)来捕获 $^1\text{O}_2$ 的生成,将 $100\mu\text{L}$ 浓度为 $0.5\text{mg}/\text{mL}$ BiFeO_3 水溶液和 $50\mu\text{L}$ 的2,2,6,6-四甲基哌啶混合,在1MHz、 $0.8\text{W}/\text{cm}^2$ 、占空比50%的便携式超声仪超声下超声1min,能在谱图中显示出了相对强度为1:1:1的三重态信号,从而验证了 $^1\text{O}_2$ 的产生。同时发现,Ce掺杂后,得到的信号更强,证明压电激发掺杂后材料具有更佳的催化性能。

[0079] 图14为实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的压电响应振幅曲线和相位曲线图;测试条件:粉末样品,激励电压范围小于等于 $\pm 10\text{V}$;由图可知,观察到明显的蝴蝶环形状,说明外加电场引起的应变是不断变化的。同时,相图上出现了 $\approx 180^\circ$ 的相位切换滞后回线。

[0080] 图15为对比实验制备的 BiFeO_3 和实施例一制备的 $\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ 的能带结构图;由图可知,材料可以在1MHz、 $0.8\text{W}/\text{cm}^2$ 、占空比50%的便携式超声仪超声下超声2min使空穴-电子对分离,电子与氧气反应产生活性氧物质。

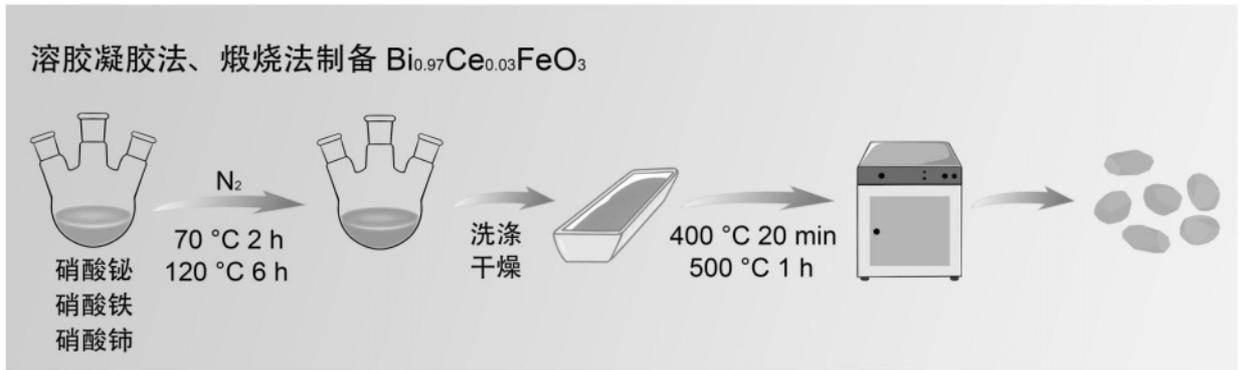


图1

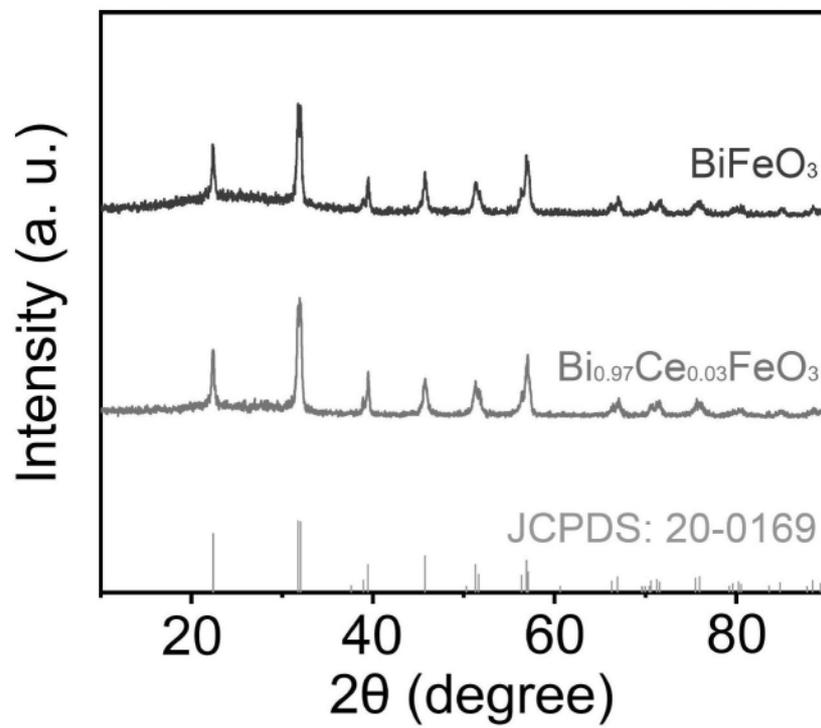


图2

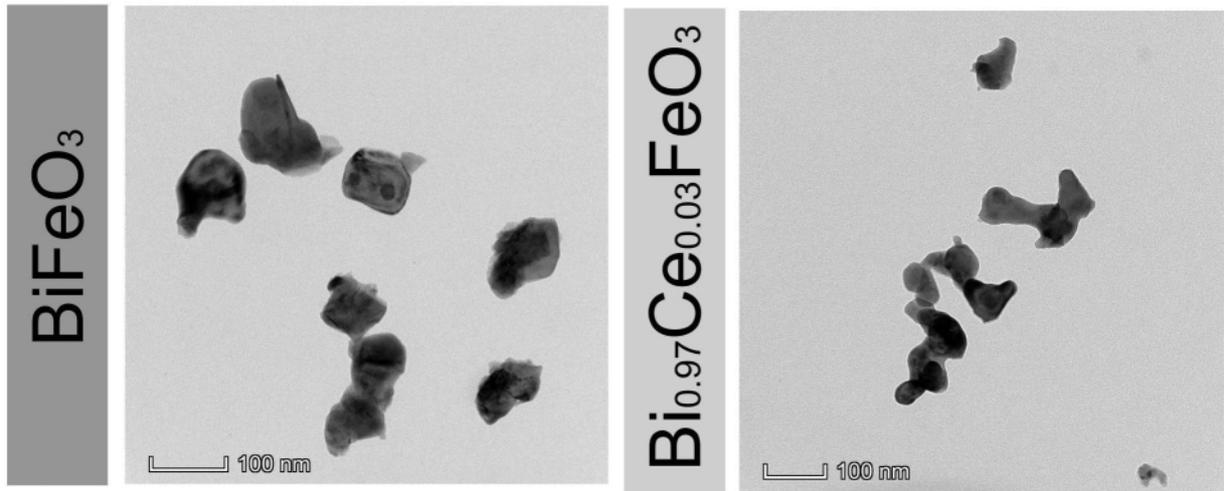


图3

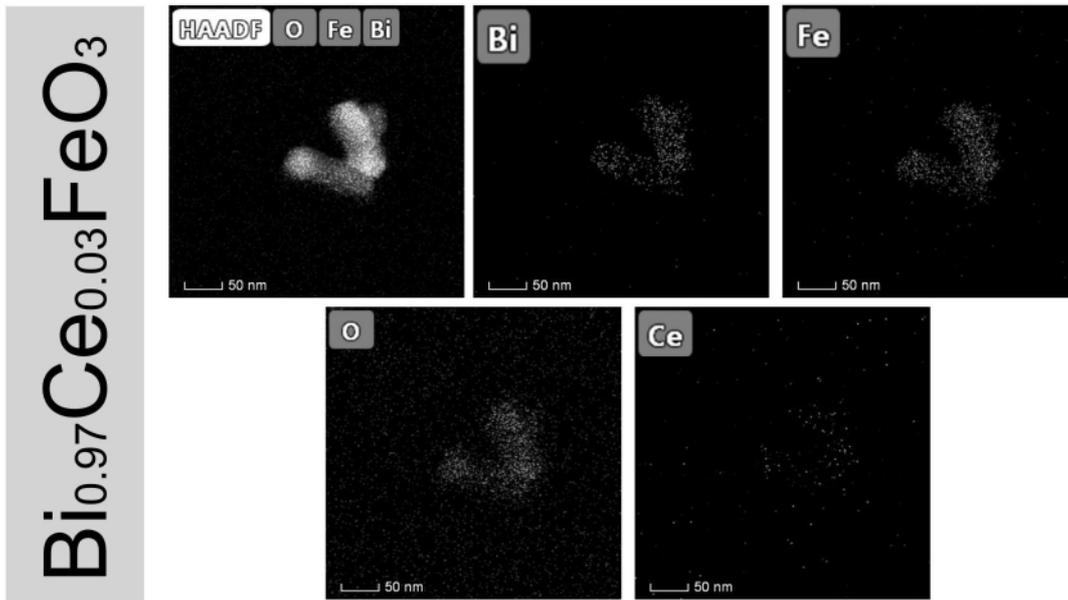
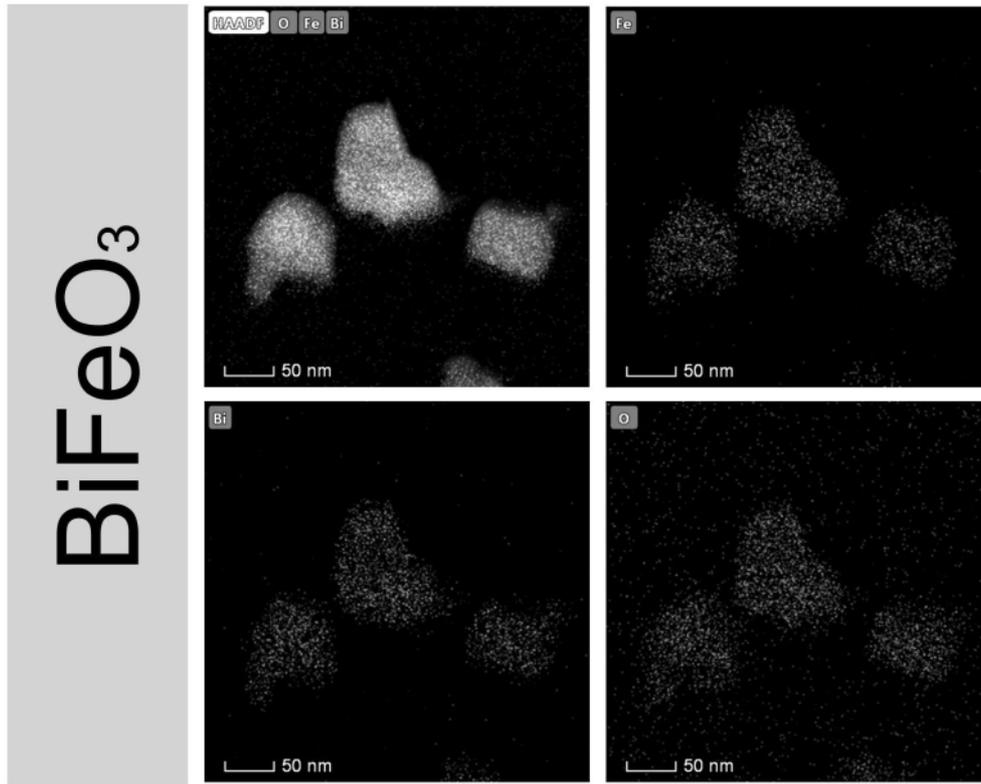


图4

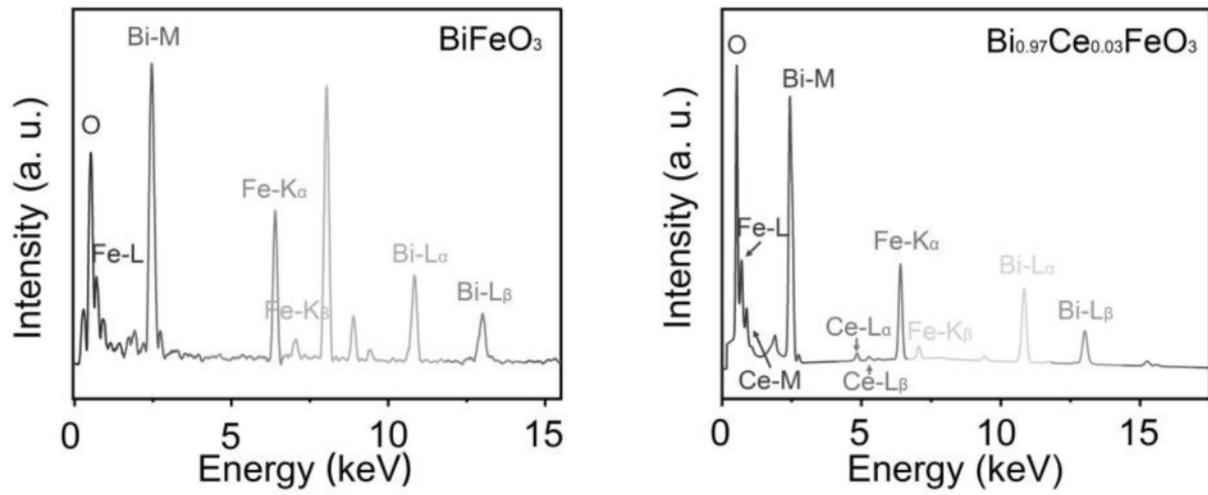


图5

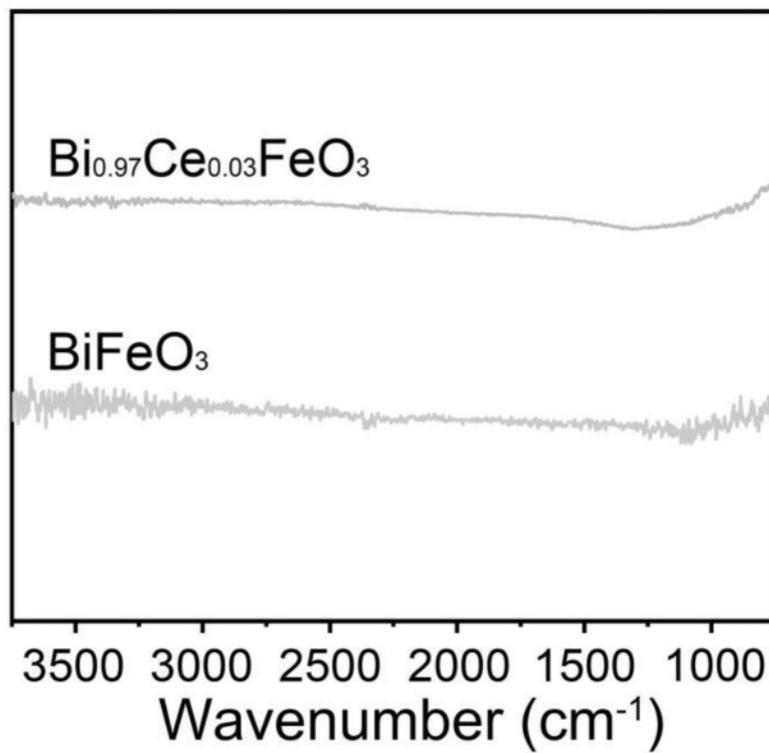


图6

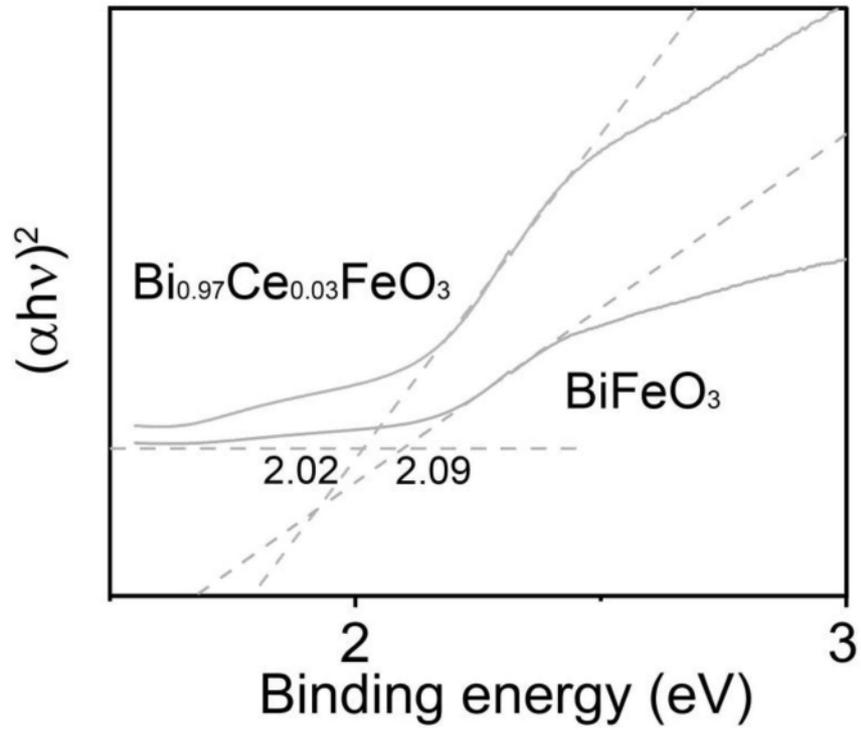


图7

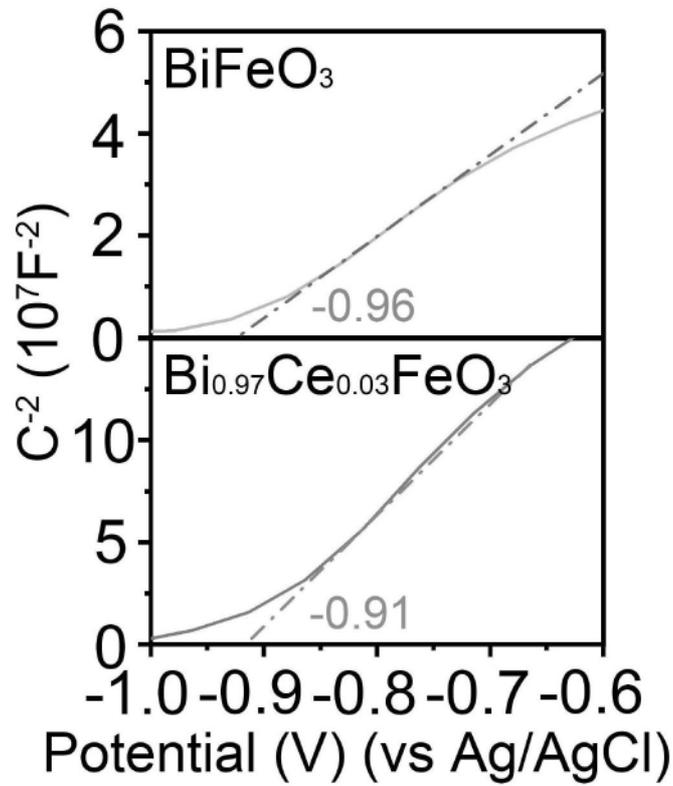


图8

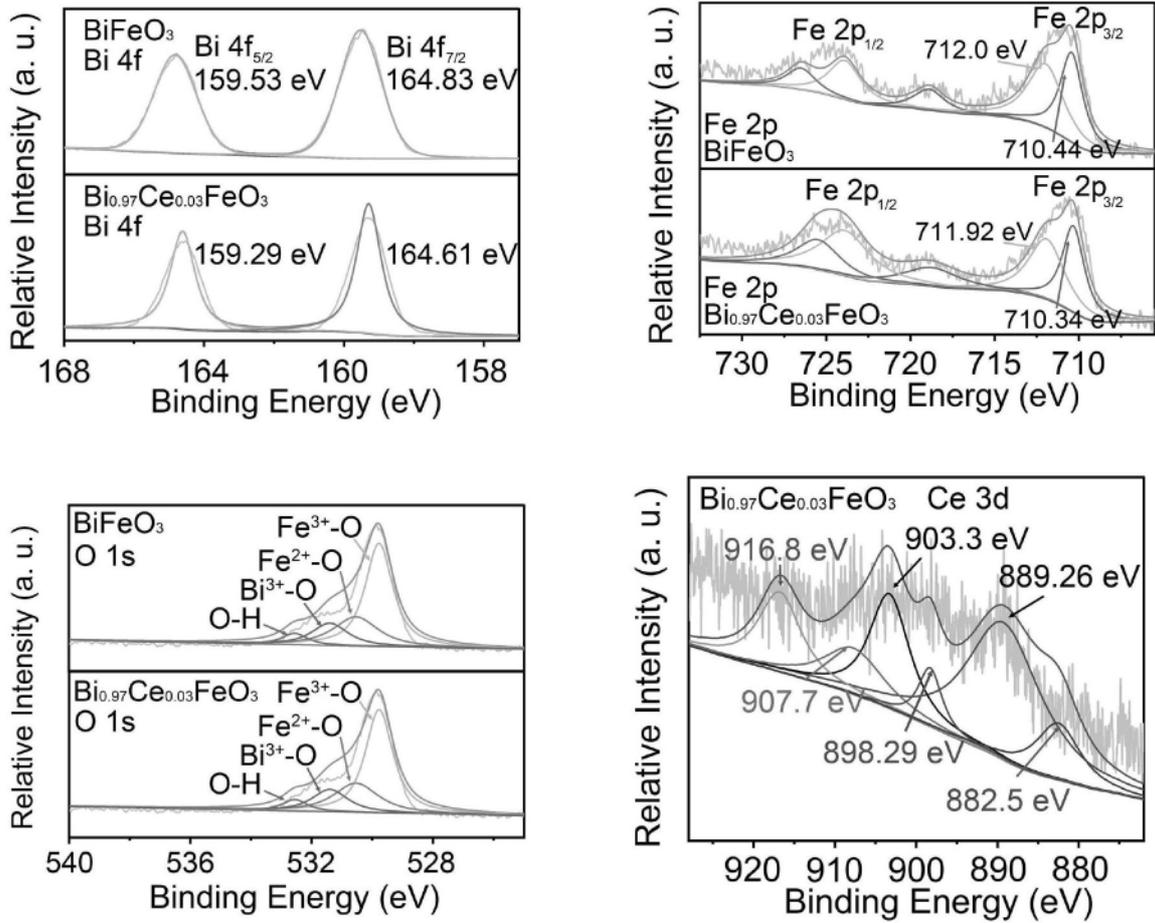


图9

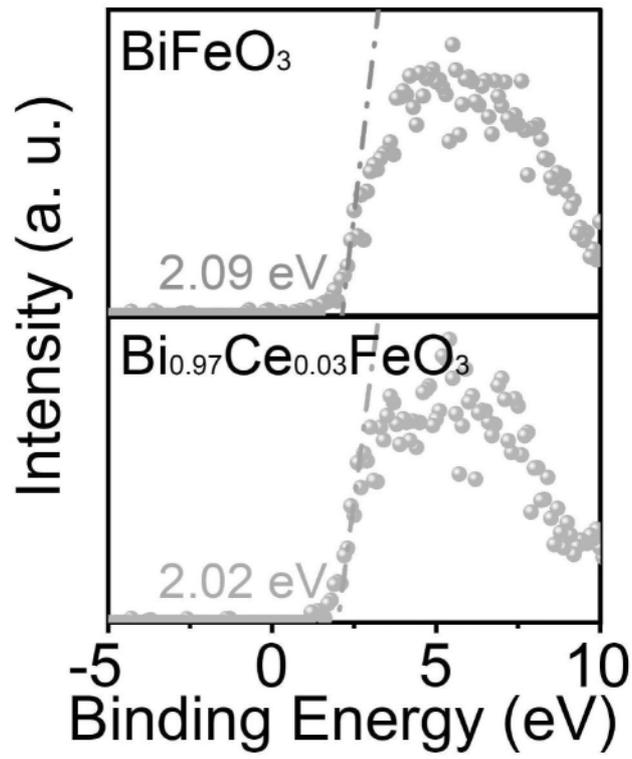


图10

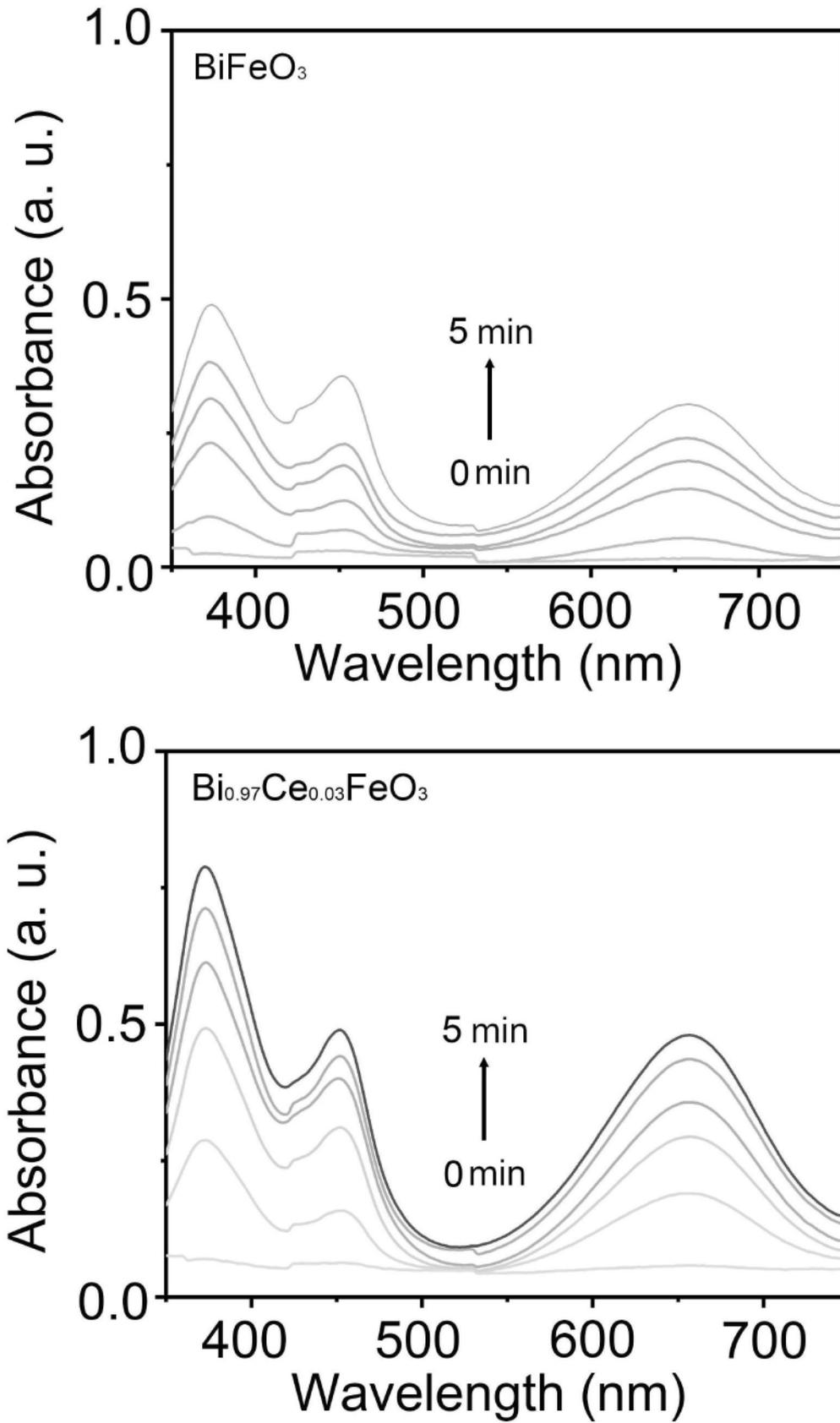


图11

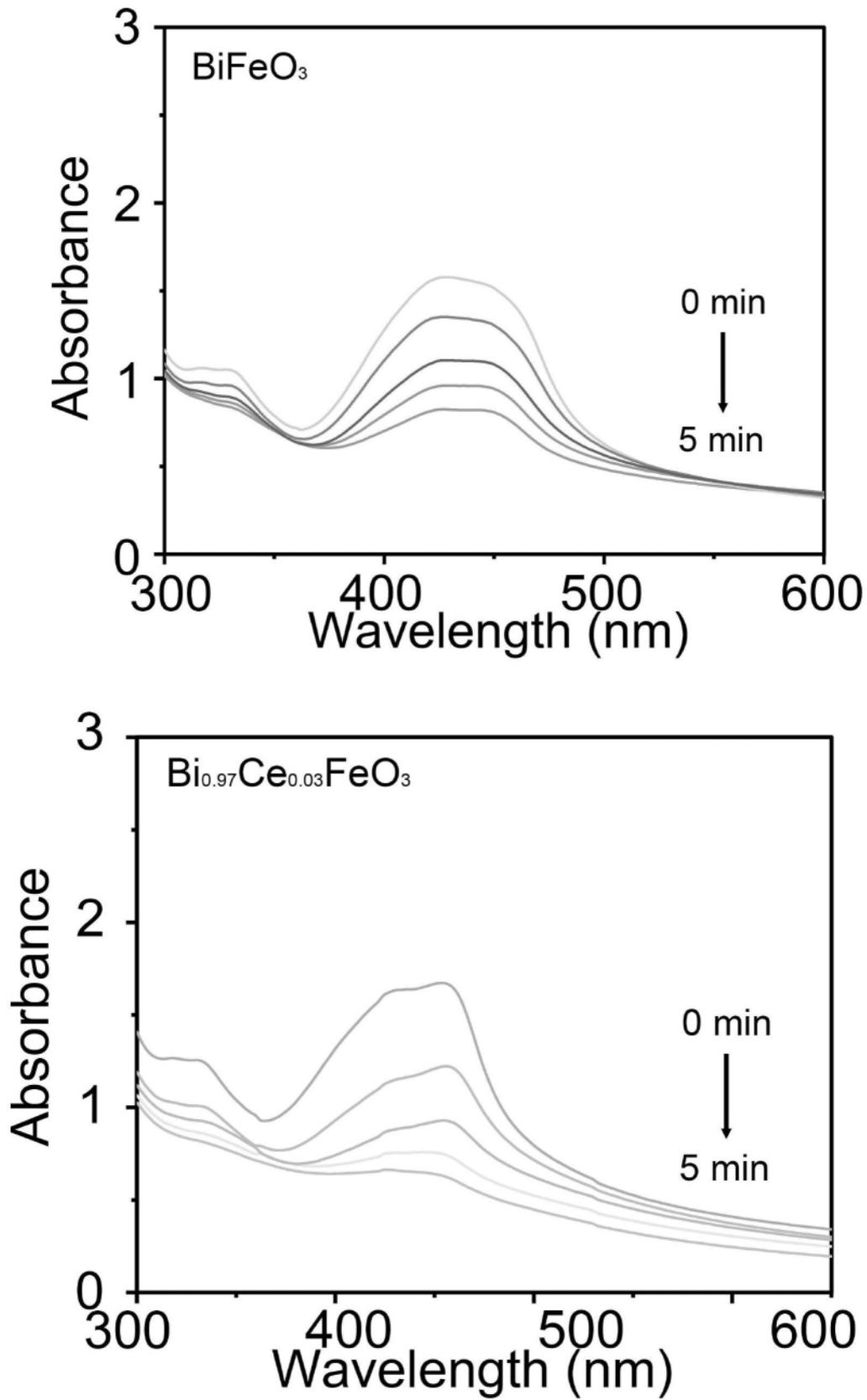


图12

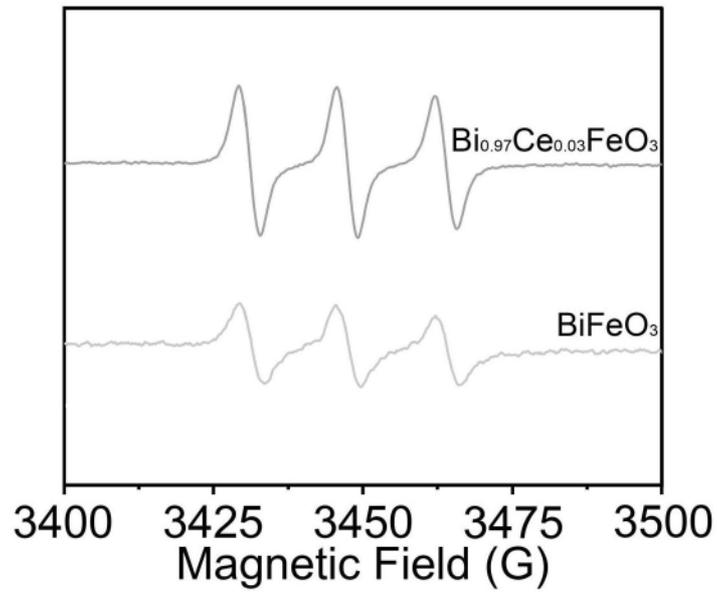


图13

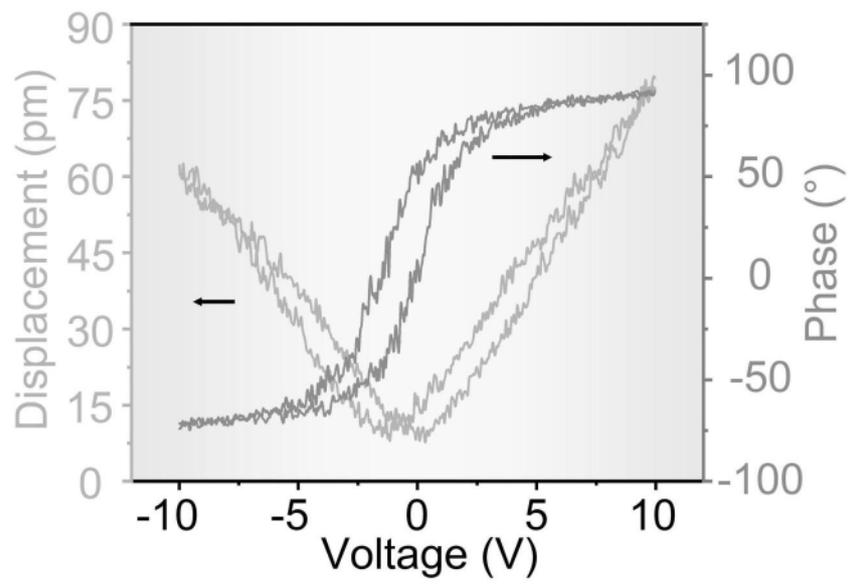


图14

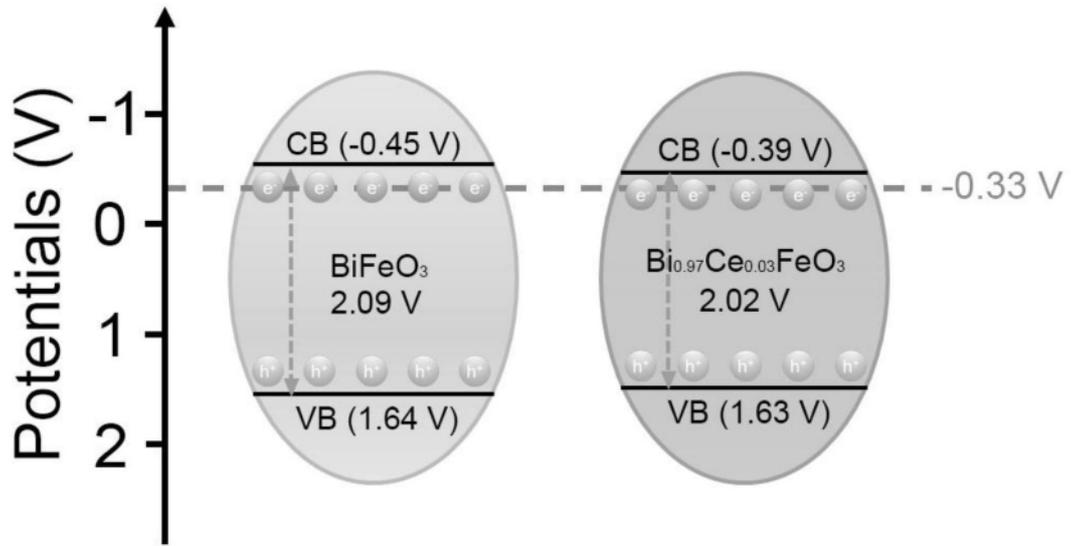


图15