

文章编号 1672-6634(2024)03-034-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023090005

物相调控对铌酸钠纳米棒压电-弱可见光 协同催化的优化作用

刘 洋,张淑乐,李欣玥,刘嫣然,卢佳杉,卢相扬,许柘宓

(北京工商大学 化学与材料工程学院,北京 100048)

摘 要 半导体材料能够吸收光能产生电子空穴对,利用光催化实现环境废物降解,然而其催化效率受环境光条件和天气等因素严重制约。因此,有必要研发能够利用环境中的水波能和光能协同作用的催化剂,以有效提升水相环境的污染物降解效率。无铅钙钛矿结构的铌酸钠具有适宜的能隙和压电性能,因此具备实现光-压电协同催化的潜力。通过水热法合成并调控了铌酸钠纳米棒的物相结构,探究了其光-压电协同催化中的性能增强机制。虽然两种物相的铌酸钠光催化效率差异较小,但相较于 NaNbO_3 , $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 表现出更高的压电性能,因此在压电光催化过程中能够更好地促进光生电子空穴对的分离,从而大幅提升了水中四环素的降解效率。进一步对材料物相调控方法、催化机理等开展研究,揭示了空穴和羟基自由基在催化过程中起到关键作用,研究结果能够为高效光-压电协同催化剂的设计、开发和优化提供参考。

关键词 铌酸钠;压电-光催化;载流子分离;压电效应

中图分类号 O643.36;O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Phase Engineering of Sodium Niobate Nanorods for Weak Visible-light Photo-Piezoelectric Synergistic Catalyst Optimization

LIU Yang, ZHANG Shule, LI Xinyue, LIU Yanran,
LU Jiashan, LU Xiangyang, XU Zhemi

(1. College of Chemistry and Material Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract Semiconductors can absorb light to produce electron hole pairs, and degrade environmental waste via photocatalytic process. However, the catalytic efficiency is limited by environmental light conditions and weather. Therefore, it is necessary to develop catalysts that can synergistically employ water wave and light energy in the environment to effectively improve the degradation efficiency of pollutants. Sodium niobate with perovskite structure shows great potential in such photo-piezocatalysis owing to its suitable energy gap and piezoelectric properties. In this work, two sodium niobate nanorods with different phases have been synthesized via a hydrothermal method. Although both of the sodium niobate nanorods have the similar photocatalytic activity, compared to NaNbO_3 , $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ shows higher

收稿日期:2023-09-06

基金项目:国家自然科学基金项目(52302160);2023年大学生科学研究与创业行动计划项目(X027)资助

通信作者:许柘宓,女,汉族,博士,副教授,研究方向:纳米材料,E-mail:zhemi_xu@btbu.edu.cn.

piezoelectric properties, which promotes the separation of photogenerated electron hole pairs in the process of synergistic piezo-photocatalysis, and greatly improved the degradation efficiency of antibiotics in water. The phase regulation and catalytic mechanism of the materials were further studied, and it was revealed that the holes and hydroxyl radicals are critical in the catalytic process. The results can provide guide for the design and optimization of high efficiency piezo-photo-collaborative catalysts.

Key words sodium niobate; piezo-photocatalyst; carrier separation; piezoelectric effect

0 引言

随着工业技术的快速发展,固体废物、废水和废气造成的环境污染威胁着人类的生态系统,对可持续发展带来极大的挑战^[1,2],因此,环境污染物的有效处理尤为重要。目前,光催化氧化技术因其操作简单、反应条件温和、清洁等优点被广泛应用于各类污染物的降解^[3]。光催化的基本原理是在光照条件下,半导体光催化材料吸收光子产生自由电子和空穴,电子-空穴迁移到材料表面参与氧化还原反应从而产生自由基等活性基团,进一步用于各种污染物的降解^[3]。然而,光催化效率存在一定的限制。首先,太阳能具有间歇性,晚上或者阴雨天光强度过低,因此环境光催化受天气影响较大;此外,多数半导体因其带隙较大,光能吸收阈值通常在紫外区域,而紫外光仅占太阳光的6%,因此,在环境污染物降解过程中,光催化对太阳能的利用非常有限;另外,受库仑力作用,半导体的光生电子空穴对很容易在体相或表面复合,只有很少一部分载流子能够摆脱库仑力的作用,迁移至半导体材料表面参与氧化还原反应,大大降低了光催化效率^[3-6]。故亟需开发新技术克服催化剂不能充分利用太阳能资源和其光生电子空穴对极易复合造成的问题。

压电材料能够在所受应力改变时产生电势差效应,它能利用极化电场来改善电子和空穴的传输,增强电荷载流子的分离效率,在其表面参与氧化还原反应,产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基对污染物进行降解^[3,7]。因此,如何有效利用自然界丰富的水波能源、风能等机械能进行压电-自然光协同催化已成为新的研究热点^[8-11]。目前,已有研究表明压电材料包括氧化锌(ZnO)、钛酸钡(BaTiO_3)、锆钛酸铅 $[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]$ 、钛酸铋钠($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$)、铁酸铋(BiFeO_3)等能够在压电条件下表现出压电催化性能,用于环境污染物降解^[3,12-14]。然而由于其带隙、压电性能等的限制,压电-光协同催化效率仍有很大提升空间。

为了进一步优化其催化效率,通常对材料的形貌、尺寸、结构等进行调控。例如,利用元素掺杂,能够有效降低压电半导体的带隙,形成缺陷能级,从而提升其对自然光的利用率。同时,压电材料的形貌、物相均很大程度影响了压电催化性能,在外力作用下纳米棒、纳米片等相较纳米颗粒更易变形,同种材料的不同物相通过调控其晶体结构差异,则能够产生更强的极化电场,以提升催化反应效率^[2,3,15,16]。

铌酸钠(NaNbO_3)属于铌酸盐系无铅压电陶瓷,具有无毒、化学稳定、结晶度高等优良性质,适合用于环境光催化体系^[17-19]。然而由于其带隙较宽,只能被紫外光激发,且光生载流子较易复合,导致其光量子效率并不高^[20-22]。 NaNbO_3 具有典型钙钛矿结构,其亚稳态铁电相具有压电效应,能够用于环境压电催化^[2,23]。因此, NaNbO_3 的压电效应能够利用内建电场加速光生电子空穴对的分离,从而提升其催化效率,具有较好的压电-光协同催化应用潜力。

本文采用水热法制备了 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 两种铌酸钠纳米棒,模拟了在弱可见光(模拟白天)、压电(模拟夜晚水流)、可见光-压电协同三种自然条件下,铌酸钠催化剂对水体内污染物的降解效率。研究表明,铌酸钠纳米棒在弱可见光和压电的协同作用下能够高效降解抗生素,表现出优异的光-压电协同催化活性。自由基清除实验证明了体系内 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 为光-压电协同催化降解过程中的主要活性自由基。该催化剂的优化研究能够为设计和调控光-压电系统催化剂提供思路和方法。

1 实验

实验所用五氧化二铌(Nb_2O_5)、氢氧化钠(NaOH)、四环素(TC)、氢氧化钾(KOH)均为分析纯,购自北京迈瑞达有限公司。

铌酸钠纳米棒的水热法制备。首先,将4 g Nb_2O_5 放入30 mL的 NaOH 溶液($12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中,搅拌

12 h。随后,将所得溶液转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 150 °C 下保持 4 h。自然冷却至室温后,离心收集固体,用水和乙醇冲洗后,在 70 °C 下真空干燥 6 h,制得未退火的铌酸钠 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 。将部分制备好的 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 在 450 °C 下退火 3 h,得到退火后的铌酸钠 NaNbO_3 。

采用 SmartLab SE XRD 衍射仪对样品结构进行了表征。扫描电子显微镜(SEM)测试在德国蔡司 Sigma300 上进行。透射电子显微镜(TEM)表征在美国 FEI Talos F200 上进行。通过压电响应力显微镜(PFM,Bruker Dimension ICON)和光致发光光谱(PL,日立 F-7000 荧光光谱仪)测定材料的光电性质。

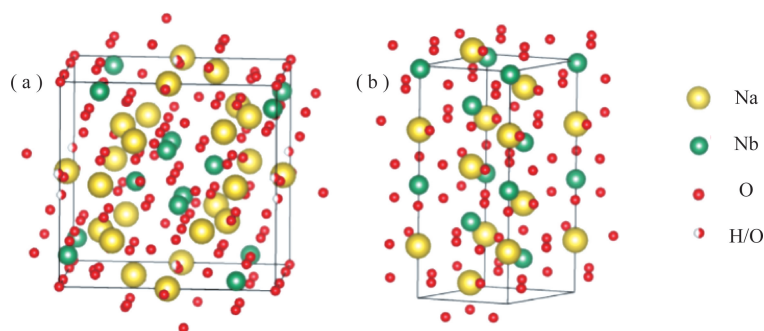


图 1 (a) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 (b) NaNbO_3 的晶体结构图

Fig. 1 The crystalline structures of (a) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ and (b) NaNbO_3

在光催化、压电催化、光-压电协同催化三种条件下测试催化剂对 TC 的降解性能。配置 4 mg/L 的 TC 溶液,取 45 mg 的催化剂分散在 100 mL 的 TC 溶液中。在光催化实验中,将可见光源(7.4 mW/cm², 420 nm)与溶液液面距离固定为 15 cm;在压电催化实验中,在黑暗中应用了搅拌装置(700 r/min)以避免光催化的干扰;在光-压电协同催化中,采用上述光源与搅拌装置协同作用的方式进行降解。实验前将溶液在黑暗中静置 20 min 以达到吸附-脱附平衡。按规定时间取样,并用直径为 0.22 μm 的滤膜进行过滤后,在固定波长为 352 nm 的分光光度计(WFJ-2000)中测量 TC 的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌

铌酸钠具有典型的钙钛矿结构,其不同物相的晶体结构如图 1 所示。为了进一步表征样品的晶体结构,图 2 为 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 两种铌酸钠纳米棒样品的 XRD 图谱。从图 2(a)中可以看出, $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 样品的 XRD 图谱与 JCPDS-77-0059 标准卡片高度一致,其空间组为 $Pmmn$ 。退火后的 NaNbO_3 样品如图 2(b)所示,所有衍射峰的位置对应于 JCPDS-82-0606,属于 $P21ma$ 空间群。两组纳米棒均具有高的相纯度,无其他物相。

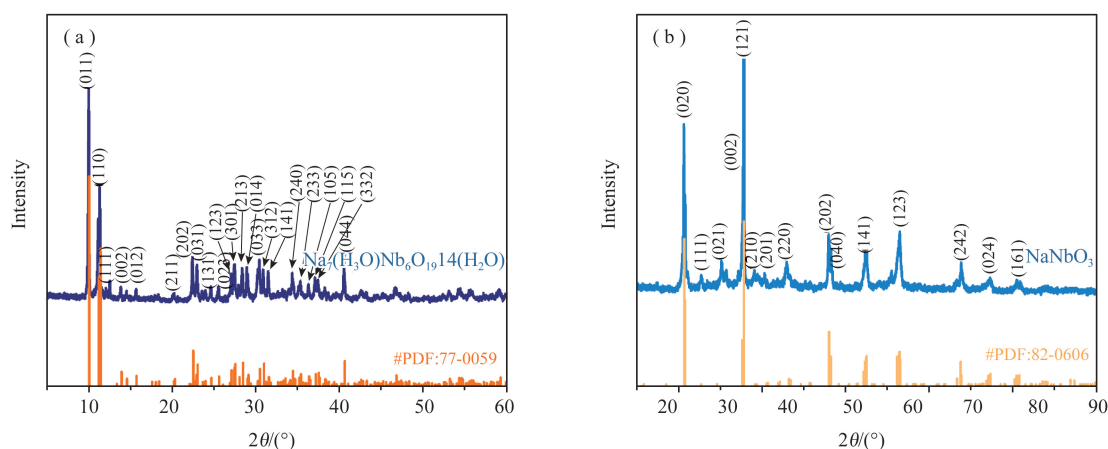


图 2 (a) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 (b) NaNbO_3 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ and (b) NaNbO_3

$\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 纳米棒的形貌与结构由 SEM 和 TEM 进行表征。图 3(a, b)和

(d, e)分别为 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 的 SEM 图像,可以看出,两组样品形貌均呈棒状形态,相较颗粒材料具有更高的压电性能。两组样品长度均在 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 左右,直径在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右,具有较高的比表面积, NaNbO_3 样品表面相对粗糙且具有褶皱。 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 的高分辨 TEM 图像[图 3(c)]可见清晰的晶格条纹间距 0.388 nm 和 0.391 nm ,分别对应于 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 的(220)和(103)晶面。图 3(f)中 NaNbO_3 的高分辨 TEM 图中可见间距为 0.389 nm 和 0.391 nm 晶格条纹,分别归属于 NaNbO_3 的(020)和(101)晶面,以上与 XRD 结果一致。

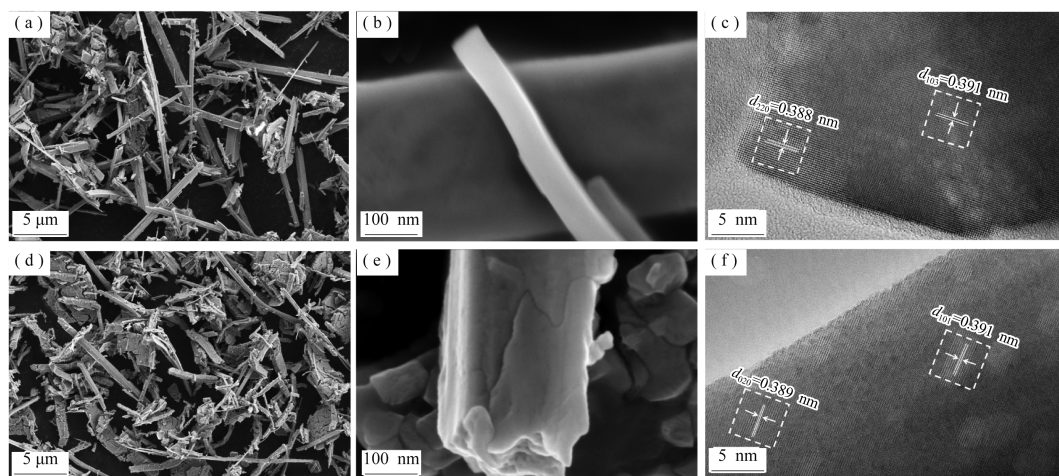


图3 (a, b) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 和(d, e) NaNbO_3 的 SEM 图像;
(c) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 和(f) NaNbO_3 的高分辨 TEM 图像

Fig. 3 SEM images of (a, b) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ and (d, e) NaNbO_3 ; High-resolution TEM images of
(c) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ and (f) NaNbO_3

2.2 催化活性

为探究纳米棒催化活性,分别在模拟白天的弱可见光条件、模拟夜晚自然水流的搅拌条件、模拟光照与水流复合作用的光-压电协同条件下,测试了两种铌酸钠对 TC 降解的催化活性。

为保证测试的准确性和有效性,首先探究了催化剂的最佳使用量,分别将 15、25、45、75、125 mg 的催化剂分散在 100 mL 的 TC(4 mg/L)溶液中,对其进行压电催化测试。图 4 表明 45 mg 的催化剂能达到最优的 TC 降解效率。过低的催化剂浓度对于 TC 的降解能力有限,而过高的催化剂浓度容易发生聚集而沉降,从而降低了催化剂的总比表面积,使得催化剂与 TC 的有效接触面积减少,导致催化效率下降。因此,合适的催化剂浓度对体系的催化性能极其重要。在后续实验中将统一选择 45 mg 的催化剂进行探究。

基于上述比例的优化,我们进一步研究不同样品的光催化、压电催化、光-压电协同催化降解 TC 的催化性能。从图 5(a)可以看出,即使在弱可见光条件下(模拟阴天等自然光强度较低的环境),未退火样品 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 和退火样品 NaNbO_3 均表现出较好的光催化性能,在 80 min 内对 TC 的降解率分别为 50.87% 和 52.11%。图 5(b)展示了样品在黑暗条件下施加搅拌降解 TC 的压电催化效率,其中 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 的降解效率为 29.79%, NaNbO_3 的为 16.21%,与光催化相比,其压电催化性能较弱。然而,该结果表明 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 相较 NaNbO_3 具有更高的压电催化性能,因此在光-压电协同催化中能够提供更高的光生电子空穴分离效率,在两组样品光催化性能几乎一致的情况下, $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 能够利用其压电性能获得更高的光-压

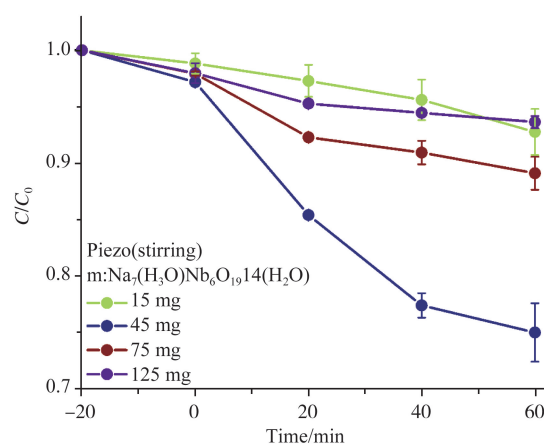


图4 不同 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 使用量的压电催化活性

Fig. 4 Piezoelectric catalytic activity of $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ at different dosages

电协同催化效率。

图 5(c)展示了弱可见光-压电协同作用下的 TC 降解效率,其效果普遍好于仅光催化和仅压电催化。利用 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 更高的压电性能,在 80 min 内,在弱可见光辅以搅拌的条件下能够使 TC 降解约 60.54%,分别为仅光催化和仅压电催化的 1.19 倍和 1.91 倍,实现了对 TC 的高效降解。

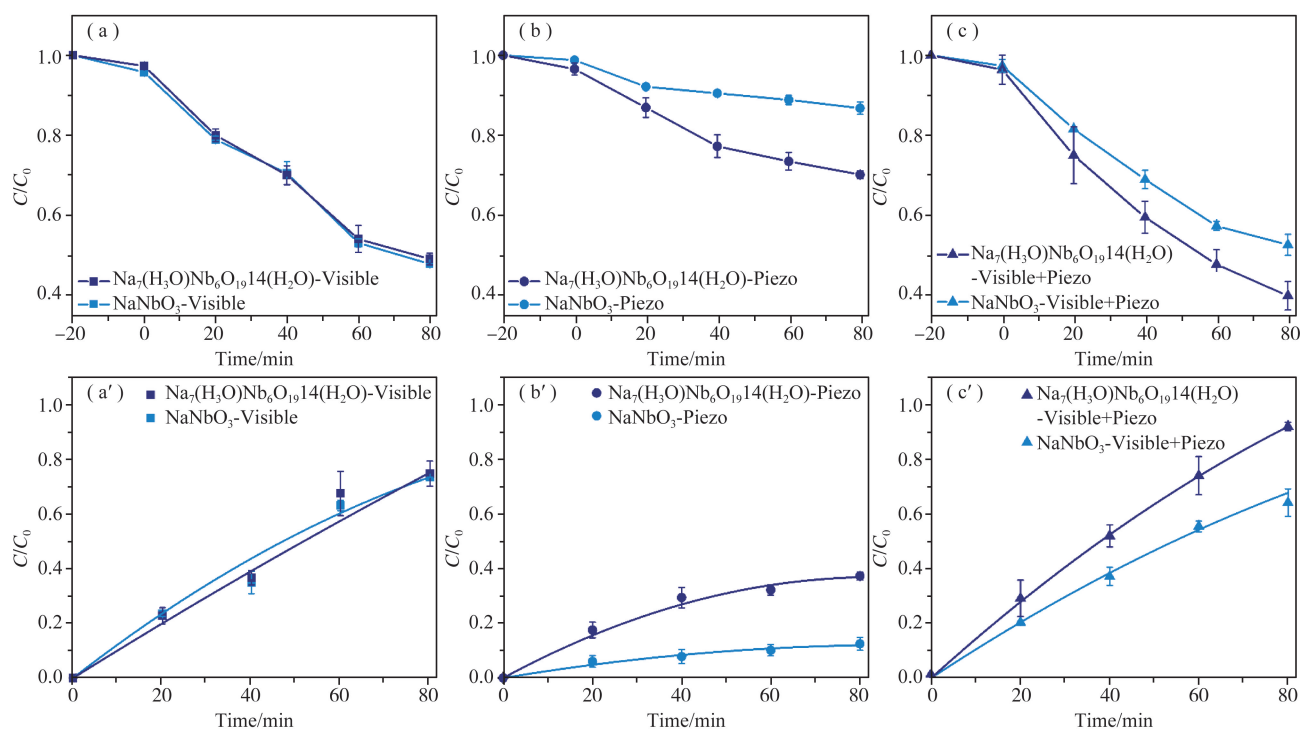


图 5 不同样品分别在不同协同条件下对 TC 的降解曲线及其速率常数 k : (a, a') 可见光; (b, b') 压电; (c, c') 光-压电协同催化
Fig. 5 Degradation curves and k values of TC over different samples under different cooperative conditions. (a, a') visible light; (b, b') piezoelectric; (c, c') photo-piezoelectric synergistic condition

为了提供更直接的比较,通过图 5(a'~c')中所示的二阶拟合,得到反应速率常数 k 来定量表示上述光催化、压电催化和光-压电协同催化的降解速率。 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 在弱可见光条件下均表现出较高的降解速率 k , $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 在压电和光电协同催化作用下的斜率均高于 NaNbO_3 ,这也表明 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 具有更高的压电性能和光-压电协同催化性能,与降解曲线结果一致。

2.3 光电特性

采用了 PFM 评估了 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 的压电/铁电性质。如图 6(a~d)所示, $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 均有明显的高度差,且其形貌与 SEM 的结果一致。此外,在外电场的作用下, $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ [图 6(e)] 和 NaNbO_3 [图 6(f)] 均表现出典型的磁滞回线和蝴蝶曲线,说明样品均具有良好的铁电性^[24]。值得注意的是,对于 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 来说其蝴蝶曲线更为饱满,表现出较大的相位迟滞,且展现出较大的翻转角度^[25]。因此, $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 相对于 NaNbO_3 铁电性更强,有助于压电催化活性的提高。

我们利用 PL 光谱探究了 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 在仅光照条件下的光生载流子分离效率(图 7)。PL 光谱结果中,较低的光致发光强度表明光激发电子-空穴对的分离效率更高,光催化效果更好^[26]。然而, $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 样品的 PL 峰具有高重合度,说明二者在仅光照条件下对光生载流子分离效率差别不大。因此在图 5(a)的光催化中两者表现出的催化效率相差不大,而在引入搅拌条件后,压电性能更好的 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 表现出对光生载流子更高的分离效率,从而提升了体系的催化活性。

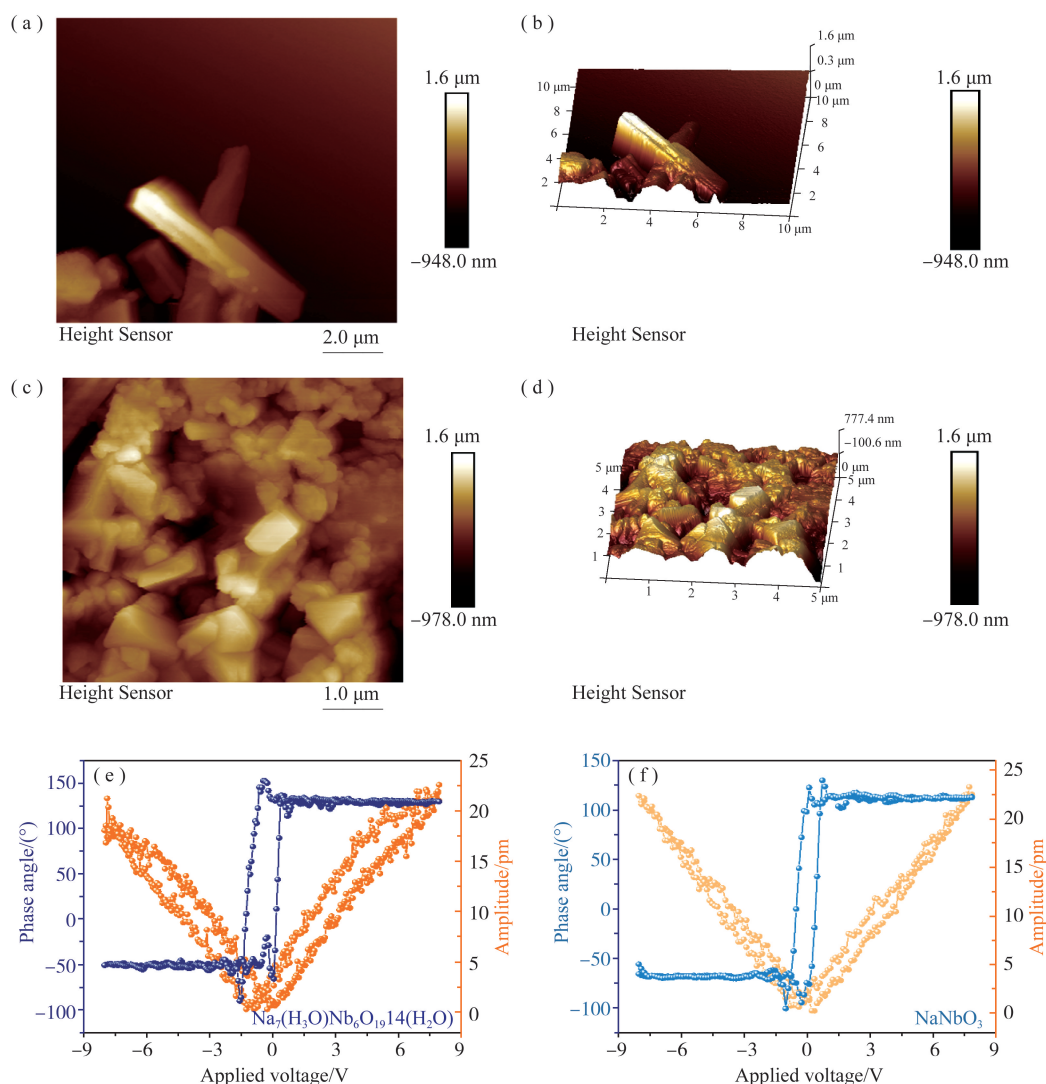


图6 (a, b) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 和(c, d) NaNbO_3 的PFM图像;(e) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 和(f) NaNbO_3 压电响应磁滞回线和典型的蝶形振幅曲线

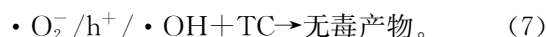
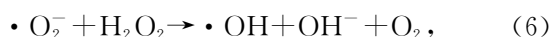
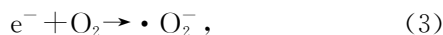
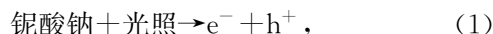
Fig. 6 PFM images of (a, b) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ and (c, d) NaNbO_3 ; Piezo response hysteresis loops, and typical butterfly shaped amplitude-voltage curves of (e) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ and (f) NaNbO_3

2.4 催化机理

为进一步验证 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 对光生载流子的分离效率,阐明催化机理,对样品在三个催化条件下分别开展了自由基捕获实验。引入叔丁醇(TBA)以捕获水体中的 $\cdot\text{OH}$,乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)捕获 h^+ ,抗坏血酸(L-AA)捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ ^[27,28]。图8(a~c)分别为 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 在弱可见光、压电、光-压电协同条件下的自由基俘获实验对比,图8(d~f)为 NaNbO_3 在相应条件下的结果对比。如图8(a,d)所示,在弱可见光条件下,EDTA-2Na的加入使催化活性明显降低,说明弱可见光条件下 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ 起作用的自由基为 h^+ ;而对于 NaNbO_3 ,TBA、EDTA-2Na、L-AA引入后催化活性均有降低,对应自由基的俘获顺序为: $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$,表明光催化条件下 NaNbO_3 起作用的自由基为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。对于压电催化以及光-压电协同催化条件下,两样品中的活性物种均被EDTA-2Na和TBA捕获,这就说明两体系的活性物种均为 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基。

上述实验结果表明,退火前后在光-压电协同催化中起作用的均为 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$,基于此提出铌酸钠协同催化的可能机理。在光照射下,铌酸钠受激发产生电子和空穴(式1)^[29]。产生空穴 h^+ 可以结合溶液中的 OH^- ,产生 $\cdot\text{OH}$ (式2),同时溶液中的 O_2 可以吸收 e^- 成为 $\cdot\text{O}_2^-$ (式3),超氧离子可以进一步反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式4~6)。 $\cdot\text{OH}$ 自由基与 $\cdot\text{O}_2^-$ 是高活性物质,反应过程中产生的自由基及价带上积累的空穴与

TC 发生氧化还原反应进行降解(式 7)。



3 结论

本文利用水热法合成了 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 两种物相的铌酸钠纳米棒,并利用弱可见光模拟晴天和多云天气的水相环境,利用搅拌模拟

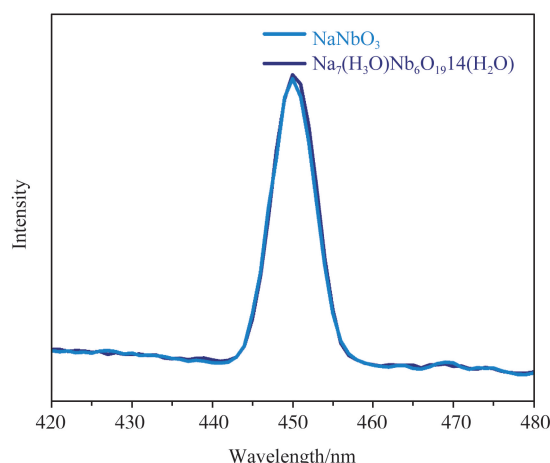


图 7 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 和 NaNbO_3 的 PL 光谱
Fig. 7 PL spectra of $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ and NaNbO_3

夜晚或光照条件较差的天气下水流对催化剂的应力作用,利用可见光-压电协同催化模拟自然水体环境中白天水流条件以及不同天气条件下铌酸钠对四环素的降解效率。实验结果表明,虽然两种铌酸钠纳米棒的光催化降解效率相差不大,但 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}14(\text{H}_2\text{O})$ 因其更好的压电性能,在光-压电协同催化中有效提升了铌酸钠的光生电子空穴的分离效率,大幅提升了体系的光-压电协同催化活性,使其在自然环境中能够更充分地利用阳光和水波能等,实现污染物的高效降解。该结果能够为开发和优化光-压电协同催化剂提供实验参考和理论支撑。

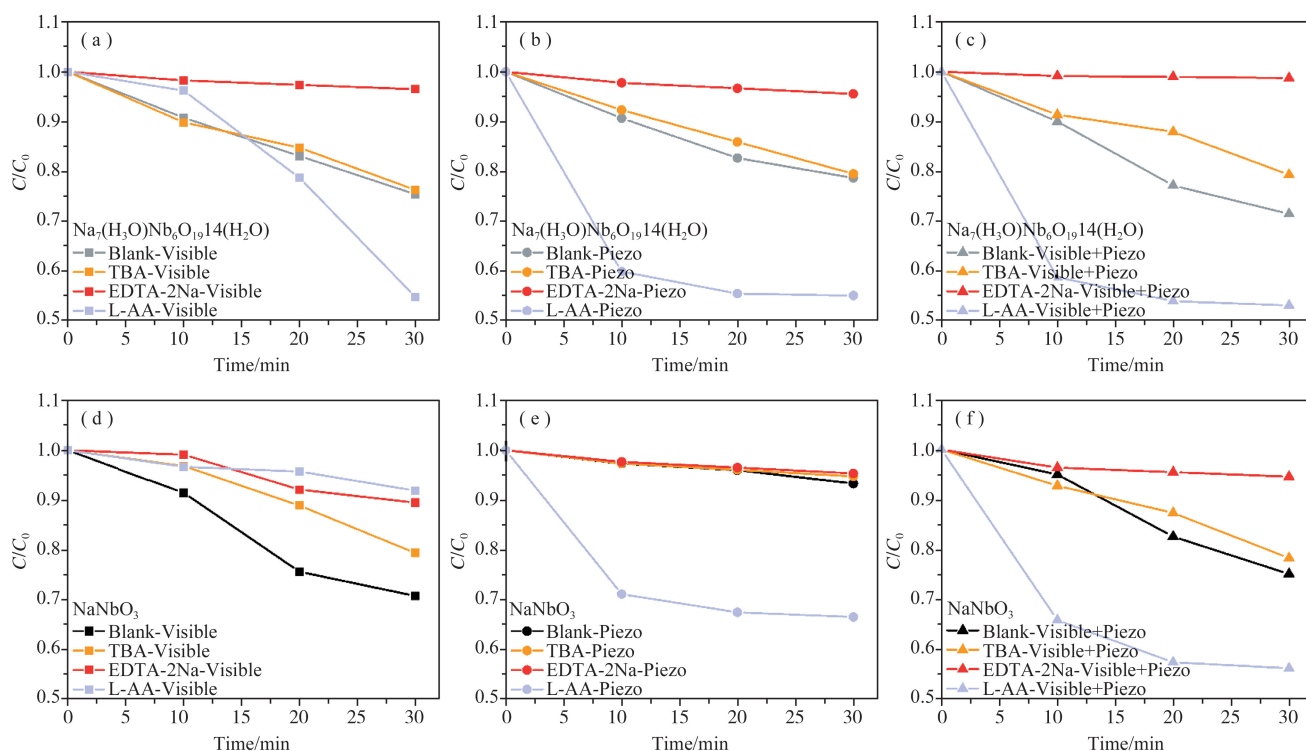


图 8 不同催化条件下的自由基捕获实验

Fig. 8 Capture experiments of active species under different catalytic conditions

参 考 文 献

- [1] ALI N S, KALASH K R, AHMED A N, et al. Performance of a solar photocatalysis reactor as pretreatment for wastewater via UV, UV/TiO₂, and UV/H₂O₂ to control membrane fouling[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 16782.
- [2] 孙奇薇, 薛国梁, 刘琼, 等. NaNbO_3 粉末的形貌调控及其压电催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3315-3324.

- [3] 李耀宇, 李荣, 黄宇. 压电光催化环境污染控制研究进展[J]. 地球环境学报, 2022, 13(1): 11-32.
- [4] LI H, SONG Y, ZHANG J, et al. Turbulence enhanced ferroelectric • nanocrystal-based photocatalysis in urchin-like $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ micro-spheres for hydrogen evolution[J]. Nanoscale Advances, 2021, 3(19): 5618-5625.
- [5] WU Y, CHAN S Y, XU J, et al. Multiphoton upconversion materials for photocatalysis and environmental remediation[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2021, 16(18): 2596-2609.
- [6] KUMAR S G, DEVI L G. Review on modified TiO_2 photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(46): 13211-13241.
- [7] HONG K S, XU H, KONISHI H, et al. Direct water splitting through vibrating piezoelectric microfibers in water[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(6): 997-1002.
- [8] 孙奇薇, 薛国梁, 周学凡, 等. 压电催化降解有机污染物的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 1997-2013.
- [9] WANG L, WANG J, YE C, et al. Photodeposition of CoO_x nanoparticles on BiFeO_3 nanodisk for efficiently piezocatalytic degradation of rhodamine B by utilizing ultrasonic vibration energy[J]. Ultrasonics sonochemistry, 2021, 80: 105813.
- [10] WANG P, LI X, FAN S, et al. Impact of oxygen vacancy occupancy on piezo-catalytic activity of BaTiO_3 nanobelt[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 279: 119340.
- [11] LIN E, QIN N, WU J, et al. BaTiO_3 nanosheets and caps grown on TiO_2 nanorod arrays as thin-film catalysts for piezocatalytic applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(12): 14005-14015.
- [12] ZHANG S, CHEN D, LIU Z, et al. Novel strategy for efficient water splitting through pyro-electric and pyro-photo-electric catalysis of BaTiO_3 by using thermal resource and solar energy[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284: 119686.
- [13] XIAN T, YANG H, DAI J F, et al. Photocatalytic properties of BiFeO_3 nanoparticles with different sizes[J]. Materials Letters, 2011, 65(11): 1573-1575.
- [14] PARK J M, NAKASHIMA S, SOHGAWA M, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of polycrystalline BiFeO_3 thin films prepared by pulsed laser deposition under magnetic field[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51(9S2): 09MD05.
- [15] SANGIAN H, MIRZAEI O, TAJALLY M, et al. Monitoring the Bi/Fe ratio at different pH values in BiFeO_3 nanoparticles derived by normal and reverse chemical co-precipitation: a comparative study on the purity, microstructure and magnetic properties[J]. Ceramics International, 2018, 44(5): 5109-5115.
- [16] TU C Y, WU J M. Localized surface plasmon resonance coupling with piezophototronic effect for enhancing hydrogen evolution reaction with Au@MoS_2 nanoflowers[J]. Nano Energy, 2021, 87: 106131.
- [17] 薛国梁, 孙奇薇, 周学凡, 等. 铌酸钠粉末压电催化降解罗丹明 B 性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2051-2058.
- [18] 孙术博, 于海瀚, 李强, 等. $\text{NaNbO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的可控构筑及其压电光催化性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(3): 1534-1540.
- [19] LI G, YANG N, WANG W, et al. Synthesis, photophysical and photocatalytic properties of N-doped sodium niobate sensitized by carbon nitride[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(33): 14829-14833.
- [20] WANG Z, LI Y, CHEN B, et al. Self-assembled $\text{NaNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (ferroelectric-semiconductor) heterostructures grown on LaAlO_3 substrates[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(13): 132902.
- [21] SHANKER V, SAMAL S L, PRADHAN G K, et al. Nanocrystalline NaNbO_3 and NaTaO_3 : rietveld studies, Raman spectroscopy and dielectric properties[J]. Solid State Sciences, 2009, 11(2): 562-569.
- [22] LI G, YANG N, WANG W, et al. Synthesis, photophysical and photocatalytic properties of N-doped sodium niobate sensitized by carbon nitride[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(33): 14829-14833.
- [23] REZNITCHENKO L A, TURIK A V, KUZNETSOVA E M, et al. Piezoelectricity in NaNbO_3 ceramics[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001, 13(17): 3875.
- [24] YU Z, GONG H, XU J, et al. Exploiting photoelectric activities and piezoelectric properties of NaNbO_3 semiconductors for point-of-care immunoassay[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94: 3418-3426.
- [25] SINGH S, KHARE N. Coupling of piezoelectric, semiconducting and photoexcitation properties in NaNbO_3 nanostructures for controlling electrical transport: Realizing an efficient piezo-photoanode and piezo-photocatalyst[J]. Nano Energy, 2017, 38: 335-341.
- [26] IRFAN S, SHEN Y, RIZWAN S, et al. Band-gap engineering and enhanced photocatalytic activity of Sm and Mn doped BiFeO_3 nanoparticles[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(1): 31-40.
- [27] MUSHTAQ F, CHEN X, HOOP M, et al. Piezoelectrically enhanced photocatalysis with BiFeO_3 nanostructures for efficient water remediation[J]. Iscience, 2018, 4: 236-246.
- [28] ZHOU L, DAI S, XU S, et al. Piezoelectric effect synergistically enhances the performance of $\text{Ti}_{32}\text{-oxo-cluster}/\text{BaTiO}_3/\text{CuS}$ pn heterojunction photocatalytic degradation of pollutants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 291: 120019.
- [29] SHARMA A, BHARDWAJ U, JAIN D, et al. NaNbO_3 nanorods: photopiezocatalysts for elevated bacterial disinfection and wastewater treatment[J]. ACS Omega, 2022, 7(9): 7595-7605.

(责任编辑:蒲锡鹏)