DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41033

压电催化降解有机污染物的研究进展

孙奇薇，薛国梁，周学凡，罗　行，周科朝，张　斗

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室，长沙 410083)

摘　要：压电催化是指利用微小机械能实现催化的过程，它能够有效利用环境中的机械能如噪声、震动等降解有机污染物、分解水制氢和还原二氧化碳。本文主要概述了压电催化的原理，介绍了利用压电催化效应降解有机污染物的研究进展，总结了催化体系创新、形貌调控和异质结构等提高催化效率的方法，特别对压电−光协同催化材料体系的特殊结构进行了描述，并拓展介绍压电催化的其他应用领域，对研究前景进行了展望。

关键词：压电催化；降解；有机染料；协同催化；催化效率；催化机理；异质结构

文章编号：1004-0609(2021)-08-1997-17　　**中图分类号：**TB321　　**文献标志码：**A

引文格式：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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41033

SUN Qi-wei, XUE Guo-liang, ZHOU Xue-fan, et al. Research progress in piezoelectric degradation of organic pollutants[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 1997−2013. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41033

近年来我国工业加速发展，工业废水排放量逐年增加[1]，导致河流和地下水污染日趋严重。水污染的来源广泛[2]，可分为物理性污染、化学性污染和生物性污染三类。物理性污染是指水中的固体物质和高于常温的水，主要包括放射性污染和热污染；化学性污染是由未处理的废水造成的，污染物分为有机污染物和无机污染物两类，其中有机污染物主要包括苯、酚、石油及其制品，无机污染物主要包括铅、汞、氮、磷等[3]；生物性污染是病原微生物进入水体造成的[4]。这些废水都会对人的健康造成严重影响[5]。

由于污染物成分复杂，目前化学性污染难以解决。其中内分泌干扰物废水、染料废水和垃圾渗滤液因富含难降解有机物如苯系、硝基苯系、卤代化合物、偶氮染料、酚类等，很难找到有效的方法处理这些废水[6]。随着中国印染工业的快速发展，染料废水所带来的环境污染问题尤其严重[7]。染料分子结构稳定、不易降解，且成分复杂、重金属含量高[8]，这些特性导致染料废水较难处理。科技论文中的处理方如吸附[9−10]、沉淀法[11−12]等都不能彻底解决这一问题。例如，吸附法只是将污染物从一个体系转移到另一个体系，还需进行额外的降解处理。沉淀法是将废水沉淀，并没有从根本上解决污染物。因此，迫切需要一种低成本、低能耗和高效的办法处理废水。

在这一背景下，催化被认为是一种有效的废水处理方法。目前，催化已经在降解污染物上取得较大进展，常见的催化方式有光催化、电催化、生物催化等。光催化是指光触媒在太阳光的照射下产生羟基自由基、超氧自由基等活性物质，具备抗菌、分解油污、空气净化的作用，光触媒材料最常见的是纳米二氧化钛[13]。电催化是指利用电能使电极、

基金项目：国家自然科学基金资助项目(U19A2087，52002404)；湖南创新型省份建设专项(2020GK2062)
收稿日期：2021-01-29；**修订日期：**2021-06-30
通信作者：罗　行，副教授，博士；电话：0731-88877196；E-mail：hangluo@csu.edu.cn
张　斗，教授，博士；电话：0731-88877196；E-mail：dzhang@csu.edu.cn

电解质界面上的电荷转移加速反应的一种催化作用，催化剂为金属和半导体等电性材料，应用于有机污水的处理等领域。生物催化是指利用酶或者生物有机体作为催化剂进行化学转化的过程，又被称为生物转化，在化工、医药、材料、环境等领域广泛应用[14]。压电催化是一种新的催化方式[15]，利用微小的机械振动在压电材料表面产生电荷，进而生成·OH 和·O_2^-等活性基团实现催化，有效利用环境中无处不在的机械能如噪声、震动等，减少了能源消耗。压电催化最近在降解各类有机污染物方面，尤其是在降解有机染料方面取得重大进展，在其他应用领域如分解水制氢[16]、二氧化碳还原等方面也取得了研究进展。

目前，研究者们对压电催化降解有机污染物已开展了大量研究，为了提高催化效率，催化体系由传统的压电材料如 $BaTiO_3$ 转向新型材料如 MoS_2，压电材料的形貌也由纳米颗粒、纳米线向纳米四针(nanotetrapods)、纳米花(nanoflowers)等特殊结构改变，压电−光协同催化为高催化效率提供可能。本文主要从压电催化、压电−光协同催化降解有机污染物出发，介绍了压电催化的原理、主要研究进展和研究展望。

1 催化的概述与基本原理

1.1 常见的催化方式

1.1.1 光催化

光催化是指半导体材料在光的激发下产生空穴−电子对，空穴−电子对参与氧化还原反应的过程。1976 年 CAREY 等[17]使用二氧化钛光催化脱氯，正式提出将半导体材料用于光催化。NASERI 等[18]利用电纺制备了 ZnO/CuO 纳米纤维，发现光催化机理如图 1 所示。在氙灯照射下，ZnO 和 CuO 结构中产生电子和空穴。由于 ZnO/CuO 化合物具有特殊的能带边缘取向，ZnO 导带中的光激发电子可以转移到 CuO 导带，与 Cu(Ⅱ)反应生成 Cu(Ⅰ)；生成的 Cu(Ⅰ)将溶解的 O_2 分子还原为 H_2O_2，H_2O_2 和水分子与产生的空穴反应产生羟基自由基·OH，以此分解有机污染物。因此当吸收的光子能量等于或超过半导体光催化剂的带隙时，光激发电子就会从光催化剂的价带迁移到空导带，开始进行光催化反应。由于光催化是利用太阳能进行催化，而太阳能是一种绿色无污染的清洁能源，因此光催化技术受到研究者们的广泛关注。

光诱导的载流子复合导致电子和空穴在它们开始催化过程之前就被中和，阻碍了光催化活性，因此光催化的稳定性较差，量子效率较低。此外，半导体光吸收范围有限，不能充分利用太阳辐射能量。为了提高光吸收范围，WANG 等[19]通过化学气相沉积制备了新型的 $MoO_2/MoS_2/TiO_2$ 夹心异质结构，此异质结构具有接近全光谱的吸收范围，大大提高了其对水分解的光催化活性，H_2 的产率较高。光催化也应用于降解有机污染物领域。RANGKOOY 等[20]使用 TiO_2-ZnO 纳米颗粒和涂覆在活性炭上的 TiO_2-ZnO 复合材料在紫外线辐射下光催化去除二甲苯，找到了从污染空气中去除二甲苯的合适方法。

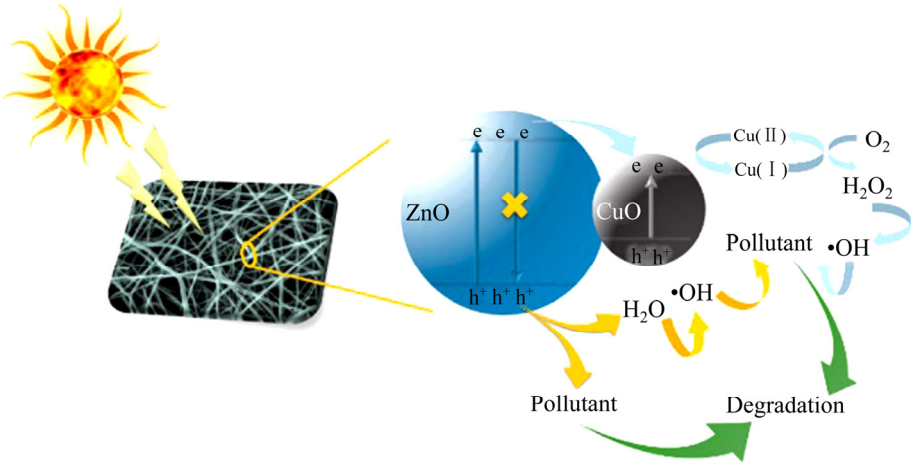

图 1 ZnO/CuO 系统的能带边缘排列示意图以及所电荷转移机理和降解污染物的中间反应[17]

Fig. 1 Schematic diagram of band edge alignment of ZnO/CuO system along with proposed mechanism of charge transfer as well as intermediate reactions for degradation of pollutant[17]

1.1.2　电催化

电催化是指利用电能使电极、电解质界面上的电荷转移加速反应的一种催化作用，也被称为电化学氧化。电化学氧化法分为阳极氧化和阴极间接氧化,其中阳极氧化(AO)较为常见，有机污染物可以通过电荷转移在阳极表面直接发生氧化。阴极间接氧化是指与吸附在阳极表面的或主体溶液中的试剂如 O_3、过硫酸盐和 H_2O_2 等发生的氧化[21]。

氢气是一种能量密度大、燃烧热值高的清洁能源[22]。传统制氢方法主要有天然气制氢、煤制氢、甲醇等化合物制氢[23]，这些方法消耗了大量不可再生资源。而电解水制氢[24]在消耗大量电能的同时产氢效率不高，因此研究者致力于寻找更加节能高效的制氢方式。DA SILVA 等[25]通过在 TiO_2 纳米线上负载 PdPtNPs 的载体和活性相，以获得用于氧还原和水分解反应的高活性电子/光催化剂，研究发现通过优化 PdPt 的负载量，光催化和电催化活性均得到改善。

开发具有优异催化性能的催化剂应用于双功能电解池是目前研究的热点，这一双功能电解池能实现在阴极发生氢气的析出反应、在阳极发生小分子氧化反应[26]。在阳极能替代析氧反应的小分子有尿素[27]、甲醇[28]等，利用析氧反应降解小分子有机污染物可以有效地缓解水污染问题。

1.1.3　生物催化

生物催化是指利用酶或者生物有机体作为催化剂进行化学转化，又被称为生物转化。酶是出色的生物催化剂，但是提高其纯度水平、稳定性和活性的成本较高。CAPELA 等[29]发现基于离子液体的双相水性增强漆酶活性。YANG 等[30]发现与纯丙酮相比，在含有阴离子 PF 6、BF 4 和 TF 2N 的丙酮离子液体系统中，米曲霉全细胞对螺旋苯甲酰化的催化能力显著提高。在生物催化上，无机纳米材料既可以表现出类似酶的活性，又可以在极端条件为酶提供保护，或者利用自身的某些特性如光、电性能促进生物体内部的催化反应等[31]。

1.2　压电催化效应的提出

2010 年，HONG 等[32]首次提出了将电化学能直接转化为化学能的压电电化学效应机制。他们合成了压电 ZnO 微米纤维和 $BaTiO_3$ 微树枝状晶体，通过超声波振动分解 H_2O 产生 H_2 和 O_2。作用在材料上的力引起 ZnO 的变形，在材料的表面上产生了应变感应的电势，使电荷转移到水分子上进行分解反应。这项研究为直接水分解提供了一种简单且低成本的技术，该技术可以利用日常生活中被浪费的能源(例如来自环境的噪声或杂散振动)来产生氢燃料。

继第一次发现压电电化学效应并利用其分解 H_2O 制 H_2 后，HONG 等[33]研究发现压电电化学效应可用于分解偶氮染料酸性橙 7(Acid orange 7, AO7)，机理如图 2 所示。在超声波的振动下 $BaTiO_3$ 微树枝状晶体变形，在带负电荷的一侧表面电子吸引水分子中的氢并产生氢自由基，该氢自由基与水反应产生氢气和羟基自由基。在带正电的一侧会积累空穴，吸引带负电荷的羟基上的电子形成羟基自由基，系统中形成的羟基自由基是反应中 AO7 降解的主要原因。

针对压电催化降解有机污染物的研究随之兴起。LIN 等[34]利用水热法合成 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 纤维，以此作为催化剂降解 AO7 染料废水，降解率高达 80%。LAN 等[35]利用四方 $BaTiO_3$ 纳米/微米级颗粒压电催化降解非染料污染物 4-氯酚(4-CP)，他们发现变形产生的压电势不仅可以成功降解 4-氯苯酚，还可以对其有效地脱氯。GAO 等[36]将 ZnO 纳米粒子负载到碳纳米管(CNTs)上，然后用 Ni 网保持并浸入亚甲基蓝(MB)水溶液搅拌，CNTs 变形产生的压电效应会催化降解亚甲基蓝。

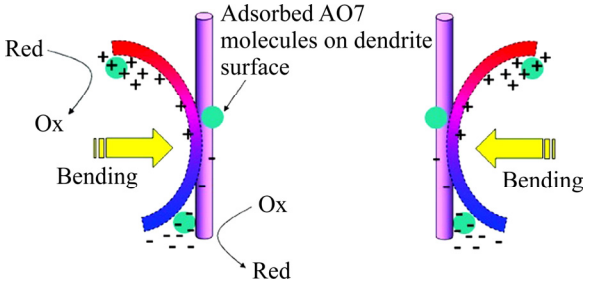

图 2　$BaTiO_3$ 微树枝状晶体变形产生电荷使 AO7 发生氧化还原反应而分解原理图[33]

Fig. 2　Schematic diagram of $BaTiO_3$ microdendrites deformed to generate charge and cause AO7 to undergo redox reaction and decomposition[33]

1.3 压电催化的本质与实验方法

压电催化的本质是压电效应产生电荷，电荷参与化学反应[37]。压电效应可分为正压电效应和逆压电效应，正压电效应是指压电材料受外力变形后表面产生电荷，是一种能够将机械能转化为电能的机制；逆压电效应是指施加电场到压电材料极化方向上时产生形变，是一种能够将电能转化为机械能的机制。压电催化利用了正压电效应，且压电系数与压电催化活性之间呈现线性关系[38]。

1.3.1 实验方法

常见的试验方法是选择一种染料如甲基橙(MO)、罗丹明 B(RhB)等作为目标污染物，通过染料的浓度变化测试催化剂的降解效率。通常将压电陶瓷材料分散在染料水溶液中形成悬浮液，然后将溶液避光搅拌以达到完全的吸附−解吸平衡，接下来放入超声波清洁器内超声，定期收集混合溶液，离心得到澄清溶液，最终通过紫外−可见(UV-vis)吸收光谱法测定溶液中的染料浓度。

此外，还需重复试验评估催化剂的循环稳定性。压电催化实验完成后，将剩余的混合物离心，将残留的压电陶瓷用去离子水洗涤并干燥。回收的压电陶瓷再次进行压电催化实验，重复上述过程 4~5 次完成循环稳定性测试[39]，结果如图 3 所示。

1.3.2 机理探究

为了进一步了解压电催化的机理，研究者通常使用自由基和空穴的清除剂来确定压电催化降解过程中主要的活性种。通常选择叔丁醇(TBA)作为羟基自由基清除剂[40]，乙二胺四乙酸二钠(EDTA)作为空穴清除剂[41]，苯醌(BQ)作为其他超氧化自由基的清除剂[42]。WANG 等[43]利用 $NaNbO_3$ 纳米线降解 RhB，研究发现在没有其他清除剂的情况下，RhB 的降解率约为 80%。加入叔丁醇(TBA)后，RhB 的降解率显著降低，说明羟基自由基在压电催化过程中起着非常重要的作用。加入苯醌(BQ)后 RhB 的降解率降低，表明超氧化物自由基也是压电催化降解过程中的主要活性物质。加入乙二胺四乙酸二钠(EDTA)，染料的降解率略有降低，这表明空穴不是压电催化染料降解的关键活性物质。

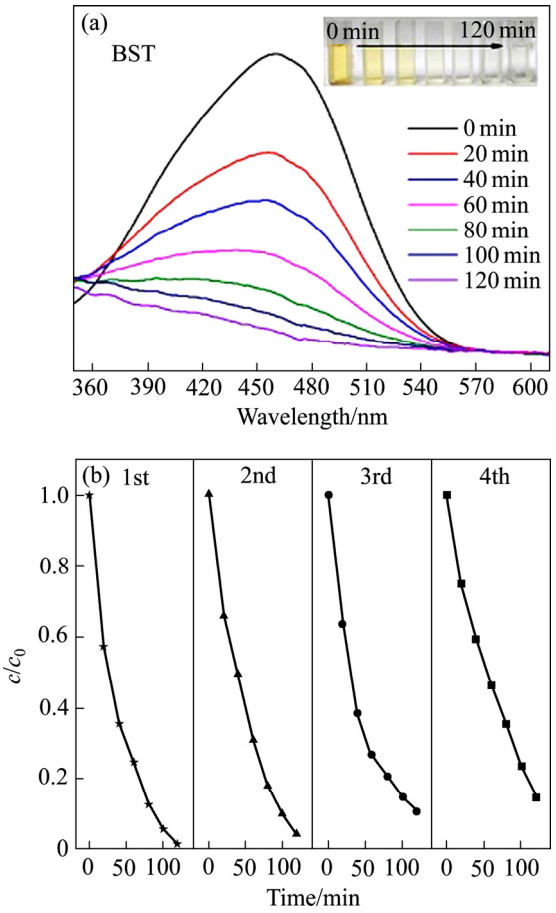

图 3 MO 压电催化紫外可见光谱和降解照片和 $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ NWs 在超声振动下降解 MO 的循环能力[39]

Fig. 3 UV-vis spectral absorption and photograph of MO piezocatalytic degradation(a) and recycling ability of $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ NWs for degrading MO under an ultrasonic vibration(b)[39]

2 压电催化效率的提升方法

2.1 压电材料的体系创新

MoS_2 纳米花的形貌与玫瑰花相似(见图 4)。WU 等[44]首次发现 MoS_2 纳米花(NFs)具有高效的压电催化作用，RhB 染料在避光的条件下 60 s 内降解了 93%，降解速率达到 40336×10^{-6} L/(mol·s)。压电响应显微镜(PFM)显示，在 MoS_2 NFs 的边缘部位产生了很强的压电势，MoS_2 NFs 的超高降解活性归因于 MoS_2 NFs 自发极化产生的电场，并导致 RhB 溶液中的极性分子水被吸收在 NF 的极化表面上。

WU 等[45]用 $MoSe_2$ 纳米花作为压电催化剂分解 RhB 染料。通过在避光的环境中施加机械力(例如超

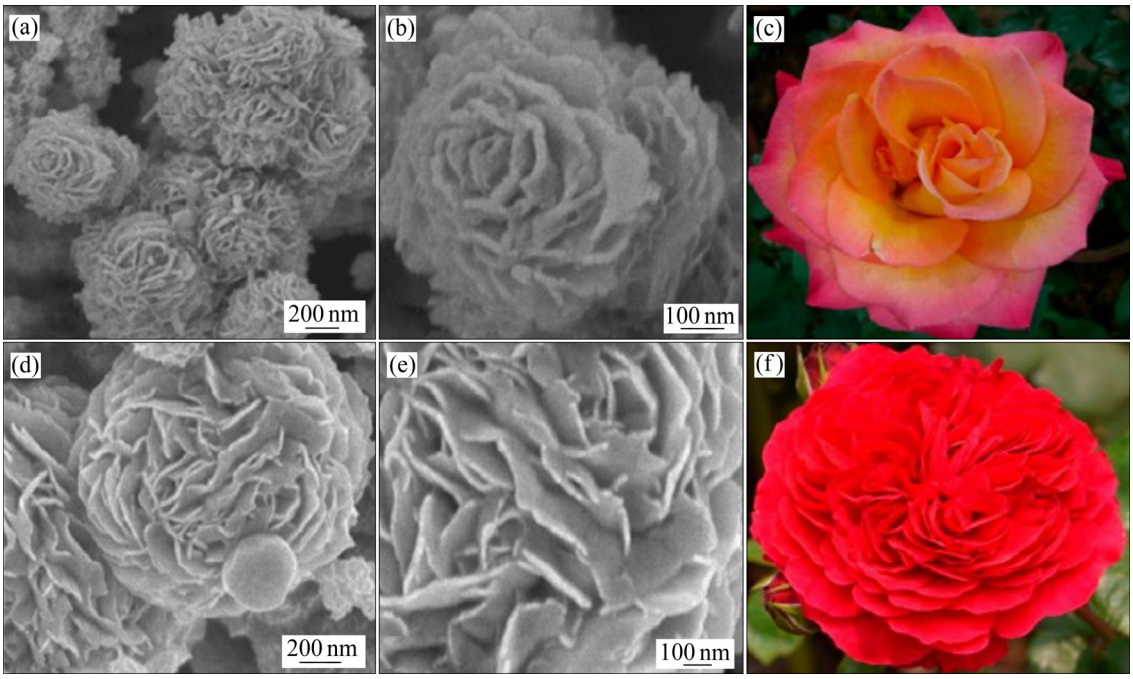

图 4　3D 分层 MoS_2/PANI 和 MoS_2/C 纳米花的 SEM 像以及两种中国月季的照片 [47]

Fig. 4　SEM images of 3D hierarchical MoS_2/PANI ((a), (b)) and MoS_2/C ((d), (e)) nanoflowers and photographs of two types of Chinese roses ((c), (f))[47]

声振动)，$MoSe_2$ 纳米花可以在 30 s 内成功分解 90% 的 RhB 染料，这是已报道的黑暗中最快的降解速率，约达到 69889×10^{-6} L/(mol·s)。压电响应力显微镜(PFM)和隧穿原子力显微镜(TUNA)揭示了 WS_2 NF 的巨大压电势[46]，这是过渡金属二硫化物具有高催化效率的原因。

2.2　压电材料的形貌调控

WU 等[48]研究发现与 $BaTiO_3$ 纳米球相比，$BaTiO_3$ 纳米线在 160 min 的压电催化过程中具有更强的压电催化活性。他们借助有限元方法(FEM)模拟了这些纳米材料中的压电势分布。模拟发现 $BaTiO_3$ 纳米线中较大的压电势能帮助电子和空穴更快地与溶解的氧和羟基反应形成·OH 和·O_2^-自由基。氧化还原反应消耗的自由电荷可以在吸收超声振动的机械能后通过热辐射再生，超声空化所引起的高频应变应力导致氧化还原反应产物快速积累，从而实现明显的压电催化作用。

NIE 等[49]通过 Zn-Al 层状双氢氧化物前体获得了超薄 ZnO/Al_2O_3 复合物并在超声作用下评估其压电催化活性。与厚度约 14 nm 的 ZnO/Al_2O_3 相比，超薄 ZnO/Al_2O_3 复合物在甲基橙染料(MO)降解方面表现出更高的压电催化反应速率。他们的实验和模拟结果表明，超薄 ZnO/Al_2O_3 更易弯曲变形，可以导致较高的压电势。复合物表面出现大量的氧空位(VO)，自由电荷的含量增加，压电势驱动 VO 在压电催化反应过程中参与自由基的生成。这项工作为优化压电催化材料提供了一种有效的方法。

2.3　压电材料异质结构与掺杂

异质结是指不同晶体半导体的两个层或区域之间的界面，多个异质结的组合称为异质结构。半导体异质结构一般是由两层以上具有不同能带隙的材料组成，可通过有利的能带排列促进电荷分离，减少重组损失。掺杂会在间隙中产生吸收态，从而吸收较低能级的光。

MENG 等[50]将制得的 Fe@3D-WS_2 纳米花在球磨活化下降解左氧氟沙星(LEVO)，发现 Fe@3D-WS_2 具有超长使用寿命、高降解效率以及“自我更新”行为。密度泛函理论(DFT)计算表明，Fe 原子与底物原子之间的相互作用可能弱化最近的 W—S 键，可以显著改善 WS_2 纳米层的非中心对称性质，

这有利于产生活性空位以及电子和空穴的分离。

ZHANG 等[51]提出了通过 Li 修饰 $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ (NKN)材料中的相界以提高压电催化活性，研究表明，具有正交相和四方相共存的 LNKN6(6%(摩尔分数)Li 掺杂的 NKN)具有出色的压电催化性能，可用于有机污染物的降解，是原始 NKN 的 3.2 倍。

WU 等[52]通过静电纺丝法制备了一种核/壳型 $BaTiO_3/TiO_2$ 纳米纤维纳米复合材料，其压电相产生的极化大幅度提高了催化剂的光催化性能。在超声和紫外线共同激发下，极化的 $BaTiO_3/TiO_2$ 纳米纤维氧化 RhB 染料的速率常数可以达到 9.67×10^{-2} min^{-1}，分别是仅紫外线照射下 TiO_2 纳米纤维和 $BaTiO_3/TiO_2$ 纳米纤维相应值的 3.51 倍和 3.22 倍。ZHANG 等[53]通过在 ZnO 纳米线表面装饰 Ag_2S 纳米粒子，将光响应扩展到可见光范围，可有效利用太阳能实现催化。其工作机理如图 5 所示，应变产生的正压电电荷有效地降低了势垒高度，极大地推动了跨 Ag_2S/ZnO 异质界面的电荷传输，进一步提高了杂化光催化剂的性能。压电 ZnO/$BaTiO_3$ 异质结构在超声激活下具有较高的宏观极化，因此能够促进光激发电子–空穴对的分离和转移[54]。

2.4 压电材料的极化

压电陶瓷是各向同性的多晶体，经极化工序处理后变成各向异性的多晶体，沿极化轴方向与非极化轴方向物理性质不同。压电陶瓷必须经过极化之后才具有压电性能。ZHANG 等[55]发现极化可以有效提高催化效率，他们研究了不同退火温度和不同电场下极化对 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$(KNN)压电活性的影响。极性 KNN 对 RhB 染料分子的降解活性比未极化样品高 253%。他们认为这是因为铁电结构域有序，通过内置电场有效降低了载流子的复合率。最终样品在 160 min 的机械振动后对 RhB(约 5 mg/L)的降解率高达 95.7%。

3 多效应(压电–光)协同催化

为了增强光催化过程中载流子的分离和迁移效率，研究者将光催化与压电效应组合到了一起，即“光–压电协同催化”。压电光催化效应是指将

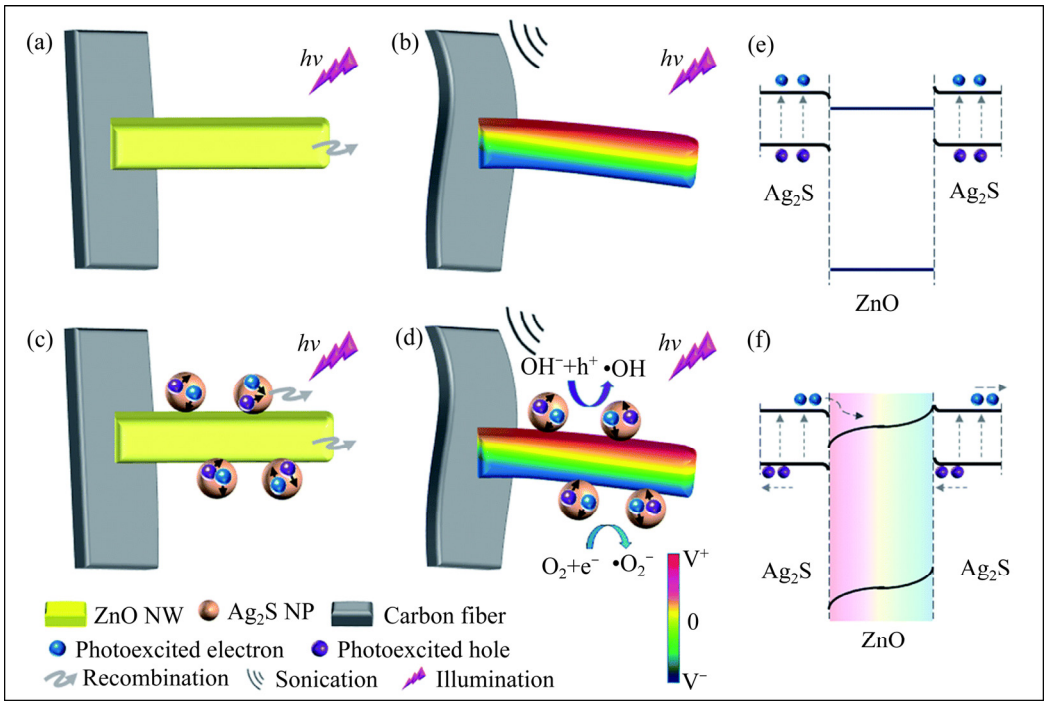

图 5 ZnO 和 Ag_2S@ZnO 光催化剂的工作机理[53]

Fig. 5 Working mechanism for ZnO and Ag_2S@ZnO photocatalysts[53] (To illustrate charge separation process under sonication conditions, background color indicates presence of piezopotential): ZnO and Ag_2S@ZnO NWs used as photocatalysts under light irradiation ((a), (c)) without and ((b), (d)) with sonication, respectively; Schematic band structures of Ag_2S/ZnO NW under only light illumination(e) and light illumination and sonication(f)

铁电/压电材料与光催化剂复合后，利用超声波驱动，抑制光生载流子在内建电场作用下的载流子屏蔽效应，实现长效增强光催化效果[56]。在超声波振动下进行催化实验时，SINGH 等[57]发现 $NaNbO_3$ 的光降解速率提高了约 115%。LEI 等[58]发现在压电振动的激发和 9 W 白光 LED 的照射下，BiOBr 催化剂显示出很高的催化分解有机染料的反应速率，分别是单独的光催化和压电催化反应的 5.62 和 11.0 倍。CHEN 等[59]发现压电促进了活性氧的产生和有机污染物的光降解。

XUE 等[60]通过耦合 ZnO 纳米线的压电和光催化特性，将光能和机械能共同用于降解有机染料。压电驱动的光生电子−空穴对的分离提高了 ZnO 纳米线降解 MB 的光催化活性。与非压电辅助光催化过程相比，内部压电光催化过程中更多的表面孔有助于形成更多的羟基自由基，从而提高光催化效率。

TU 等[61]发现 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 具有较高的压电催化性能，可用于超声辅助分解甲基橙、双酚 A 和四环素盐酸盐。此外，$Bi_4Ti_3O_{12}$ 微球光催化可以去除多形式污染物和抗生素(如双酚 A、罗丹明 B、氯四环素和盐酸四环素)，为其投入实际使用提供条件。HAO 等[62]发现 $Bi_2O_2(OH)(NO_3)$纳米片(BON-S)具有优异的光催化活性，并具有在紫外线下降解污染物和抗生素的通用性能。以 RhB 作为提供光诱导电子的敏化介质，BON-S 还显示出增强的可见光响应染料敏化降解活性。此外，BON-S 还表现出超声辅助的压电催化性能，用于分解甲基橙、双酚 A 和盐酸四环素，·OH 在压电催化过程中起主要作用，催化速率为 7.13 μmol/(L·h)。

3.1　混合光催化剂

由于大部分压电陶瓷并不具备被光激发的能力，因此研究者们利用压电陶瓷和光催化剂结合的方式实现压电−光协同催化。目前比较常见的方式有两种，一种是将光催化剂负载到压电陶瓷表面[63]，另一种是以光催化剂为壳、压电陶瓷为核的核壳结构[64]。

LI 等[65]发现压电催化提高光催化效率机理如图 6 所示。在光子激发下，如图 6(a)所示，Ag_2O 纳米颗粒中会产生电子和空穴对，由于载流子的随机运动导致电子和空穴之间的复合率很高，从而降低了其作为催化剂的功能。在 Ag_2O-$BaTiO_3$ 杂化纳米立方块中，沿其自发极化方向在 $BaTiO_3$ 纳米立方块内部产生电场，如图 6(b)所示。该极性电荷产生的电场是一种驱动力，用于吸引附着在左侧表面上的 Ag_2O 纳米颗粒中的空穴，使其向 $BaTiO_3$ 立方块的 C^-侧移动，同时电子被排斥纳米粒子的表面。另外，Ag_2O 纳米颗粒中的电子被吸引向 $BaTiO_3$ 立方块的 C^+侧移动，空穴移向 Ag_2O 纳米颗粒的表面。由于压电场的变化响应于超声波的激发，压电电荷将不会被完全屏蔽，因此只要同时提供光和超声照射，Ag_2O-$BaTiO_3$ 杂化纳米立方体就可以保持光降解活性。

FENG 等[66]发现具有核−壳结构的 PZT/TiO_2 催化剂在搅拌下承受不同的应力，将在 PZT 单晶核中产生大小不同的压电场。在紫外线辐射下，TiO_2 壳纳米颗粒中的自由电子−空穴电荷对被激发，然后载流子穿过 TiO_2 催化剂和溶液之间的能垒以实现氧化还原反应。当对 PZT 颗粒施加压缩应变时，会产生压电场，极化使 TiO_2 颗粒中自由电荷有效分离。$BiFeO_3/TiO_2$ 核壳纳米复合材料也表现出优异的协同催化活性[67]。

SUN 等[68]发现 Ag_2O/T-ZnO 纳米四针结构在超声/紫外线照射下的压电光催化活性可以实现有机污染物的超快降解。他们通过热蒸发法制备了四针状 ZnO 晶须(T-ZnO)纳米结构，并将 Ag_2O 纳米颗粒均匀地负载在 T-ZnO 纳米结构的整个表面上。以

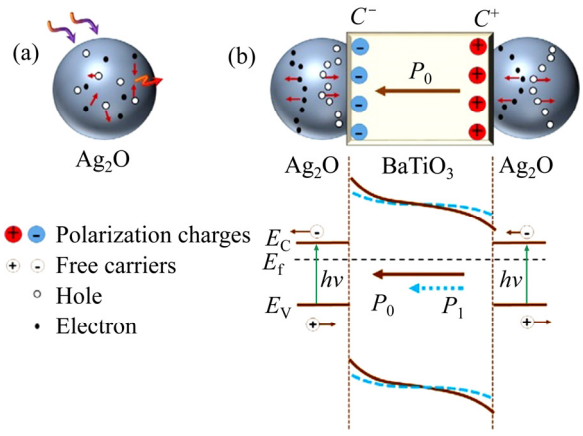

图 6　光子激发时 Ag_2O 纳米颗粒(a)和 Ag_2O-$BaTiO_3$ 纳米颗粒(b)中产生载流子示意图[65]

Fig. 6　Schematic diagram of carrier generation in Ag_2O nanoparticles (a) and Ag_2O-$BaTiO_3$ nanoparticles (b) during photon excitation[65]

亚甲基蓝(MB)为例，Ag_2O/T-ZnO 纳米结构在超声波和紫外线下可以 2 min 内完全降解 MB 水溶液(5 mg/L)。在此过程中，T-ZnO 纳米结构的压电场和 Ag_2O/T-ZnO 异质结的内建电场可以分离光生电子−空穴对，从而降低了复合率，增强光催化活性。

3.2 贵金属修饰提高催化效率

研究者们发现，将贵金属修饰在催化剂表面可以提高催化效率。由于太阳光催化过程中表面等离子体共振和压电光电子效应的耦合，贵金属纳米颗粒的局部表面等离子体共振效应可以增加可见光吸收，同时贵金属/压电陶瓷界面可以促进界面电荷转移并诱导光诱导载流子的分离，源自压电陶瓷变形的压电场可以进一步增强光生电子/空穴对的分离[69]。

3.3 压电陶瓷−聚合物复合材料

研究者们还尝试了将压电陶瓷与聚合物复合以实现高催化效率。QIAN 等[70]利用 $BaTiO_3$、PDMS 和砂糖获得 BTO-PDMS 复合多孔泡沫(见图 7)，并利用其进行催化，实验发现 RhB 染料溶液在 120 min 完全降解。图 7(e)显示了 BTO-PDMS 复合多孔泡沫催化剂在超声振动下的示意图。300 μm 范围的孔径适合压电催化，并具有减少二次污染和使材料与溶液充分接触的优点。很大的孔会降低泡沫的力学性能，这会导致复合泡沫在超声下被破坏，压电粒子流入水中。孔隙很小的泡沫可能会导致压电材料内部被覆盖，被遮盖的颗粒在压电催化过程中无法有效运行。

LIN 等[71]研究了聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-$ZnSnO_3$(ZTO)纳米复合材料的压电光催化和光电化学(PEC)性能。PVDF 和 PMMA 有利于 ZTO 纳米线的分散，并增加纳米复合材料与应力源之间的有效接触。DAI 等[72]发现超声波振动大大提高了罗丹明 B(RhB)在压电基复合光催化剂膜 PDMS-PMN-PT@TiO_2 的光催化降解效率，且该薄膜具有出色的循环稳定性。

3.4 纳米线阵列

纳米线阵列是一种有序的特殊结构，其应用受到广泛关注。WANG 等[73]通过两步水热反应制备的 $Zn_{1-x}SnO_3$(ZTO)纳米线阵列，并通过压电光催化分解 MB 染料。GUO 等[74]发现纯 ZnO 纳米阵列的降解速率、可见光利用率远低于 FeS/ZnO 纳米阵列，用 Ag_2S 纳米粒子修饰 ZnO 纳米线有效地稳定了反应中的光催化剂。

基于以上介绍的压电催化类型，表 1 总结了不同压电陶瓷催化降解染料所需的时间，从表中可以看出纳米花表现出最优异的催化效果。

4 压电催化的其他应用

4.1 压电催化分解水制氢

氢气被认为是理想的新能源，各国都在研究如何大量而廉价的生产氢气。压电催化制氢是一种新的制氢方式，受到研究者们的广泛关注。HONG 等[32]使用纤维状的 ZnO 和具有压电性质的树枝状 $BaTiO_3$ 催化剂，可以从水中生成 H_2 和 O_2。GUO 等[79]利用 Al@ $BaTiO_3$(Al/BTO)异质结构协同压电光催化分解水，H_2 产率达到 657 μmol/(h·cm^2)。SU 等[80]研究发现 $BaTiO_3$ 颗粒的粒径为 10 nm 时 H_2 的生成速率较快，达到了 655 μmol/(g·h)。许多二维的多层材料也可通过压电效应分解水制氢[81]。

ZHAO 等[82]在可见光照射下，使用单组分 CdS 压电光催化分解纯水制 H_2。他们将同时具备压电和可见光光催化性能的 CdS 纳米棒阵列原位组装在 FTO 基板上，以收集水中的太阳能和超声振动能。CdS 中超声感应的压电场驱动光生电荷载体的分离，与仅在可见光照射下进行分离相比，H_2 更容易析出。在优化的耦合场下，CdS 纳米棒阵列可实现 20 μL/h 的高 H_2 产率，远高于无支撑样品的 H_2 产率。

4.2 纳米发电机

利用纳米发电机产生的电荷来进行电化学反应，这是压电效应与电催化氧化技术的结合。纳米发电机可收集微小的机械能并将其转换为电能。研究发现，使用 rd-TENG 产生的电力，可以通过合理控制电化学氧化电位，选择性处理剧毒且致癌的 4-氨基偶氮苯，以产生 CO_2 或低聚物。GAO 等[83]的工作表明，通过合理设计可持续能源 rd-TENG，可以有效收集振动能量为染色废水的实际电化学处理提供动力。YANG 等[84]发现由摩擦式纳米发电机(TENG)和热电式纳米发电机(PENG)组成的混合动力电池可以用于收集机械能和热能。通过电化学技

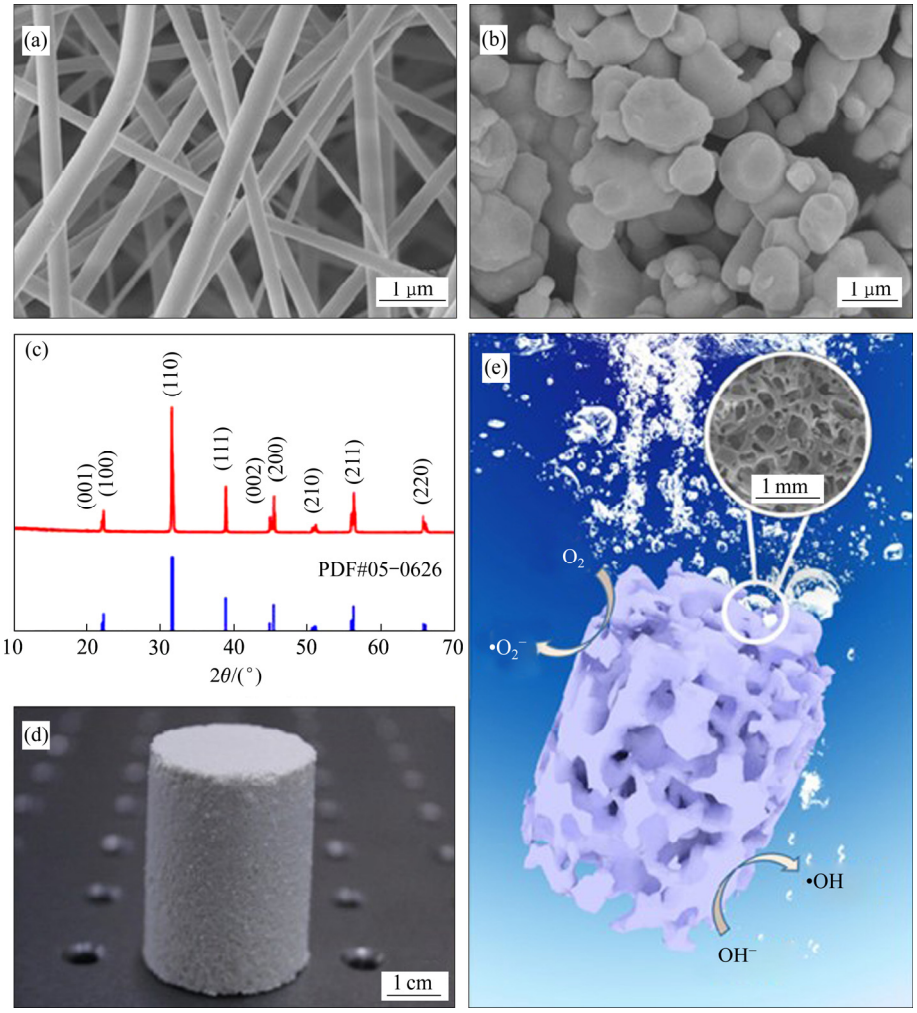

图 7　BTO-PDMS 的表征[70]

Fig.7　Characterization of BTO-PDMS[70]: (a) SEM image of precursor BTO prepared by electrospinning; (b) SEM image of BTO particles after annealing; (c) XRD patterns of BTO particles; (d) Image of BTO-PDMS composite porous foam catalyst; (e) Schematic diagram of porous piezo-catalysis process

表 1　不同压电陶瓷催化降解染料效率

Table 1　Efficiency of different piezoelectric ceramics in catalytic degradation of dye

Types of piezoelectric ceramics	Dye	Catalytic method	Degradation efficiency
$BaTiO_3$ nanofibers[75]	RhB	ultrasonic	97.5% degradation in 60 min
ZnO nanorods[76]	AO7	ultrasonic	80% degradation in 50 mins
$BiFeO_3$ micro-sheets[77]	RhB	ultrasonic	95% degradation in 80 min
MoS_2 nanoflowers[44]	RhB	ultrasonic	93% degradation in 60 s
$MoSe_2$ nanoflowers[45]	RhB	ultrasonic	90% degradation in 30 s
WS_2 nanosheets[48]	RhB	ultrasonic	65.7% degradation in 60 min
WSe_2 nanosheets[48]	RhB	ultrasonic	43.5% degradation in 60 min
Co doped MoS_2 ultrathin nanosheets[78]	MB	ultrasonic	99% degradation in 60 s
Ag/ZnO nanotetrapods[69]	MO	ultrasonic +light	Degraded completely within 25 min
Ag_2O/T-ZnO nanostructures[68]	MB	ultrasonic + ultraviolet light	Degraded completely within 2 min

术净化印染废水已被证明是一种非常有效的方法，但是所有这些电化学研究都需要外部电源，利用混合动力电池从环境中收集能量可以实现印染废水的自供电电化学降解。LIN 等[85]通过将 MoS_2/PDMS 纳米复合材料直接涂覆在金属格栅上，当水流(20 mL/s)通过纳米发生器时，可以产生 23 V 和 13 mA/m^2 的电输出。

4.3 压电纳米发电机−储能系统联用

XUE 等[86]将“机械能−电能−化学能”的转换结合在一起，实现了机械能到化学能的直接转换及存储。他们通过用压电聚偏二氟乙烯(PVDF)膜代替传统 Li 电池的聚乙烯(PE)隔膜，机械应变导致 PVDF 膜产生压电势从而起到了电荷泵的作用，驱动 Li 离子从阴极迁移到阳极，伴随着电极上的充电反应，机理如图 8 所示。这种方法可以应用于制造可持续充电的微型/纳米系统[87]和个人电子产品的自充电式动力电池(SCPC)[88−89]。

RAMADOSS 等[90]使用 MnO_2 纳米线作为正电极和负电极，并使用聚偏二氟乙烯(PVDF)-ZnO 膜作为隔膜(以及压电材料)，制造了压电驱动的自充电式超级电容器动力电池(SCSPC)，直接将机械能

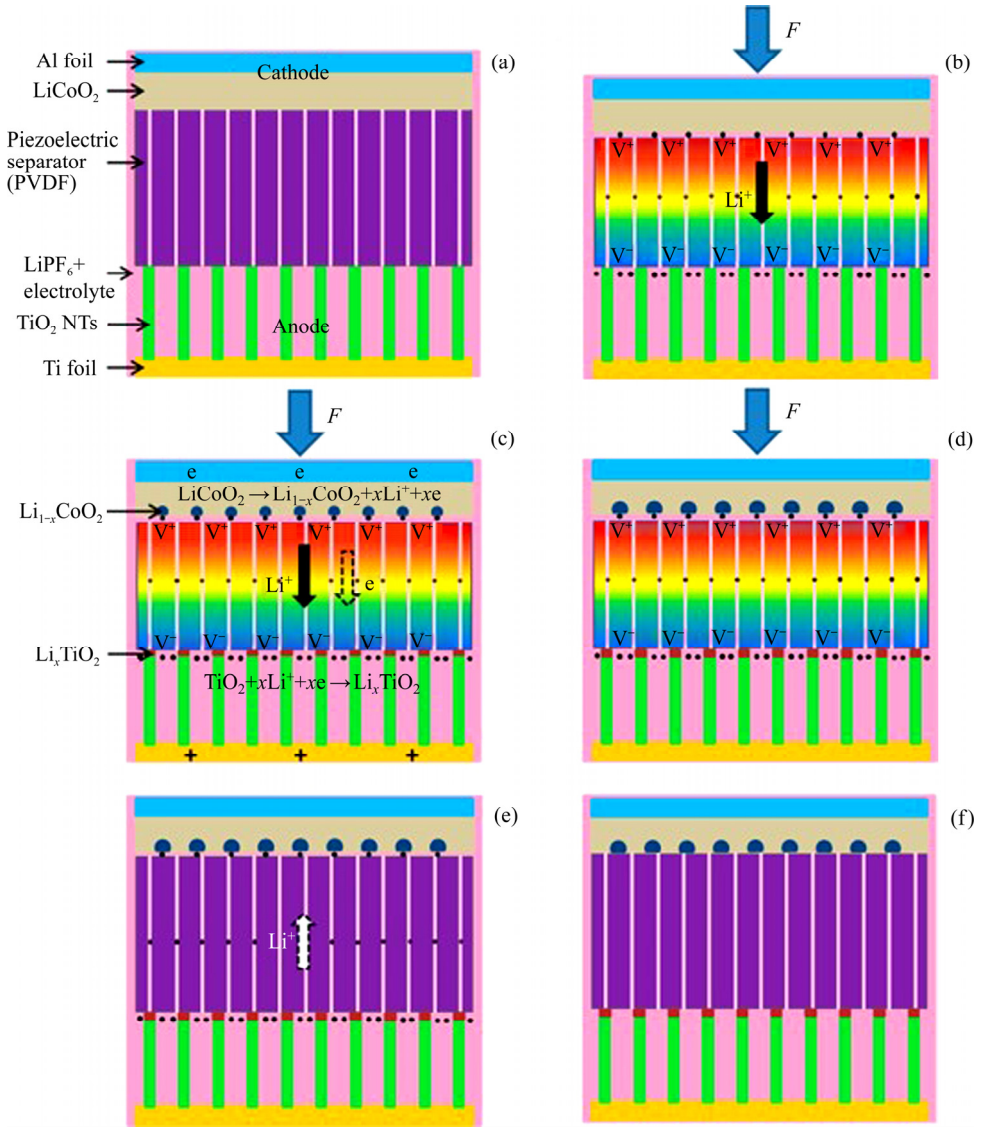

图 8 压应变驱动自充电电池的工作机理[86]

Fig. 8 Working mechanism of self-charging power cell driven by compressive straining[86]: (a) Schematic illustration of self-charging power cell in discharged state; (b) With compressive stress is applied onto device, piezoelectric separator layer creating piezopotential; (c) Li ions migrate through PVDF film under driving of piezoelectric field; (d) Two electrodes re-established chemical equilibrium and self-charging process ceasing; (e) When applied force released, piezoelectric field of PVDF disappearing. (f) This electrochemical system reaching new equilibrium, and cycle of self-charging completed

转化为电化学能，为制造自供电的柔性混合电子设备提供了可能性。SONG 等[91]将 PVDF 薄膜集成到超级电容器中，既是隔离器又是能量收集器。外部机械冲击会在 PVDF 薄膜上建立压电势，并驱动电解质中的离子向超级电容器电极的界面迁移，以电化学能的形式存储电能。

4.4　机械/热双催化

热电材料具有将热能转换成电能的潜力(能量转换率为 40%至 45%)，而且还具有分解某些有害有机污染物的能力。热催化是基于热电效应和电化学氧化还原，通过增加温度变化率或通过使用某些具有高热电系数的某些材料以获得高热催化性能[92]。热电材料如 PVDF[93]和 ZnO[94−95]可以同时收集热能和机械能，通过压电和热电收集振动和冷热能，可以实现热电纳米材料的高效机械/热双催化分解染料废水。

YOU 等[96]利用水热法合成 $NaNbO_3$ 纳米纤维，通过压电和热电收集振动和冷热能，实现了用于染料废水分解的高效机械/热双催化。在水溶液中，可以通过电荷转移在 $NaNbO_3$ 纳米纤维的表面上产生活性氧例如▪OH 和超氧阴离子($▪O_2^-$)，这些活性基团可以氧化环境中的染料分子，从而导致 RhB 染料在溶液中分解。研究发现在振动和 15~50 ℃的冷热循环作用下，$NaNbO_3$ 纳米纤维的双催化分解率可高达 86.5%，高于热解的约 63.3%或机械催化的分解率约 75.8%。实现了一种协同催化的新方式。

4.5　其他应用

压电催化具有广泛的应用领域，如催化聚合反应、杀菌等。ZHAO 等[97]基于 $BaTiO_3$ 纳米立方块的压电效应，引入超声激发以更新 $BaTiO_3$ 纳米立方体表面的压电电荷，并增强聚合反应。WANG 等[98]使用低浓度的 Cu 催化剂催化聚合反应。将大量单层二硫化钨嵌入 PDMS 可高效降解染料分子，还具有抗菌性能[46]，因此压电催化可用于杀菌[99]。此外，压电催化还可应用于骨修复领域[100]。

5　结论与展望

压电催化已被应用于多个领域，尤其是在降解有机污染物方向有较好的应用前景。目前的研究主要围绕以下几个方面。

1) 体系创新：从传统的压电陶瓷如 $BaTiO_3$、ZnO 向过渡金属二硫化物等新型压电陶瓷转变，$MoSe_2$ 纳米填料在黑暗中降解 RhB 染料展现了极高的降解效率，降解率在 30 s 内达到了 90%，催化时间由普遍的 1~2 h 缩减至 1 min。

2) 形貌调控：由简单的纳米颗粒、纳米棒发展到如今的纳米花、纳米四针。新形貌的出现大大提高了催化效率。

3) 异质结构与掺杂：异质结构可通过有利的能带排列促进电荷分离，减少重组损失。掺杂会在间隙中产生吸收态，从而吸收较低能级的光。

4) 协同催化：超声波抑制光生载流子在内建电场作用下的载流子屏蔽效应，能够长效增强光催化效果。将贵金属等纳米颗粒修饰在压电陶瓷表面，借助金属颗粒促进界面电荷转移并诱导光诱导载流子的分离，提高催化效率。压电材料与聚合物复合制备的多孔泡沫催化剂和膜催化剂有利于回收，减少了二次污染。

随着生活水平不断提高，人们的环保意识逐渐加强，对水污染防治的要求越来越高，废水处理的方式需要不断改进，且处理效率至关重要。由于催化能彻底降解污染物，可从根本上解决污染问题，压电催化作为一种新的催化方式，在降解有机污染物方面已取得大量进展，尤其是在提高光催化效率上，为其投入实际应用提供可能。未来我们期望可利用微小的震动、噪声等实现压电催化，这样既可以处理水污染问题，也可以减少能源损耗。此外，压电催化为制备清洁能源氢气提供了新的思路，能有效帮助解决能源问题。

REFERENCES

[1] 张书荣. 环境保护中水污染治理的措施分析[J]. 资源节约与环保, 2020, 222(5): 46−46.
ZHANG Shu-rong. Analysis of water pollution control measures in environmental protection[J]. Resource Conservation and Environmental Protection, 2020, 222(5): 46−46.

[2] 刘瑞聆. 从水污染的分类看水污染防治法的调整范围[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
LIU Rui-ling. Viewing the adjustment scope of the water

pollution prevention and control law from the classification of water pollution[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.

[3] 樊乃根. 中国水环境污染对人体健康影响的研究现状(综述)[J]. 中国城乡企业卫生, 2014, 29(1): 116−118.
FAN Nai-gen. Research status of the impact of water pollution on human health in China (review)[J]. China Urban and Rural Enterprise Health, 2014, 29(1): 116−118.

[4] 郭思, 刘燕, 杨楠桢, 等. Fenton 氧化法处理生物性污染废水[J]. 环境化学, 2009, 28(4): 487−491.
GUO Si, LIU Yan, YANG Nan-zhen, et al. Treatment of biologically polluted wastewater by Fenton oxidation method[J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(4): 487−491.

[5] 温关常. 水污染的危害与防治措施探讨[J]. 低碳世界, 2019, 9(8): 18−19.
WEN Guan-chang. Discussion on water pollution hazards and prevention measures[J]. Low Carbon World, 2019, 9(8): 18−19.

[6] 全学军, 徐云兰, 程治良. 难降解废水高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2018: 2−5.
QUAN Xue-jun, XU Yun-lan, CHENG Zhi-liang. Advanced oxidation technology for refractory wastewater[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018: 2−5.

[7] 李霖达, 覃思月, 苏卫平, 等. 结晶紫印染废水处理技术的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(S2): 179−183.
LI Lin-da, QIN Si-yue, SU Wei-ping, et al. Research progress of crystal violet printing and dyeing wastewater treatment technology[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 40(S2): 179−183.

[8] 公振宇. 印染废水水质特点及处理技术综述[J]. 江西化工, 2017(4): 24−27.
GONG Zhen-yu. Overview of the characteristics of printing and dyeing wastewater and its treatment technology[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2017(4): 24−27.

[9] 刘冰雪, 黄书鑫, 熊淑婷, 等. 植物纤维微球对不同染料溶液的吸附特征研究[J]. 湖北理工学院学报, 2017, 33(5): 25−28, 54.
LIU Bing-xue, HUANG Shu-xin, XIONG Shu-ting, et al. Study on the adsorption characteristics of plant fiber microspheres to different dye solutions[J]. Journal of Hubei Institute of Technology, 2017, 33(5): 25−28, 54 .

[10] 黄 凯, 李一飞, 焦树强, 等. 柠檬酸活化赤泥对亚甲基蓝染料废水的吸附净化作用[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3182−3188.
HUANG Kai, LI Yi-fei, JIAO Shu-qiang, et al. The adsorption and purification effect of red mud activated by citric acid on methylene blue dye wastewater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3182−3188.

[11] 车键勇, 张文娟, 马保中, 等. 含磷废水中稀土除磷及沉淀剂再生[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 114−124.
CHE Jian-yong, ZHANG Wen-juan, MA Bao-zhong, et al. Removal of phosphate and precipitant regeneration fromphosphorus-containing wastewater by rare earth[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 114−124.

[12] 徐 蕾, 郑雅杰, 彭映林, 等. 砷酸盐的溶解理论在含砷废水处理中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 724−735.
XU Lei, ZHENG Ya-jie, PENG Ying-lin, et al. Application of dissolution theory of arsenate in treatment of arsenic-containing wastewater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 724−735.

[13] YAO M, ZHAO J Z, LÜ S S, et al. Preparation and hydrogenation of urchin-like titania using a one-step hydrothermal method[J]. Ceramics International, 2017, 43(9): 6925−6931.

[14] 苏金环, 祝 俊. 生物催化的发展与展望[J]. 生物产业技术, 2010(4): 28−34.
SU Jin-huan, ZHU Jun. Development and prospects of biocatalysis[J]. Bioindustry Technology, 2010(4): 28−34.

[15] 曾 庆. 钛酸铋钠光催化与压电催化性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
ZENG Qing. Study on the photocatalytic and piezoelectric catalytic properties of sodium bismuth titanate[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.

[16] 张 森, 郑 莹, 韩仕强, 等. 低频超声驱动$BaTiO_3$压电-芬顿体系降解水中卡马西平[J]. 净水技术, 2020, 39(7): 130−138.
ZHANG Sen, ZHENG Ying, HAN Shi-qiang, et al. Low frequency ultrasonic driving $BaTiO_3$ piezoelectric-Fenton system to degrade carbamazepine in water[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(7): 130−138.

[17] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 1976, 16(6): 697−701.

[18] NASERI A, SAMADI M, MAHMOODI N M, et al. Tuning composition of electrospun ZnO/CuO nanofibers: Toward controllable and efficient solar photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(6): 3327−3338.

[19] WANG J H, ZHU H F, TANG S H, et al. Sandwich structure $MoO_2/MoS_2/TiO_2$ photocatalyst for superb hydrogen evolution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 842: 155869.

[20] RANGKOOY H A, JAHANI F, AHANGAR A S. Photocatalytic removal of xylene as a pollutant in the air using ZnO-activated carbon, TiO_2-activated carbon, and TiO_2/ZnO-activated carbon nanocomposites[J]. Environmental Health Engineering and Management Journal, 2020, 7(1): 41−47.

[21] 苗　菲. TiO_2/石墨复合材料电催化氧还原机理研究及类电芬顿应用[D]. 济南: 山东大学, 2020.
MIAO Fei. Study on the electrocatalytic oxygen reduction mechanism of TiO_2/graphite composite material and its electro-Fenton-like application[D]. Jinan: Shandong University, 2020.

[22] 于　蓬, 王　健, 郑金凤, 等. 氢能利用与发展综述[J]. 汽车实用技术, 2019(24): 22−25.
YU Peng, WANG Jian, ZHENG Jin-feng, et al. Overview of hydrogen energy utilization and development[J]. Automotive Practical Technology, 2019(24): 22−25.

[23] 王帅男, 周玉娴, 白明华, 等. 氢能开发及制备方法的选择[J]. 化工管理, 2020(7): 134−135, 151.
WANG Shuai-nan, ZHOU Yu-xian, BAI Ming-hua, et al. Hydrogen energy development and selection of preparation methods[J]. Chemical Management, 2020(7): 134−135, 151.

[24] 魏一聪. 高效的电解水制氢技术实验研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2019.
WEI Yi-cong. Experimental research on efficient hydrogen production technology from electrolyzed water[D]. Beijing: Beijing Jianzhu University, 2019.

[25] DA SILVA A G M, FERNANDES C G, HOOD Z D, et al. PdPt-TiO_2 nanowires: Correlating composition, electronic effects and O-vacancies with activities towards water splitting and oxygen reduction[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 277: 119177.

[26] 赵玲慧. 钴、镍的硒基催化剂制备及电催化性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2020.
ZHAO Ling-hui. Preparation and electrocatalytic performance of selenium-based cobalt and nickel catalysts[D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2020.

[27] AKYILDIRIM O, YUKSEK H, SARAL H, et al. Platinum nanoparticles supported on nitrogen and sulfur-doped reduced graphene oxide nanomaterial as highly active electrocatalysts for methanol oxidation[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2016, 27(8): 8559−8566.

[28] CHEN H Y, WANG A J, ZHANG L, et al. One-pot wet-chemical synthesis of uniform AuPtPd nanodendrites as efficient electrocatalyst for boosting hydrogen evolution and oxygen reduction reactions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(49): 22187−22194.

[29] CAPELA E V, VALENTE A I, NUNES J C F, et al. Insights on the laccase extraction and activity in ionic-liquid-based aqueous biphasic systems[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 248: 117052.

[30] YANG R L, WU T T, XU N N, et al. Improving whole-cell biocatalysis for helicid benzoylation by the addition of ionic liquids[J]. Biochemical Engineering Journal, 2020, 161: 107695.

[31] 潘永春. 无机纳米粒子在生物催化与医学上的应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
PAN Yong-chun. Application of inorganic nanoparticles in biocatalysis and medicine[D]. Xiamen: Xiamen University, 2019.

[32] HONG K S, XU H F, 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.

[33] HONG K S, XU H F, KONISHI H, et al. Piezo-electrochemical effect: A new mechanism for azo dye decolorization in aqueous solution through vibrating piezoelectric microfibers[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(24): 13045−13051.

[34] LIN H, WU Z, JIA Y M, et al. Piezoelectrically induced mechano-catalytic effect for degradation of dye wastewater through vibrating $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ fibers[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(16): 162907.

[35] LAN S Y, FENG J X, XIONG Y, et al. Performance and mechanism of piezo-catalytic degradation of 4-chlorophenol:

Finding of effective piezo-dechlorination[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(11): 6560−6569.

[36] GAO Y L, LI S J, ZHAO B G, et al. A synergistic approach to light-free catalysis using zinc oxide embedded multi-walled carbon nanotube paper[J]. Carbon, 2014, 77: 705−709.

[37] 邵登奎. 面向氧还原反应的压电催化研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018.
SHAO Deng-kui. Research on piezoelectric catalysis for oxygen reduction reaction[D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences), 2018.

[38] YUAN B W, WU J, QIN N, et al. Sm-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-x}PbTiO_3$ piezocatalyst: Exploring the relationship between piezoelectric property and piezocatalytic activity[J]. Applied Materials Today, 2019, 17: 183−192.

[39] YUAN B W, WU J, QIN N, et al. Enhanced piezocatalytic performance of $(Ba,Sr)TiO_3$ nanowires to degrade organic pollutants[J]. Acs Applied Nano Materials, 2018, 1(9): 5119−5127.

[40] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, GONZáLEZ R, et al. In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe^{2+} ions, and H_2O_2[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2015, 176/177: 120−129.

[41] CHAI Y Y, DING J, WANG L, et al. Enormous enhancement in photocatalytic performance of Ag_3PO_4/HAp composite: A Z-scheme mechanism insight[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2015, 179: 29−36.

[42] YUAN L, YANG M Q, XU Y J. Tuning the surface charge of graphene for self-assembly synthesis of a $SnNb_2O_6$ nanosheet-graphene (2D-2D) nanocomposite with enhanced visible light photoactivity[J]. Nanoscale, 2014, 6(12): 6335−6345.

[43] WANG S S, WU Z, CHEN J, et al. Lead-free sodium niobate nanowires with strong piezo-catalysis for dye wastewater degradation[J]. Ceramics International, 2019, 45(9): 11703−11708.

[44] WU J M, CHANG W E, CHANG Y T, et al. Piezo-catalytic effect on the enhancement of the ultra-high degradation activity in the dark by single- and few-layers MoS_2 nanoflowers[J]. Adv Mater, 2016, 28(19): 3718−3725.

[45] WU M H, LEE J T, CHUNG Y J, et al. Ultrahigh efficient degradation activity of single- and few-layered $MoSe_2$ nanoflowers in dark by piezo-catalyst effect[J]. Nano Energy, 2017, 40: 369−375.

[46] MASIMUKKU S, HU Y C, LIN Z H, et al. High efficient degradation of dye molecules by PDMS embedded abundant single-layer tungsten disulfide and their antibacterial performance[J]. Nano Energy, 2018, 46: 338−346.

[47] HU L R, REN Y M, YANG H X, et al. Fabrication of 3D hierarchical MoS_2/Polyaniline and MoS_2/C architectures for lithium-ion battery applications[J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2014, 6(16): 14644−14652.

[48] WU J, QIN N, BAO D H. Effective enhancement of piezocatalytic activity of $BaTiO_3$ nanowires under ultrasonic vibration[J]. Nano Energy, 2018, 45: 44−51.

[49] NIE Q, XIE Y F, MA J M, et al. High piezo-catalytic activity of ZnO/Al_2O_3 nanosheets utilizing ultrasonic energy for wastewater treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 242: 118532.

[50] MENG F Q, MA W, DUAN C Y, et al. High efficient degradation of levofloxacin by edge-selectively Fe@3D-WS_2: Self-renewing behavior and Degradation mechanism study[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2019, 252: 187−197.

[51] ZHANG A, LIU Z Y, XIE B, et al. Vibration catalysis of eco-friendly $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$-based piezoelectric: An efficient phase boundary catalyst[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2020, 279: 119353.

[52] WU J R, WANG W W, TIAN Y, et al. Piezotronic effect boosted photocatalytic performance of heterostructured $BaTiO_3/TiO_2$ nanofibers for degradation of organic pollutants[J]. Nano Energy, 2020, 77: 105122.

[53] ZHANG Y, LIU C H, ZHU G L, et al. Piezotronic-effect-enhanced Ag_2S/ZnO photocatalyst for organic dye degradation[J]. RSC Adv, 2017, 7(76): 48176−48183.

[54] ZHOU X F, WU S H, LI C B, et al. Piezophototronic effect in enhancing charge carrier separation and transfer in ZnO/$BaTiO_3$ heterostructures for high-efficiency catalytic oxidation[J]. Nano Energy, 2019, 66: 104127.

[55] ZHANG A, LIU Z Y, GENG X H, et al. Ultrasonic vibration driven piezocatalytic activity of lead-free $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ materials[J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 22486−22492.

[56] 李 豫. CdS 纳米颗粒/纳米线的制备及其压电光催化性

能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
LI Yu. Preparation of CdS nanoparticles/nanowires and their piezoelectric photocatalytic properties[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.

[57] 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.

[58] LEI H, ZHANG H H, ZOU Y, et al. Synergetic photocatalysis/piezocatalysis of bismuth oxybromide for degradation of organic pollutants[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 809: 151840.

[59] CHEN Y, DENG X M, WEN J Y, et al. Piezo-promoted the generation of reactive oxygen species and the photodegradation of organic pollutants[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2019, 258: 118024.

[60] XUE X Y, ZANG W L, DENG P, et al. Piezo-potential enhanced photocatalytic degradation of organic dye using ZnO nanowires[J]. Nano Energy, 2015, 13: 414−422.

[61] TU S C, HUANG H W, ZHANG T R, et al. Controllable synthesis of multi-responsive ferroelectric layered perovskite-like $Bi_4Ti_3O_{12}$: Photocatalysis and piezoelectric-catalysis and mechanism insight[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2017, 219: 550−562.

[62] HAO L, HUANG H W, GUO Y X, et al. Multifunctional $Bi_2O_2(OH)(NO_3)$ nanosheets with {001} active exposing facets: Efficient photocatalysis, dye-sensitization, and piezoelectric-catalysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 1848−1862.

[63] DAI B Y, LU C H, KOU J H, et al. Photocatalytic performance of PMN-PT@TiO_2 highly enhanced by alternative spatial electric field induced charge separation effect[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 988−995.

[64] HONG D Y, ZANG W L, GUO X, et al. High piezo-photocatalytic efficiency of CuS/ZnO nanowires using both solar and mechanical energy for degrading organic dye[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(33): 21302−21314.

[65] LI H D, SANG Y H, CHANG S J, et al. Enhanced ferroelectric-nanocrystal-based hybrid photocatalysis by ultrasonic-wave-generated piezophototronic effect[J]. Nano Lett, 2015, 15(4): 2372−2379.

[66] FENG Y W, LI H, LING L L, et al. Enhanced photocatalytic degradation performance by fluid-induced piezoelectric field[J]. Environ Sci Technol, 2018, 52(14): 7842−7848.

[67] LIU Y L, WU J M. Synergistically catalytic activities of $BiFeO_3/TiO_2$ core-shell nanocomposites for degradation of organic dye molecule through piezophototronic effect[J]. Nano Energy, 2019, 56: 74−81.

[68] SUN C, FU Y M, WANG Q, et al. Ultrafast piezo-photocatalytic degradation of organic pollutions by Ag_2O/tetrapod-ZnO nanostructures under ultrasonic/UV exposure[J]. RSC Advances, 2016, 6(90): 87446−87453.

[69] ZHANG L L, ZHU D, HE H X, et al. Enhanced piezo/solar-photocatalytic activity of Ag/ZnO nanotetrapods arising from the coupling of surface plasmon resonance and piezophototronic effect[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, 102: 27−33.

[70] QIAN W Q, ZHAO K, ZHANG D, et al. Piezoelectric material-polymer composite porous foam for efficient dye degradation via the piezo-catalytic effect[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019(11): 27862.

[71] LIN H M, CHANG K S. Synergistic piezophotocatalytic and photoelectrochemical performance of poly(vinylidene fluoride)-$ZnSnO_3$ and poly(methyl methacrylate)-$ZnSnO_3$ nanocomposites[J]. RSC Advances, 2017, 7(49): 30513−30520.

[72] DAI B Y, ZHANG L, HUANG H M, et al. Photocatalysis of composite film PDMS-PMN-PT@TiO_2 greatly improved via spatial electric field[J]. Applied Surface Science, 2017, 403: 9−14.

[73] WANG Y T, CHANG K S. Piezopotential-induced schottky behavior of $Zn_{1-x}SnO_3$ nanowire arrays and piezo-photocatalytic applications[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(8): 2593−2600.

[74] GUO X, FU Y M, HONG D Y, et al. High-efficiency sono-solar-induced degradation of organic dye by the piezophototronic/photocatalytic coupling effect of FeS/ZnO nanoarrays[J]. Nanotechnology, 2016, 27(37): 375704.

[75] XU X L, WU Z, XIAO L B, et al. Strong piezo-electrochemical effect of piezoelectric $BaTiO_3$ nanofibers for vibration-catalysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 762: 915−921.

[76] XU X L, JIA Y M, XIAO L B, et al. Strong vibration-catalysis of ZnO nanorods for dye wastewater decolorization

via piezo-electro-chemical coupling[J]. Chemosphere, 2018, 193: 1143−1148.

[77] YOU H L, JIA Y M, WU Z, et al. Strong piezo-electrochemical effect of multiferroic $BiFeO_3$ square micro-sheets for mechanocatalysis[J]. Electrochemistry Communications, 2017, 79: 55−58.

[78] YEIN W T, WANG Q, LI Y, et al. Piezoelectric potential induced the improved micro-pollutant dye degradation of Co doped MoS_2 ultrathin nanosheets in dark[J]. Catalysis Communications, 2019, 125: 61−65.

[79] GUO L M, ZHONG C F, CAO J Q, et al. Enhanced photocatalytic H_2 evolution by plasmonic and piezotronic effects based on periodic Al/$BaTiO_3$ heterostructures[J]. Nano Energy, 2019, 62: 513−520.

[80] SU R, HSAIN H A, WU M, et al. Nano-ferroelectric for high efficiency overall water splitting under ultrasonic vibration[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(42): 15076−15081.

[81] YOU H L, JIA Y M, WU Z, et al. Room-temperature pyro-catalytic hydrogen generation of 2D few-layer black phosphorene under cold-hot alternation[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2889.

[82] ZHAO Y, FANG Z B, FENG W H, et al. Hydrogen production from pure water via piezoelectric-assisted visible-light photocatalysis of CdS nanorod arrays[J]. Chem Cat Chem, 2018, 10(16): 3397−3401.

[83] GAO S Y, SU J Z, WEI X J, et al. Self-powered electrochemical oxidation of 4-aminoazobenzene driven by a triboelectric nanogenerator[J]. ACS Nano, 2017, 11(1): 770−778.

[84] YANG Y, ZHANG H L, LEE S M, et al. Hybrid energy cell for degradation of methyl orange by self-powered electrocatalytic oxidation[J]. Nano Lett, 2013, 13(2): 803−808.

[85] LIN J H, TSAO Y H, WU M H, et al. Single- and few-layers MoS_2 nanocomposite as piezo-catalyst in dark and self-powered active sensor[J]. Nano Energy, 2017, 31: 575−581.

[86] XUE X Y, WANG S H, GUO W X, et al. Hybridizing energy conversion and storage in a mechanical-to-electrochemical process for self-charging power cell[J]. Nano Letters, 2012, 12(9): 5048−5054.

[87] CANNARELLA J, ARNOLD C B. Toward low-frequency mechanical energy harvesting using energy-dense piezoelectrochemical materials[J]. Advanced Materials, 2016, 27(45): 7440−7444.

[88] XING L L, NIE Y X, XUE X Y, et al. PVDF mesoporous nanostructures as the piezo-separator for a self-charging power cell[J]. Nano Energy, 2014, 10: 44−52.

[89] GUO H Y, YEH M H, ZI Y L, et al. Ultralight cut-paper-based self-charging power unit for self-powered portable electronic and medical systems[J]. ACS Nano, 2017, 11(5): 4475−4482.

[90] RAMADOSS A, SARAVANAKUMAR B, LEE S W, et al. Piezoelectric-driven self-charging supercapacitor power cell[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 4337−4345.

[91] SONG R B, JIN H Y, LI X, et al. A rectification-free piezo-supercapacitor with a polyvinylidene fluoride separator and functionalized carbon cloth electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(29): 14963−14970.

[92] 陈汉林. 钴酸镧微结构调控及其热催化氧化甲苯性能的研究[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
CHEN Han-lin. Study on the microstructure control of lanthanum cobaltate and its thermal catalytic oxidation of toluene[D]. Guangzhou: University of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences), 2019.

[93] 李海洲. PVDF 基复合热释电材料的制备及其性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2019.
LI Hai-zhou. Preparation and performance of PVDF-based composite pyroelectric materials[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2019.

[94] 李雅楠. ZnO 基 MWNTs/PVDF 复合材料热电特性的研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2013.
LI Yan-an. Research on thermoelectric properties of ZnO-based MWNTs/PVDF composite materials[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2013.

[95] 王玉琼. ZnO 纳米线基 MWNTs/PVDF 及 PANI/PVDF 复合热电材料的制备及热电特性[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2014.
WANG Yu-qiong. Preparation and thermoelectric properties of MWNTs/PVDF and PANI/PVDF composite thermoelectric materials based on ZnO nanowires[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2014.

[96] YOU H L, MA X X, WU Z, et al. Piezoelectrically/pyroelectrically-driven vibration/cold-hot energy harvesting

for mechano-/pyro-bi-catalytic dye decomposition of $NaNbO_3$ nanofibers[J]. Nano Energy, 2018, 52: 351−359.

[97] ZHAO L L, ZHANG Y, WANG F L, et al. $BaTiO_3$ nanocrystal-mediated micro pseudo-electrochemical cells with ultrasound-driven piezotronic enhancement for polymerization[J]. Nano Energy, 2017, 39: 461−469.

[98] WANG Z H, PAN X C, YAN J J, et al. Temporal control in mechanically controlled atom transfer radical polymerization using low ppm of Cu catalyst[J]. ACS Macro Letters, 2017, 6(5): 546−549.

[99] KUMAR S, SHARMA M, KUMAR A, et al. Rapid bacterial disinfection using low frequency piezocatalysis effect[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 77: 355−364.

[100] SOROUSHIAN P, NASSAR R U D, BALACHANDRA A M. Piezo-driven self-healing by electrochemical phenomena[J]. Journal of Intelligent Material Systems & Structures, 2012, 24(4): 441−453.

Research progress in piezoelectric degradation of organic pollutants

SUN Qi-wei, XUE Guo-liang, ZHOU Xue-fan, LUO Hang, ZHOU Ke-chao, ZHANG Dou

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Piezoelectric catalysis refers to the process of using tiny mechanical energy to achieve catalysis. It can effectively use mechanical energy in the environment such as noise and vibration to degrade organic pollutants, decompose water to produce hydrogen and reduce carbon dioxide. This article mainly introduced the research progress of using piezoelectric catalytic effect to degrade organic pollutants. It summarized the principle of piezoelectric catalysis and the methods of catalytic system innovation, morphology control and heterojunction to improve catalytic efficiency. The most important thing was to describe the special structure of the piezoelectric-photocatalytic material system. Other application areas of piezoelectric catalysis were cited, and the research prospects were also prospected.

Key words: piezoelectric catalysis; degradation; organic dyes; synergistic catalysis; catalytic efficiency; catalytic mechanism; heterogeneous structure

Foundation item: Projects(U19A2087, 52002404) supported by the National Natural Science Foundation of China; The Special Funding Support for the Construction of Innovative Provinces in Hunan Province of China(2020GK2062)

Received date: 2021-01-29; **Accepted date:** 2021-06-30

Corresponding authors: LUO Hang; Tel: +86-731-88877196; E-mail: hangluo@csu.edu.cn

ZHANG Dou; Tel: +86-731-88877196; E-mail: dzhang@csu.edu.cn

(编辑　龙怀中)