



NaNbO₃粉末的形貌调控及其 压电催化性能

孙奇薇, 薛国梁, 刘 琼, 罗 行, 张 斗

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用固相法合成NaNbO₃微米粉、水热法合成NaNbO₃纳米线、熔盐法合成NaNbO₃微米片, 探究合成温度对物相和形貌的影响规律, 获得最佳反应温度。对比三种不同形貌的NaNbO₃压电催化效率, 探究影响催化效率的因素。结果表明: 在相同的催化条件下, NaNbO₃微米粉、NaNbO₃纳米线和NaNbO₃微米片在30 min内分别降解了92.4%、57.9%和92.3%的罗丹明B(RhB)染料, 相应的反应速率常数 k 分别为0.08893 min⁻¹、0.02723 min⁻¹和0.08013 min⁻¹。不同于文献中纳米线和纳米片因更易变形而具有较好的催化性能, 本文中NaNbO₃微米粉表现出了最佳的压电催化性能。高温处理后NaNbO₃微米粉和NaNbO₃微米片获得更高的结晶度, 催化效果更好。其中, NaNbO₃微米粉具有更大的比表面积, 约是微米片的3倍, 反应速率常数 k 只有微米片的1.1倍, 这是由于NaNbO₃微米片的片状结构易变形具有更高的压电势。而易变形的纳米线因结晶度低催化效果最差。综合以上影响因素, 影响催化效果的因素主要有结晶度、比表面积、形貌等。

关键词: NaNbO₃; 形貌调控; 压电催化; 结晶度; 压电势; 比表面积

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3315-10

中图分类号: TB321

文献标志码: A

引文格式: 孙奇薇, 薛国梁, 刘 琼, 等. NaNbO₃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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42965

SUN Qi-wei, XUE Guo-liang, LIU Qiong, et al. Morphology control of NaNbO₃ powder and its piezoelectric catalytic properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3315–3324. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42965

工业快速发展带来巨大经济效益的同时, 也带来了一系列环境问题, 如废水、废气和废渣。催化降解被认为是环境污染物处理的一种有效策略, 相较于传统的光催化和电催化, 压电催化是近几年提出的一种全新的催化方式^[1]。压电材料在发生机械变形时会发生极化现象, 正负电荷会聚集在材料相对的两个表面上, 通过产生—OH和—O₂⁻等活性基团来实现催化^[2–3]。2010年HONG等^[4]首次提出压电电化学效应, 在超声振动的条件下利用ZnO和

BaTiO₃分解水制氢, 为后续的研究提供了理论基础。

传统的压电材料, 例如BaTiO₃、Pb(Zr_xTi_(1-x))O₃、Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃等^[5–6], 具有突出的压电性, 表现出优异的压电催化性能。研究表明, 压电催化效率与压电材料的形貌密切相关, 纳米花^[7–8]、纳米片^[9]和纳米线^[10–11]比纳米颗粒更容易变形以分离电荷, 更有利于催化反应。WU等^[12]研究发现, MoS₂纳米花(NFs)在黑暗条件下, 在60 s内降解了93%的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52172265, 52002404)

收稿日期: 2022-02-22; 修订日期: 2022-04-04

通信作者: 罗 行, 副教授, 博士; 电话: 0731-88877196; E-mail: hangluo@csu.edu.cn

RhB染料($\rho_0=10\text{ mg/L}$),表现出高效的压电催化作用。压电响应力显微镜(PFM)和隧道原子力显微镜(TUNA)显示,纳米花的边缘具有很强的压电势。YU等^[13]发现与纳米立方体相比,KNbO₃二维纳米片表现出更优的压电光催化性能,通过压电响应力显微镜分析和基于有限元法的压电势模拟,片状的材料因为更易变形产生更大的压电势,压电势有利于电子和空穴快速反应形成—OH和—O₂⁻自由基,因而产生更优异的压电催化效果。相似的规律也出现在本文作者之前的研究中,Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃(BNT)纳米棒相较于纳米球表现出更高的压电光催化活性^[14]。

NaNbO₃属于铌酸盐系无铅压电陶瓷,具有优良的压电性^[15]。SINGH等^[16]采用水热法合成了NaNbO₃纳米棒,YOU等^[17]采用水热法合成了NaNbO₃纳米线纤维,均表现出较好的压电催化性能。基于以上研究,采用三种合成方法合成了三种不同形貌的NaNbO₃。对比三种不同形貌的NaNbO₃压电催化效率,探究影响催化效率的因素。实验发现不同于文献中纳米线和纳米片因更易变形而具有较好的催化性能,本文中NaNbO₃微米粉表现出了最佳的压电催化性能。研究结果表明NaNbO₃微米粉具有更高的结晶度和更大的比表面积,NaNbO₃微米片具有更高的结晶度和更高的压电势,以上两种形貌表现出更高的压电催化性能。其中NaNbO₃微米粉的比表面积约是微米片的3倍,反应速率常数 k 只有微米片的1.1倍,这是由于NaNbO₃微米片的片状结构易变形具有更高的压电势。而易变形的纳米线因结晶度低催化效果最差。基于多种因素叠加的影响,固相法合成的NaNbO₃微米粉催化性能最佳。

1 实验

1.1 NaNbO₃微米粉的制备

采用固相法合成NaNbO₃微米粉。称取31.90 g的Nb₂O₅(国药,99.99%)和12.74 g的Na₂CO₃(国药,99.8%),将配好的粉末和氧化锆球一起放入球磨罐中,加酒精至球磨罐1/2处。行星式球磨机的转速为250 r/min,球磨24 h后放在烘箱中70℃烘干,

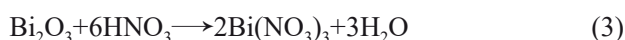
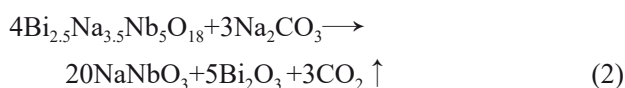
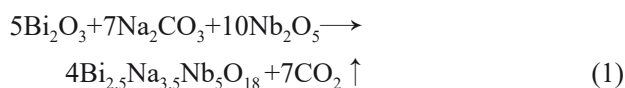
过筛得到干燥的混合粉末。将混合粉末放在坩埚中煅烧,900℃保温2 h。煅烧后的粉末二次球磨24 h。取5 g烘干后的粉末加入1.5 g 5%(质量分数)的聚乙烯醇(PVA)作为黏结剂,加水后105℃搅拌4~5 h至充分混合,在研钵中磨成细粉。称取0.25 g粉末压成直径10 mm、厚度1 mm左右的陶瓷胚体,陶瓷胚体分别在550℃和1250℃保温2 h。烧结完成的致密陶瓷片在研钵中研磨破碎得到NaNbO₃微米粉末。

1.2 NaNbO₃纳米线的制备

采用水热法合成NaNbO₃纳米线。称取片状NaOH(国药,96%)与水混合配制成14 mol/L的透明溶液,加入0.05 mol/L的Nb₂O₅(国药,99.99%)搅拌40 min。将搅拌好的混合溶液倒入100 mL的水热反应釜,然后在160℃的条件下反应5 h。将反应后的产物抽滤至pH为中性,在70℃烘干24 h,将烘干后的样品在350℃烧6 h得到NaNbO₃纳米线。

1.3 NaNbO₃微米片的制备

采用熔盐法合成NaNbO₃微米片。将Bi₂O₃(国药,99%)、Na₂CO₃(国药,99.8%)和Nb₂O₅(国药,99.99%)粉末按5:7:10的比例混合在酒精溶剂中,通过滚筒球磨12 h,球磨后加入等质量的NaCl粉末,然后再次球磨12 h。干燥后,将混合物加热至1140℃并保温5 h。反应完全后,将产物用去离子水洗涤以除去NaCl,获得Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈(BNN)前驱体。将制备得到的BNN前驱体和Na₂CO₃粉末按质量比4:3的比例混合,在酒精溶剂中搅拌12 h使粉料混合均匀,搅拌均匀后添加等质量的NaCl粉末,并再次搅拌6 h,干燥后将混合物加热至1010℃并保温3 h。将烧结后的产物分别用HNO₃和去离子水进行洗涤,以获得NaNbO₃微米片。过程中发生的化学反应如下所示:



1.4 催化性能测试

通过降解罗丹明 B(RhB)染料来评估催化性能。将 0.1 g 催化剂样品添加到 100 mL 初始浓度为 5 mg/L 的 RhB 溶液中。然后将混合溶液在黑暗中搅拌 1 h 以达到染料和催化剂样品之间的吸收-解吸平衡。使用超声波清洗机(KQ-200VDE, 昆山超声波仪器, 上海)提供频率 45 kHz 的超声波振动, 固定功率为 200 W。超声处理后, 每 5 min 取 6 mL 混合溶液, 离心得到上清液。通过 UV-Vis 分光光度计(UV-2600i, Shimadzu, 日本)测量 RhB 浓度。

1.5 表征测试

晶体结构通过以 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射作为单色源的 X 射线衍射(XRD, Rigaku SmartLab, 日本)进行分析。通过扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA3, 捷克)和透射电子显微镜(TEM, Titan G2 60-300, 美国)表征催化剂的形态。通过配备能量色散 X 射线光谱仪(EDS)的透射电镜分析材料微区元素的种类和含量。

2 结果与讨论

2.1 NaNbO_3 微米粉的表征

通过 XRD 分析了 NaNbO_3 微米粉的晶相, 结果如图 1 所示。衍射峰的强度和位置对应 PDF#77-0873, 属于 $P2_1ma$ 空间群, 没有发现其他物相。根据先前文献中的报告, $P2_1ma$ 空间群对应铁电相,

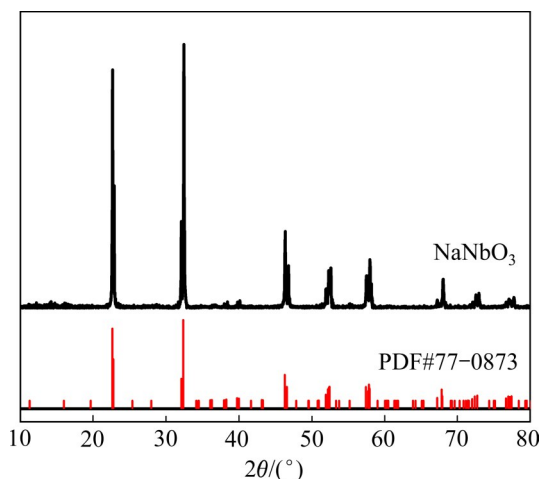


图1 NaNbO_3 微米粉的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of NaNbO_3 micron powder

因此 NaNbO_3 表现出良好的压电性^[16]。此外, 尖锐的衍射峰表明 NaNbO_3 微米粉结晶性优异, 这是由于固相法中的高温烧结过程有利于晶粒长大。

通过 SEM 分析 NaNbO_3 微米粉的微观形貌, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出 NaNbO_3 微米粉颗粒的形状不规则, 表面粗糙, 大小约 2~5 μm 。此外, 还有一些纳米级的颗粒分散在微米级颗粒周围。测试了 NaNbO_3 微米粉的粒径分布, 粒径主要分布在 0.08 μm 、3 μm 和 100 μm , 粒度

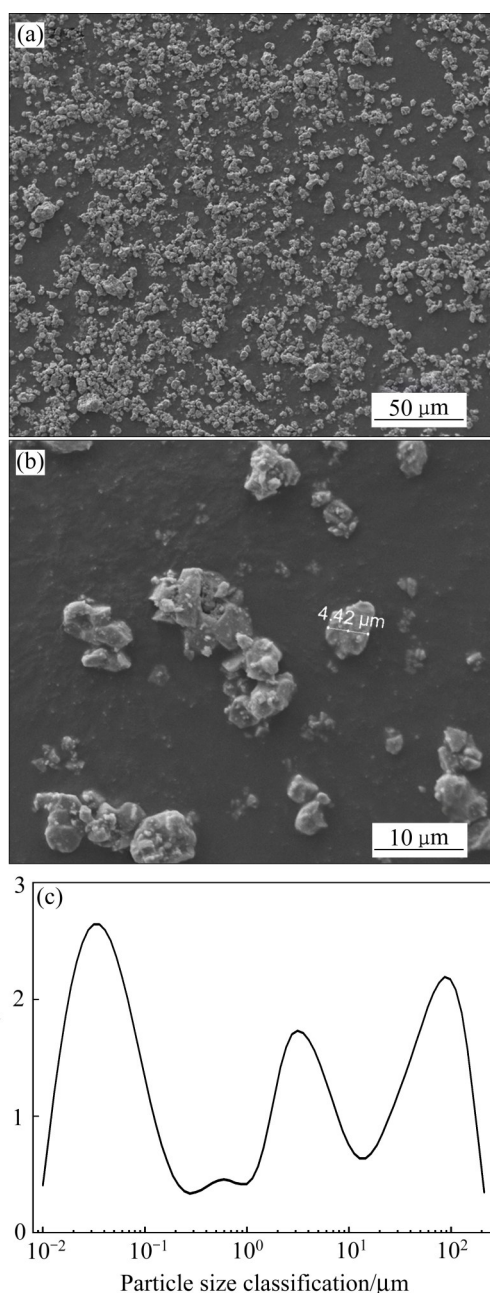


图2 NaNbO_3 微米粉的 SEM 像和粒度分布图

Fig. 2 SEM images((a), (b)) and particle size distribution (c) of NaNbO_3 micron powder

分布不均匀主要是由于使用研钵破碎时无法控制均匀用力。

2.2 NaNbO_3 纳米线的表征

不同反应条件下制备的 NaNbO_3 纳米线的 XRD 谱如图 3 所示。将所有样品与 NaNbO_3 的标准 PDF 卡片(PDF#77-0873)进行对比, 确定最佳合成条件。首先在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应温度下探究了快速降温与缓慢降温的影响, 实验表明反应 5 h 后快速冷却, 主峰位置出现两个明显的峰, 可能是由于急冷会使纳米晶晶格缺陷增多, 而缓慢降温的样品不会出现明显的分峰, 但是出现部分杂峰。升高反应温度至 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 快速降温时杂峰比较多, 缓慢冷却杂峰消失, 与标准 PDF 卡片较为符合, 主要衍射峰均与标准 PDF 卡片相对应, 最终得到没有其他相的 NaNbO_3 纳米线。

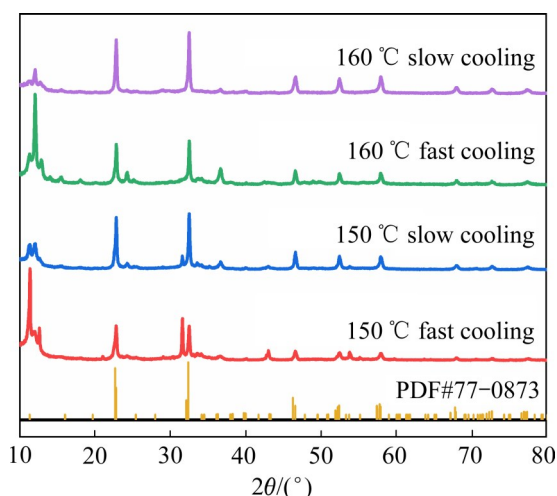


图3 NaNbO_3 纳米线的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of NaNbO_3 nanowire

NaNbO_3 纳米线的微观形貌通过 SEM 分析, 从图 4(a)~(b)中可以看出纳米线的最大直径在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 平均直径 500 nm 。纳米线附近有少量颗粒物, 表明反应过程中会产生少量立方 NaNbO_3 ^[18]。图 4(c)所示为透射电镜环形高角暗场像(HAADF)图像, 从图 4(c)中可以看出纳米线的直径约为 $400\sim 500\text{ nm}$ 。图 4(d)~(f)所示为 NaNbO_3 纳米线的元素分布能谱图, 从能谱图中可以看到 Na、Nb 和 O 三种元素的分布比较均匀, 没有化学成分偏析。

2.3 NaNbO_3 微米片的表征

通过两步熔盐法制备 NaNbO_3 微米片, 第一步制备得到 BNN 前驱体, 第二步得到 NaNbO_3 微米片。前期大量实验表明随着烧结温度的升高, 样品的衍射峰强度均逐渐升高, 但是杂峰逐渐增多, 峰强增大。相比较而言, 烧结温度为 $1010\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的籽晶样品主要衍射峰均与标准 PDF 卡片相对应, 但是存在一些杂峰, 如图 5 所示, 这主要是由于前驱体的结构复杂。此外, 还有少量前驱体未完全转化, 从图 6(c)的 EDS 结果可以看出 NaNbO_3 微米片中含有少量 Bi 元素, Na、Nb、O 和 Bi 四种元素的摩尔分数分别为 18.28%、17.58%、62.42% 和 1.71%。

NaNbO_3 微米片的微观形貌如图 6(a)~(b)所示。本课题组前期研究^[19]表明, 在低于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的烧结温度下制备的 NaNbO_3 微米片形状不规则, 大小不一。当烧结温度从 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $1010\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着温度升高微米片形状逐渐变规则, 再次升高温度到 $1020\text{ }^\circ\text{C}$ 时微米片开始变形, 表面产生较多碎屑。这说明微米片可能在较高温下破碎。虽然在 $1010\text{ }^\circ\text{C}$ 的烧结温度下得到的微米片尺寸不一, 但是形状规则, 微米片的平均边长约为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 厚度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.4 压电催化性能表征

通过添加催化剂降解 RhB 来表征催化效果, 实验过程中能清晰地看出 RhB 的变化过程, 其中空白组不添加任何催化剂, 没有明显的颜色变化, 表明 5 mg/L 的 RhB 染料在超声处理后不会发生明显的自降解。添加了 NaNbO_3 纳米线的染料颜色逐渐变浅, 但是 30 min 后没有完全透明。添加了 NaNbO_3 微米粉和微米片的染料变化明显, 大概在 15 min 就开始变得透明, 30 min 完全透明。通过紫外分光光度计来分析 RhB 的吸光度变化, 由于 RhB 的吸收峰在 554 nm 附近, 因而可以通过吸收峰的变化表征催化效果。从图 7(a)可以看出纯的 RhB 染料吸收峰仅出现少量变化, 说明存在微量自降解, 但是可以忽略不计。从图 7(b)~(d)可以看出随着时间的变化, 在 554 nm 附近的吸收峰逐渐下降, 其中图 7(c)在 30 min 下降了 60% 左右, 而图 7(b)和(d)下降了

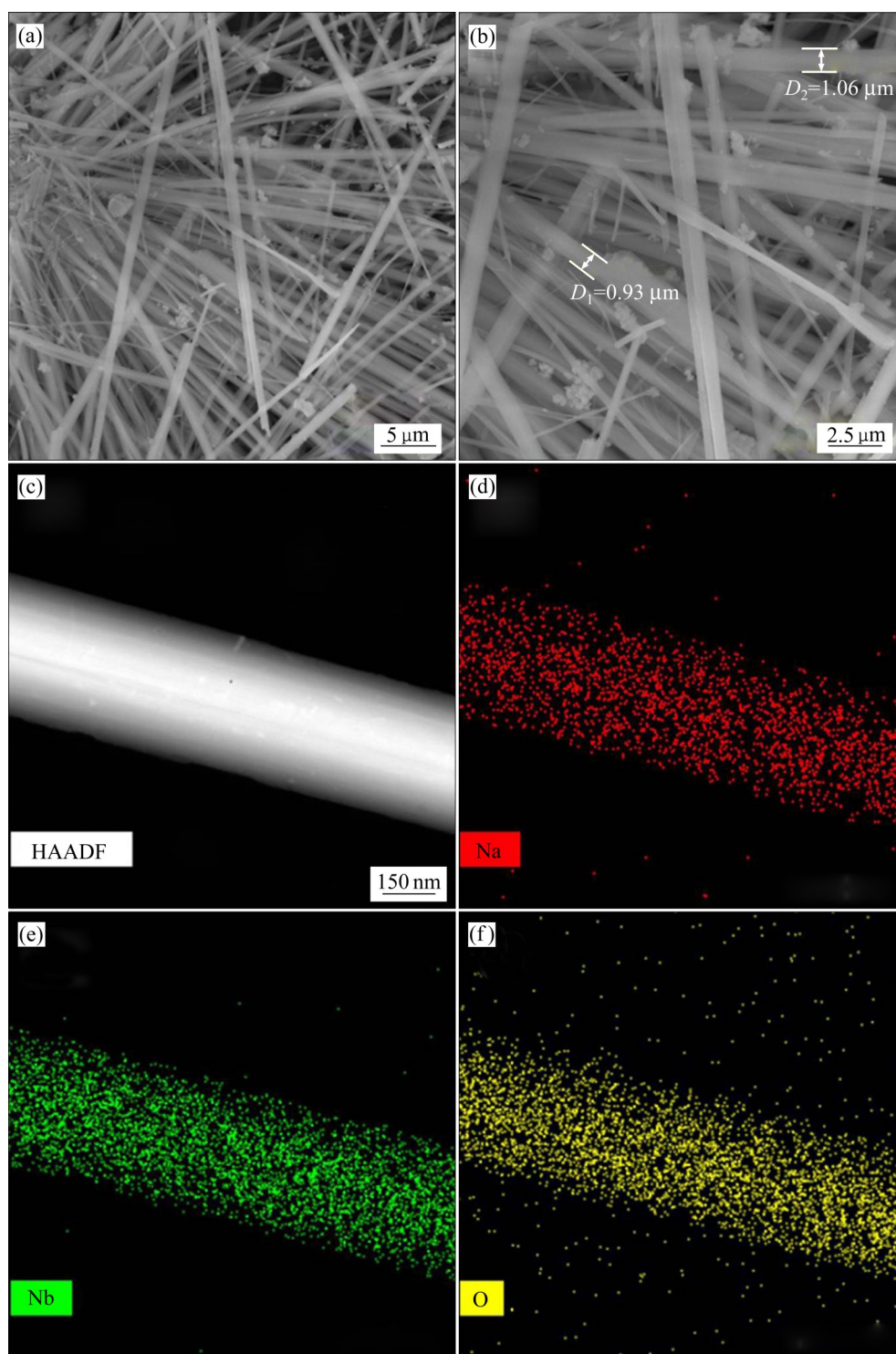


图4 NaNbO_3 纳米线的SEM像和TEM像及相应的元素分布能谱图

Fig. 4 SEM images((a), (b)), TEM image(c) and corresponding element distribution energy spectra((d), (e), (f)) of NaNbO_3 nanowire

90% 以上, 说明 NaNbO_3 微米粉和 NaNbO_3 微米片催化效果更优。

图8所示为不同形貌催化剂存在条件下 RhB 浓度随时间的变化, 显然, 空白组也就是不添加

NaNbO_3 的情况下, RhB 的降解可以忽略不计, 表明 NaNbO_3 在催化反应过程中起决定性作用。在添加 NaNbO_3 的情况下浓度都发生了变化, 其中, NaNbO_3 微米粉、 NaNbO_3 纳米线和 NaNbO_3 微米片

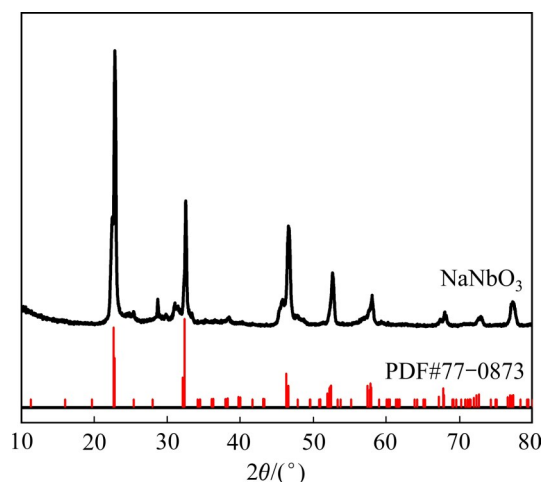


图5 NaNbO₃微米片的XRD谱

Fig. 5 XRD pattern of NaNbO₃ microsheet

在 30 min 内分别降解了 92.4%、57.9% 和 92.3% 的 RhB。因为 NaNbO₃ 微米粉和 NaNbO₃ 微米片在合成过程中都经过了超过 1000 °C 的高温处理, NaNbO₃ 纳米线只经过了 350 °C 的烧结过程, 而高温处理有利于结晶过程, 所以 NaNbO₃ 微米粉和 NaNbO₃ 微米片具有更高的结晶度。结晶度是影响催化效率的重要因素之一, 更高的结晶度意味着更优的催化效率。

为了进一步表征催化效率, 根据一级动力学反应模型(Langmuir-Hinshelwood 模型)^[20-21]:

$$\ln(c_0/c) = kt \quad (4)$$

式中: k 是一级速率常数, 由公式可知由 $\ln(c_0/c)$ 与时间 t 绘图得到的斜率即为 k , 图 8(b) 显示了添加不同催化剂条件下的 k 值, NaNbO₃ 纳米线的 k 为 0.02723 min⁻¹, NaNbO₃ 微米粉和微米片的 k 分别为 0.08893 min⁻¹ 和 0.08013 min⁻¹, 约为纳米线 k 值的 3 倍。

前文已经讨论了 NaNbO₃ 微米粉和微米片的高结晶度导致了高的催化效率, 而同样具有高结晶度的微米粉和微米片催化效率也有区别, 根据文献报道, 通过压电响应力显微镜分析和基于有限元法的压电势模拟, 片状的材料因为更易变形会产生较大的压电势, 压电势有利于电子和空穴更快地与溶解的氧和羟基反应形成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基, 因而会产生更佳的压电催化效果^[13]。利用压电响应力显微镜(PFM)测试了 NaNbO₃ 微米粉和微米片的压电势,

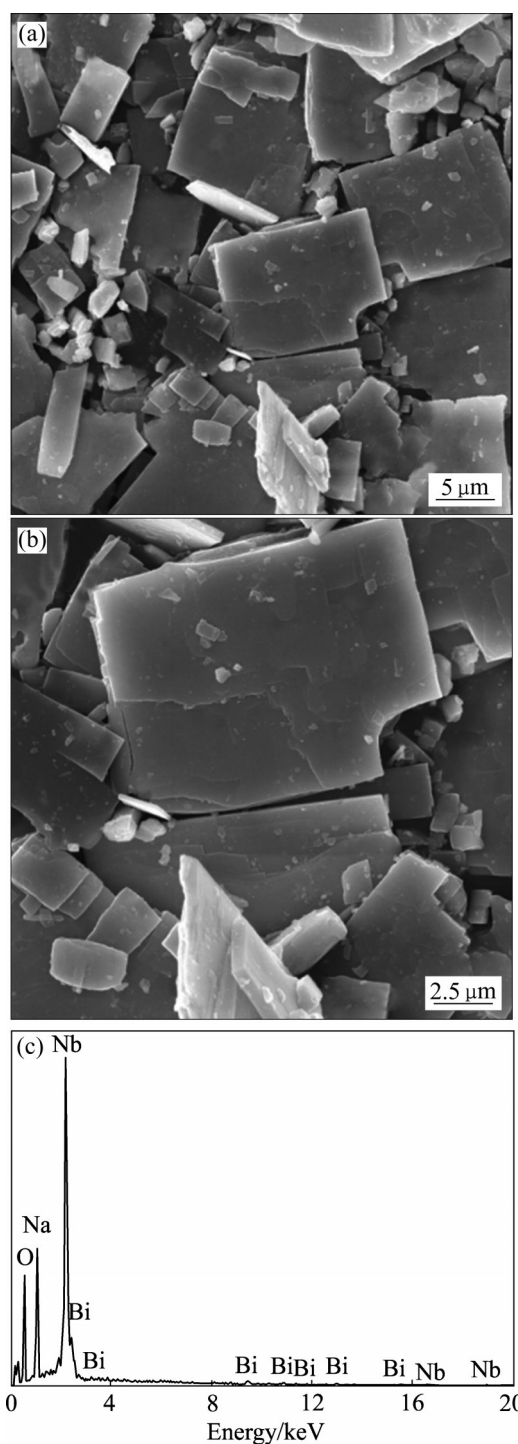


图6 NaNbO₃微米片的SEM像和EDS谱

Fig. 6 SEM images((a), (b)) and EDS(c) of NaNbO₃ microsheet

结果如图 9 所示。根据幅值-电压蝶形环, 在施加 ± 10 V DC 偏置场时, 图 9(c) 中 NaNbO₃ 微米片的最大 PFM 振幅在 500 mV 左右, 未测得 NaNbO₃ 微米粉的幅值-电压蝶形环和 180° 相位反转磁滞回线。施加 ± 12 V DC 偏置场时测得 NaNbO₃ 微米粉的最大

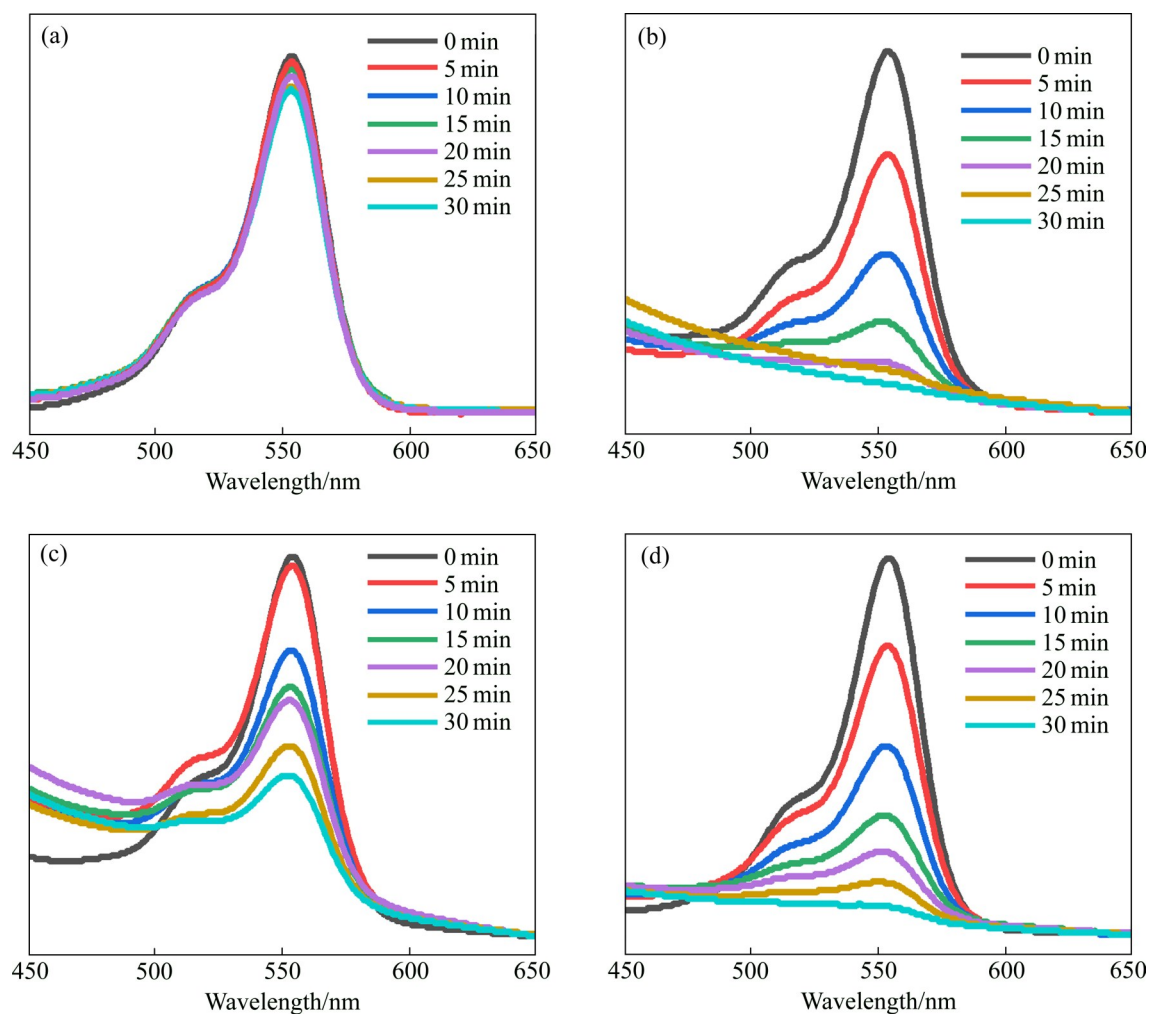


图 7 不同形貌催化剂的 RhB 的吸收光谱

Fig. 7 Absorption spectra of RhB catalysts with different morphologies: (a) No catalyst; (b) NaNbO_3 micron powder; (c) NaNbO_3 nanowire; (d) NaNbO_3 microsheet

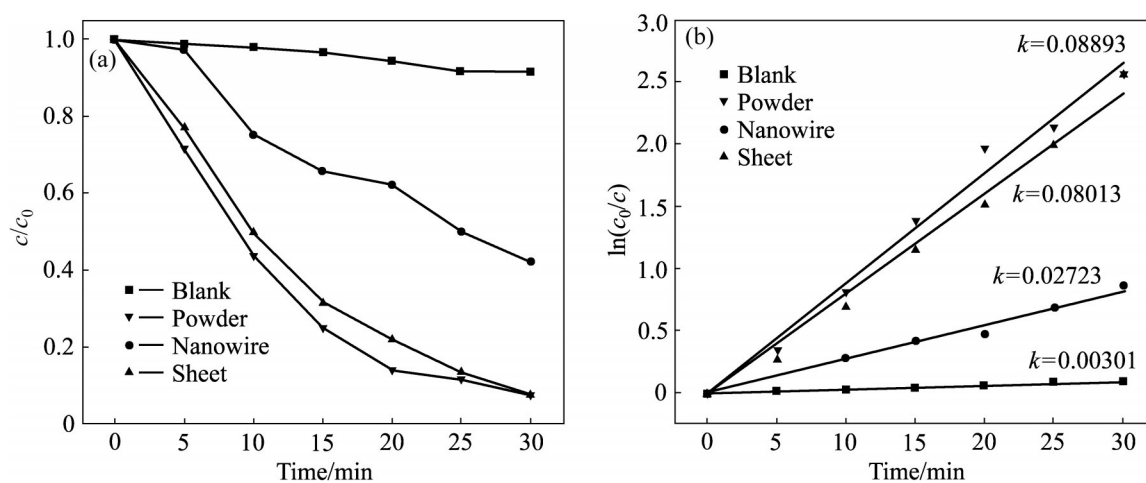


图 8 不同形貌催化剂条件下 RhB 染料浓度随时间的变化

Fig. 8 Variation of RhB dye concentration with time under different morphologies of catalysts: (a) Change of RhB concentration over time; (b) $\ln(c_0/c)$ - t plots

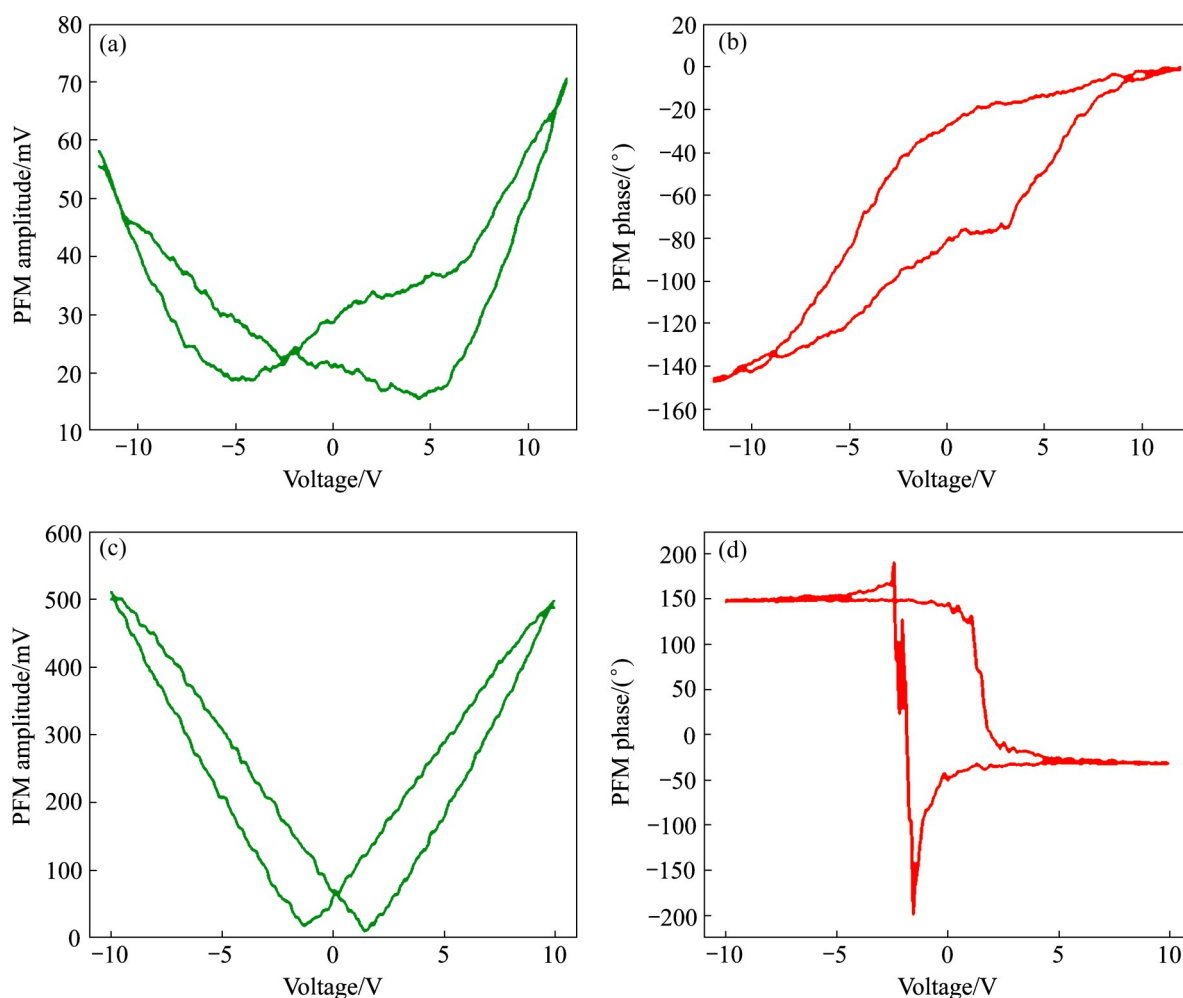


图9 NaNbO_3 微米粉和微米片的幅度-电压蝶形曲线和相位反转磁滞回线

Fig. 9 PFM amplitude-voltage butterfly loop and phase hysteresis loop of NaNbO_3 micropowders((a), (b)) and microsheets((c), (d))

PFM振幅在70 mV左右(见图9(a)), 远小于 NaNbO_3 微米片, 表明 NaNbO_3 微米片的压电势大于 NaNbO_3 微米粉。但是图8的实验结果表明 NaNbO_3 微米粉表现出优于微米片的催化效果, 说明还有其他因素影响催化过程, 比如比表面积等。测试了两种材料的比表面积, NaNbO_3 微米粉的比表面积为 $1.32 \text{ m}^2/\text{g}$, 微米片的比表面积为 $0.42 \text{ m}^2/\text{g}$, 更大的比表面积意味着能提供更多的反应活性位点, 虽然 NaNbO_3 微米粉的比表面积约是微米片的3倍, 但是催化效率 k 只相差1.1倍, 说明比表面积和压电势同时影响催化效率。结合 NaNbO_3 纳米线的催化效果, 结晶性、比表面积和压电势均是影响催化的关键因素。

3 结论

1) 采用固相法合成的 NaNbO_3 微米粉、水热法合成的 NaNbO_3 纳米线和熔盐法合成的 NaNbO_3 微米片都属于 $P2_1ma$ 空间群, 对应铁电相, 表现出良好的压电性。

2) 将水热合成的 NaNbO_3 纳米线急冷会使陶瓷粉末晶格缺陷增多, 而缓慢降温的样品不会出现明显的分峰。升高反应温度至 160°C , 杂峰消失。熔盐法合成的 NaNbO_3 微米片随着热处理温度升高形状逐渐变规则, 超过一定的温度开始变形时, 表面产生较多碎屑, 说明微米片可能在较高温下破碎。

3) 固相法和熔盐法高温处理有利于 NaNbO_3 的结晶, 高结晶度利于催化反应。片状材料因更易变形会导致较高的压电势, 较大的压电势能帮助电子和空穴更快地与水和氧气反应形成活性自由基, 促进催化过程。大的比表面积意味着具有更多的反应活性位点, 有利于催化反应的进行, 因此结晶度、压电势和比表面积是影响压电催化的关键因素。

REFERENCES

- [1] 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.
SUN Qi-wei, XUE Guo-liang, ZHOU Xue-fan, et al. Research progress of piezoelectric catalytic degradation of organic pollutants[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 1997–2013.
- [2] 邵登奎. 面向氧化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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] LIU Q, HU Q, ZHAI D, et al. Superior photo-piezoelectric catalytic performance using $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3@ \text{BiVO}_4$ based cloth[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9: 17841–17854.
- [7] TU C Y, WU J M. Localized surface plasmon resonance coupling with piezophototronic effect for enhancing hydrogen evolution reaction with $\text{Au}@ \text{MoS}_2$ nanoflowers[J]. Nano Energy, 2021, 87: 106131.
- [8] LI S, ZHAO Z, YU D, et al. Few-layer transition metal dichalcogenides (MoS_2 , WS_2 , and WSe_2) for water splitting and degradation of organic pollutants: Understanding the piezocatalytic effect[J]. Nano Energy, 2019, 66: 104083.
- [9] MA W, YAO B, ZHANG W, et al. Fabrication of PVDF-based piezocatalytic active membrane with enhanced oxytetracycline degradation efficiency through embedding few-layer E- MoS_2 nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 129000.
- [10] WU J, QIN N, BAO D. Effective enhancement of piezocatalytic activity of BaTiO_3 nanowires under ultrasonic vibration[J]. Nano Energy, 2018, 45: 44–51.
- [11] LIU Q, ZHAI D, XIAO Z, et al. Piezo-photoelectronic coupling effect of $\text{BaTiO}_3@ \text{TiO}_2$ nanowires for highly concentrated dye degradation[J]. Nano Energy, 2022, 92: 106702.
- [12] WU J M, SUN Y G, CHANG W E, et al. Piezoelectricity induced water splitting and formation of hydroxyl radical from active edge sites of MoS_2 nanoflowers[J]. Nano Energy, 2018, 46: 372–382.
- [13] YU D, LIU Z, ZHANG J, et al. Enhanced catalytic performance by multi-field coupling in KNbO_3 nanostructures: Piezo-photocatalytic and ferro-photoelectrochemical effects[J]. Nano Energy, 2019, 58: 695–705.
- [14] ZHOU X, SUN Q, ZHAI D, et al. Excellent catalytic performance of molten-salt-synthesized $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanorods by the piezo-phototronic coupling effect[J]. Nano Energy, 2021, 84: 105936.
- [15] 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.
XUE Guo liang, SUN Qi-wei, ZHOU Xue fan, et al. Piezoelectric catalytic degradation of Rhodamine B with sodium niobate powder[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2051–2058.
- [16] 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.
- [17] YOU H, MA 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.
- [18] SONG H, MA W. Hydrothermal synthesis of submicron NaNbO_3 powders[J]. Ceramics International, 2011, 37(3): 3323–3328.

- 877–882.
- [19] ZHANG D, ZHANG S, YUAN X, et al. Enhanced piezoelectric properties in textured NaNbO_3 - BaTiO_3 - SrZrO_3 ceramics by templated grain growth[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 843:155865.
- [20] 白 杨. 动态压电电场增强纳米 ZnO 光催化性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
- BAI Yang. Study on the photocatalytic properties of Nano- ZnO enhanced by dynamic piezoelectric electric field[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.
- [21] 戴江东. ZnO 基纳米材料的制备和结构及其处理污染的机理[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- DAI Jiang-dong. Preparation and structure of ZnO -based nanomaterials and their mechanism of pollution treatment[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.

Morphology control of NaNbO_3 powder and its piezoelectric catalytic properties

SUN Qi-wei, XUE Guo-liang, LIU Qiong, LUO Hang, ZHANG Dou

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

Abstract: The solid-phase method was used to synthesize NaNbO_3 micropowders, the hydrothermal method was used to synthesize NaNbO_3 nanowires, and the molten salt method was used to synthesize NaNbO_3 microsheets. The piezoelectric catalytic efficiency of NaNbO_3 with three different morphologies was compared, and the factors affecting the catalytic efficiency were explored. Under the same catalytic conditions, NaNbO_3 micropowders, NaNbO_3 nanowires and NaNbO_3 microsheets degrade 92.4%, 57.9% and 92.3% of RhB within 30 min, respectively, and the corresponding reaction rate constants k are 0.08893 min^{-1} , 0.02723 min^{-1} and 0.08013 min^{-1} , respectively. Unlike the nanowires and nanosheets in the literature, which have better catalytic performance due to their easier deformation, the NaNbO_3 micropowders in this paper exhibit the best piezoelectric catalytic performance. After research, it is found that NaNbO_3 micronpowders and NaNbO_3 microsheets obtained higher crystallinity after high temperature treatment, and the catalytic effect was better. Among them, the NaNbO_3 micronpowder has a larger specific surface area, which is about 3 times of that of the microsheets, and the reaction rate constant k is only 1.1 times that of the microsheets. The easily deformable nanowires have the worst catalytic effect due to their low crystallinity. Based on the above factors, the main factors affecting the catalytic effect are crystallinity, specific surface area, and morphology. Which factors play a leading role must be fully analyzed.

Key words: NaNbO_3 ; morphology control; piezoelectric catalysis; crystallinity; piezoelectric potential; specific surface area

Foundation item: Projects(52172265, 52002404) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2022-02-22; **Accepted date:** 2022-04-04

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

(编辑 王 超)