

铁电材料光催化活性的研究进展

吴化平 令欢 张征 李研彪 梁利华 柴国钟

Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials

Wu Hua-Ping Ling Huan Zhang Zheng Li Yan-Biao Liang Li-Hua Chai Guo-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 167702 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.167702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167702>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

压电材料全矩阵材料常数超声谐振谱反演技术中的变温模式识别

Mode identification via temperature variation in resonant ultrasonic spectroscopy technique for piezoelectric material

物理学报.2017, 66(2): 027703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027703>

基于介质与铁氧体的通阻捷变磁可调频率选择表面设计研究

Design and research of magnetic tunable frequency selective surface based on dielectric and ferrite

物理学报.2016, 65(19): 197701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.197701>

铌镁酸铅-钛酸铅铁电阴极电子发射特性

Electron emission from  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ferroelectric cathode

物理学报.2015, 64(24): 247701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247701>

交联聚丙烯压电驻极体的压电性能及振动能量采集研究

Piezoelectric property of cross-linked polypropylene piezoelectret and its application in vibration energy harvester

物理学报.2015, 64(17): 177701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177701>

钛酸钡纳米颗粒铁电性临界尺寸的理论分析

Theoretical analysis on ferroelectricity critical dimension of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles

物理学报.2015, 64(17): 177702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177702>

# 铁电材料光催化活性的研究进展\*

吴化平<sup>†</sup> 令欢 张征 李研彪 梁利华 柴国钟

(浙江工业大学机械工程学院, 特种装备制造与先进技术教育部/浙江省重点实验室, 杭州 310014)

(2017年1月18日收到; 2017年6月1日收到修改稿)

光催化技术被认为是最有前景的环境污染处理技术, 这就使得光催化剂材料备受瞩目. 近年来, 铁电材料作为新型光催化剂材料受到人们越来越多的关注, 其原因在于铁电材料特有的自发极化有望解决催化反应过程中的电子-空穴对复合问题, 进而提高光催化活性. 本文从两个方面对铁电极化如何影响光催化进行综述: 一方面, 从铁电极化入手归纳总结其对电子-空穴对分离的影响, 进而更深入地从极化引发的退极化场和能带弯曲两个部分来阐述具体的影响机理; 另一方面, 为了消除静电屏蔽, 分别从温度、应力(应变)、电场三个外场因素调控极化入手, 归纳总结外场调控极化对电子-空穴对分离的影响, 进而影响光催化活性. 最后对该领域今后的发展前景进行了展望.

**关键词:** 铁电材料, 铁电极化, 外场调控, 光催化**PACS:** 77.84.-s, 78.20.Ek, 78.67.-n, 82.30.-b**DOI:** 10.7498/aps.66.167702

## 1 引言

随着社会经济活动的日益迅速发展以及人口数量的急剧增加, 污染问题和能源匮乏问题日趋严重, 环境问题成为威胁人类生存的重大问题. 光催化技术的出现使得这一亟待解决的问题出现曙光. 光催化技术是利用光响应材料吸收太阳光来产生电子-空穴对, 从而与外界发生氧化-还原反应的技术. 1972年 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup> 首次提出 TiO<sub>2</sub> 能够在紫外光的照射下将水分解为氢气和氧气, 从而开拓了利用 TiO<sub>2</sub> 的光催化性质解决环境污染问题的新思路<sup>[2-5]</sup>. 但是, 多年的发展研究表明, 由于 TiO<sub>2</sub> 的带隙较宽(约 3.2 eV)<sup>[6]</sup>, 只在紫外光范围有响应, 因而很难高效利用和转化太阳能. 因此, 探索新型的半导体光催化剂材料尤为必要. 伴随着铁电材料的研究热潮, 铁电材料作为一种新型光催化剂材料受到越来越多的关注.

长期以来, 铁电材料因其特有的自发极化性质在电容器、压电传感器、存储和微驱动器等方面被

广泛应用. 传统意义上, 铁电绝缘体和半导体是泾渭分明的两种材料, 但近年来研究者们对铁电材料做了一些改进, 使得其具有类似半导体的性质. Grosso 等<sup>[7]</sup> 在 2004 年首次提出铁电材料在光催化方面的应用潜力, 随后的研究主要集中在铁电材料的比表面积<sup>[8]</sup> 以及禁带宽度<sup>[9,10]</sup> 等对光催化活性的影响上. 目前光催化技术有一系列的问题还有待解决, 其中光生电子-空穴对的复合是一个非常重要的限制. 而最近几年的研究发现, 铁电材料内部的自发极化可拉开光生电子-空穴对, 从而减少其复合概率, 进而提高光催化活性<sup>[11,12]</sup> 和光电转化效率<sup>[13-16]</sup>. 目前, 铁电材料虽是热点光催化剂材料, 但鲜有对其具体影响机理进行系统地归纳和分析. 因此, 为了清晰地认识铁电材料的自发极化对光催化过程的影响, 本文分别从极化和外场调控极化两个方面着手: 一方面, 从极化引起的退极化场和能带弯曲深入分析其对电子-空穴对的影响; 另一方面从调控极化的三个外场因素深入分析其对电子-空穴对的影响, 进而影响光催化活性的机理

\* 国家自然科学基金(批准号: 11372280, 11672269, 51475424, 51675485)、浙江省科技厅公益工业项目(批准号: 2016C31041)和国家重点实验室开放基金(批准号: GZ15205)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: wuhuaping@gmail.com

进行了归纳综述; 并对该领域未来的应用前景进行了展望.

## 2 铁电极化对光催化性能的影响

铁电材料的自发极化是指晶胞中的原子构型使得正负电荷中心沿晶体某个特殊方向发生相对位移, 形成电偶极矩, 整个晶体在该方向上呈现极性. 通常情况下, 铁电体内部存在许多小的极化区域, 每个小区域内电偶极子极化沿同一方向排列, 称为畴, 而每个畴内电偶极子方向不同.

当铁电材料被光激发时, 其内部将产生光生电子-空穴对, 电子-空穴对在其自发极化驱动下进行分离, 并能有效地迁移至催化剂表面, 减小在此过程中的电子-空穴对的复合率. 光生空穴和电子分别具有氧化、还原性, 可分别与吸附在催化剂表面的物质发生氧化还原反应, 进行能量交换, 发生后续反应. 铁电材料的极化性质对材料表面的化学反应有非常深远的影响 [17,18].

基于以上讨论分析, 一些研究者也做了相关工作. 文献 [19, 20] 将  $\text{Na}^+$  掺杂进  $\text{KNbO}_3$  形成  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  混合粉末, 并用电晕极化法引发粉

末状铁电材料的极化, 该极化可对所有类型的铁电光催化材料施加内建电场. 他们先从理论上对混合体的铁电性进行了分析, 如图 1 (a) 所示, 黄色箭头所指为极化方向, 使得材料上表面带正电荷, 下表面带负电荷, 在光照下可产生光生电子; 如图 1 (b) 所示, 电滞回线证明了不同  $\text{Na}^+$  掺杂量的  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  混合粉末的铁电性; 如图 1 (c) 所示, 当  $\text{Na}^+$  掺杂量为 0.5 mol 时, 极化强度最大, 表明  $\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  的铁电性达到最好. 为了验证以上理论的正确性, 他们做了以下实验, 如图 1 (d) 所示, 可以明显看出进行电晕极化处理的  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  的析氢率 (红色曲线) 比未进行电晕极化处理的  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  的析氢率 (黑色曲线) 要高, 并且在  $\text{Na}^+$  掺杂量为 0.5 mol 时析氢率最高. 这就验证了理论的正确性. 图 1 (e) 中是对电晕极化前 (黑色) 后 (红色蓝色) 的  $\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  析氢量的对比, 红色和蓝色曲线明显比黑色曲线的析氢量多, 并且表明光照方向向前时, 光接触带正电荷表面, 铁电性最好的  $\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  析氢量最多. 以上分别从理论和实验上充分证明了铁电极化对光催化析氢活性的提高.

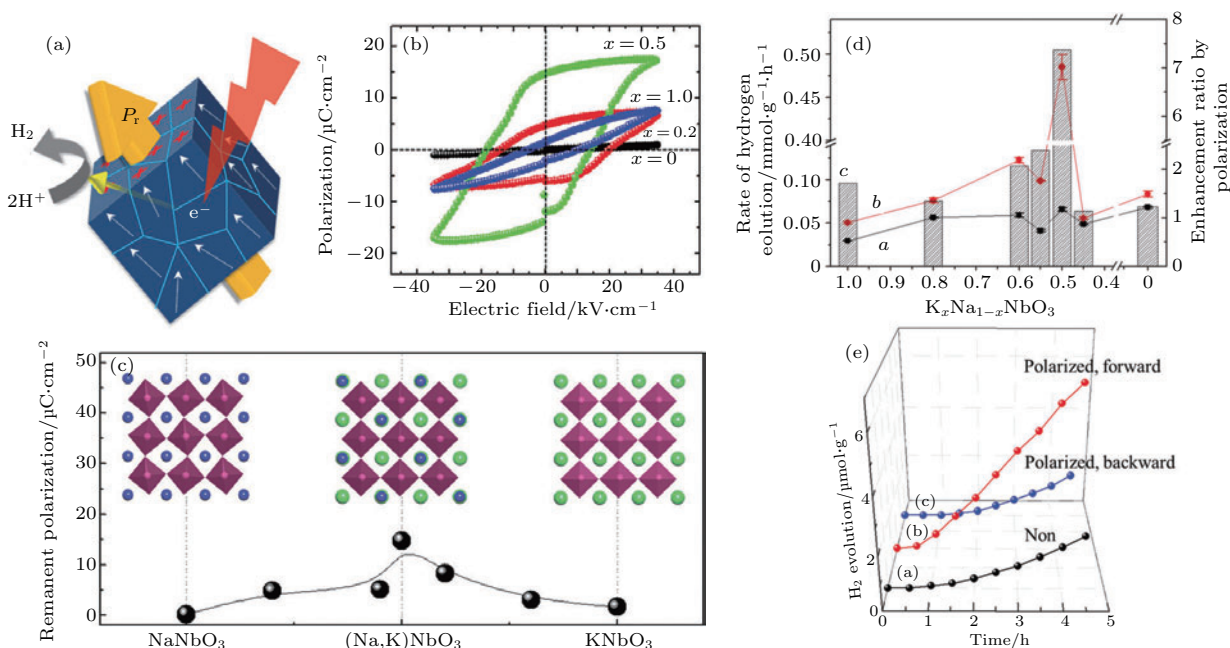


图 1 (网刊彩色) (a) 半导体粉末极化特征示意图; (b) 固溶陶瓷  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  的电滞回线; (c) 固溶体  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  的剩余极化和晶体结构; (d) 电晕极化前后固溶粉末  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  的析氢率对比图; (e) 光照向上 (光接触负电荷表面) 和光照向下 (光接触正电荷表面) 时未极化和极化的  $\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  的析氢量 [19]

Fig. 1. (color online) (a) Scheme of polarization behavior for a semiconducting powder; (b) hysteresis curves of  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  solid-solution ceramics; (c) remanent polarization and crystal structure of  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  solid-solution compounds; (d) rate of hydrogen evolution for  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  solid-solution powders before and after corona poling; (e) amount of hydrogen evolution for non-polarized and polarized  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  with forward (light exposed to positively charged surface) and backward (light exposed to negatively charged surface) illumination [19].

基于铁电极化对电子-空穴对分离率的影响, 研究者们对其具体影响机理进行了更深入的探索, 发现极化可引发退极化场和能带弯曲, 进而影响电子-空穴对的分离率, 并加快传输速率. 这就使得人们更加清晰地从机理上认识极化对催化活性的影响. 以下将分别从退极化场和能带弯曲对催化活性的影响进行归纳总结.

### 2.1 退极化场对光催化性能的影响

图 2 所示为铁电材料中的退极化场, 它的产生是由于在其界面处的电极或衬底不能提供足够的电荷来补偿极化电荷, 未被补偿的极化电荷在晶体内部产生与极化方向相反的退极化电场, 也就是在综述 [21] 中提到的内建电场的一种. 极化引起的内建电场可有效分离光生电子空穴对至两个极性表面, 从而使得两表面的氧化还原反应有效进行 [17,22].

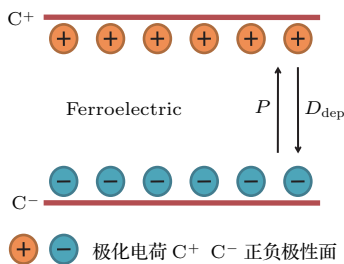


图 2 (网刊彩色) 退极化场

Fig. 2. (color online) Depolarization field.

基于以上讨论, 一些研究者也做了相关工作. He 等 [23] 用熔盐法制备出高度结晶的具有 [001] 晶向的单晶  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  纳米片. 如图 3(a) 所示, 单晶  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  由于其层状的钙钛矿结构因而具有很强的各向异性的铁电性. 图 3(b) 所示为沿  $c$  轴方向 ([001] 方向) 的自发极化 ( $P_s$ ) 示意图, 当大部分的铁电性被材料内部作用力所破坏, 在材料外表面产生退极化场, 即内建电场. 为了达到稳态, 在接近材料表面的空间电荷区会产生内部屏蔽. 图 3(c) 所示为极化形成的带正负电荷的表面间形成的内建电场. 当  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的 [001] 面被可见光照射, 将会产生光生电子并由内建电场驱动, 因而 [001] 方向的光生电子分离率会大大提高. 图 3(d) 所示为  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  对罗丹明 B (RhB) 的降解率. 可以看出不同含量的助溶剂对降解率的提高, 同时这种提高也归功于退极化场引起的电荷分离抑制了电子-空穴对的复合率, 也增加了电荷生存时长, 从而获得良好的催化活性. 除此之外, Stock 和 Dunn [24] 在用  $\text{LiNbO}_3$  粉末对罗丹明 B 进行脱色实验中发现, 造成罗丹明 B 脱色率改变的原因是铁电材料表面的退极化场改变了其表面的化学反应, 进而改变了大多数载流子的复合率, 并因此造成倾向于氧化反应或还原反应.

Yang 等 [25] 用磁控溅射沉积法将  $\text{Ag}_2\text{O}$  纳米粒子嵌入  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) 薄膜, 研究表明  $\text{Ag}_2\text{O}$  的嵌入将禁带宽度减小为 1.3 eV, 同时也增

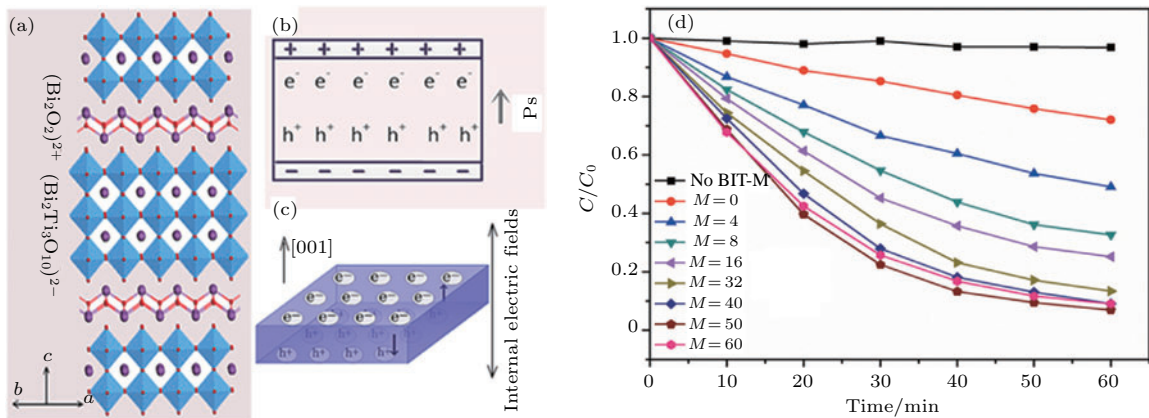


图 3 (网刊彩色) (a) [110] 方向的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的晶体结构示意图 (蓝色为钛原子; 紫色为铋原子; 红色为氧原子); (b) 自发极化促进光生电子-空穴对的传输机制; (c)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  样品中内建电场方向模型图; (d) 可见光下  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  样品对罗丹明 B 的降解率 [23]

Fig. 3. (color online) (a) Schematic crystal structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  viewed along [110] direction (blue, Ti; purple, Bi; red, O); (b) proposed transfer mechanism of the photo-generated electron-hole pairs facilitated by  $P_s$ ; (c) model showing the direction of the internal electric field in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  samples; (d) degradation rate of RhB at the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  samples under visible-light [23].

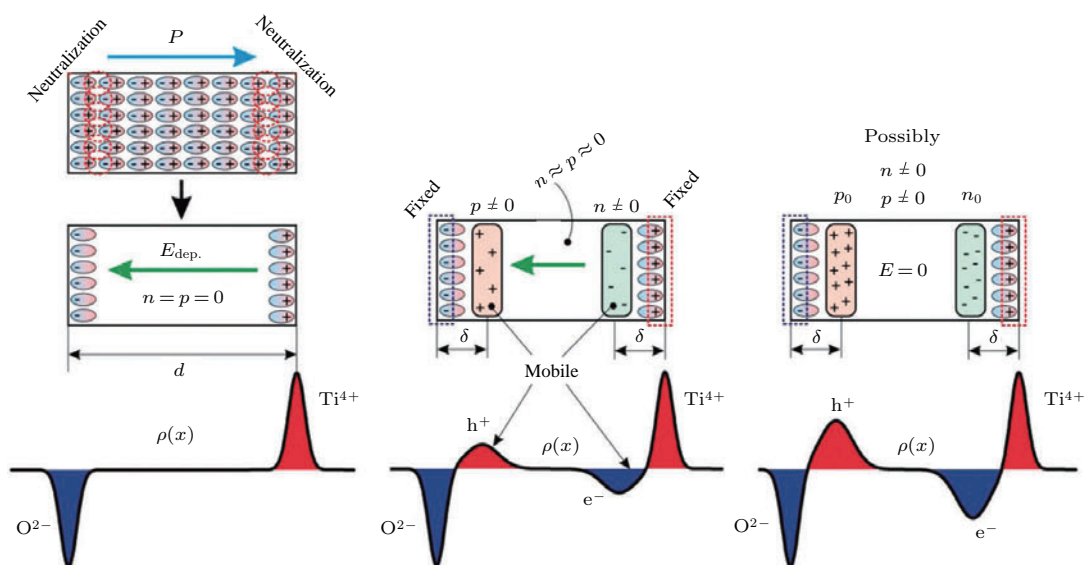


图4 (网刊彩色) (a) 在一个未补偿的铁电层内表面电荷形成的退极化场, 其方向与极化方向  $P$  相反; (b) 移动电荷只补偿一部分极化电荷的情况; (c) 极化电荷由电子空穴完全补偿, 内建电场消失的情况 [26]

Fig. 4. (color online) (a) An uncompensated ferroelectric layer, where only the fixed surface charges produce the depolarization field inside the layer, oriented in the opposite direction with respect to the polarization  $P$ ; (b) the case of a partial compensation of the fixed charges by the mobile charges; (c) the case of complete compensation of fixed charges by electrons and holes. The electric field vanishes inside the layer [26].

加了更多的电子-空穴对, 而PZT本身的自发极化形成的内建电场可有效分离电子空穴对. 而Popescu等 [26] 进一步分析了铁电薄膜厚度对退极化场的影响, 进而研究退极化场对电荷分离率的影响. 他们用脉冲激光沉积法制备了  $Pb(Zr, Ti) O_3$  薄膜, 图4(a)所示是在一个理想的铁电体中与极化矢量相反的退极化场,  $d$ 为薄膜厚度; 图4(b)所示是在理想结构的铁电薄膜中, 材料内部的载流子不足以补偿退极化场中的移动电荷, 因而退极化场不会消失; 图4(c)所示为当铁电薄膜厚度较大时, 正负相间的移动电荷足以补偿退极化场, 从而使得其消失. 研究表明  $Pb(Zr, Ti) O_3$  薄膜极化形成的退极化场可降低电子-空穴对的复合率. Yu等 [27] 研究发现作为铁电材料的  $KNbO_3$ , 其自发极化引起的内建电场可促进电子-空穴对的分离且加快了传输速率. 而作为反铁电体的  $NaNbO_3$  因为没有内建电场, 使得电子-空穴对在到达催化剂表面快速复合, 降低了催化效率.

## 2.2 能带弯曲对催化性能的影响

自发极化可引起铁电材料表面的宏观极化电荷移动 [28], 这就使得边界电荷由自由载流子或者外部环境中的电荷来补偿 [29,30]. 如图5(a)所示,

自发极化电荷可由价带导带中的自由电荷屏蔽, 而溶液中吸附在材料表面的离子或者原子将形成斯特恩层. 如图5(b)所示, 自由电子在极化正电荷形成的正极性面堆积造成能带向下弯曲, 空穴在极化负电荷形成的负极性面堆积造成能带向上弯曲. 铁电材料中的能带弯曲不仅可以阻碍电子-空穴对的重组, 还能够增强电荷的补偿机制并促进光生载流子传输到催化剂表面的速率, 为其传输到催化剂表面提供路径 [17].

上文已经提到铁电材料内部有许多极化畴, 它们可由其他相间的相互作用力影响, 导致极性表面极化电荷不平衡. 这种电荷不平衡可由施主材料的移动电荷或在施主材料表面的其他相的吸收来达到平衡 [11,31,32]. 在电荷平衡过程中, 施主材料的能带在接近表面的区域发生弯曲, 从而形成损耗层. 这种损耗层也会在半导体材料和铁电半导体材料的交界面处出现 [33]. 在能带弯曲的情况下, 催化剂在光激发下电子-空穴对的产生和分离得到增强 [34].

基于以上分析, 可将极化引发能带弯曲的情况分为三种情况来讨论: 1) 不掺杂的单一铁电材料; 2) 金属离子与铁电材料的掺杂; 3) 半导体材料与铁电材料的复合.

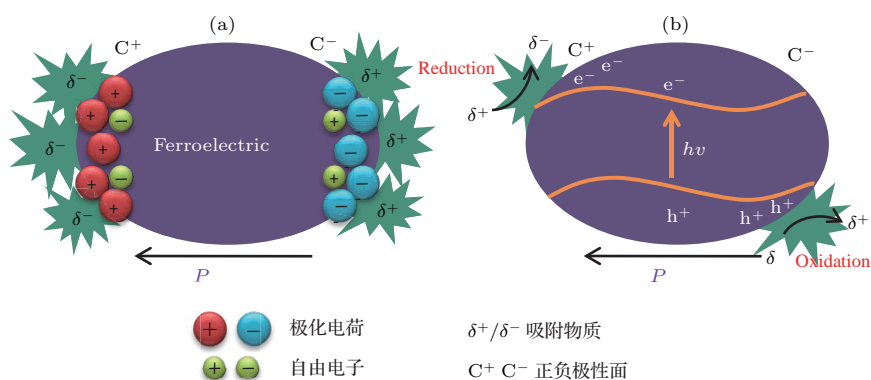


图5 (网刊彩色) (a) 铁电材料中的自发极化和电荷补偿机理图; (b) 铁电材料内部载流子传输引起的能带弯曲现象<sup>[17]</sup>  
 Fig. 5. (color online) (a) The spontaneous polarization in ferroelectrics and the charge compensation mechanism, and (b) the band-bending phenomenon induced by charge carrier transportation in a ferroelectric material<sup>[17]</sup>.

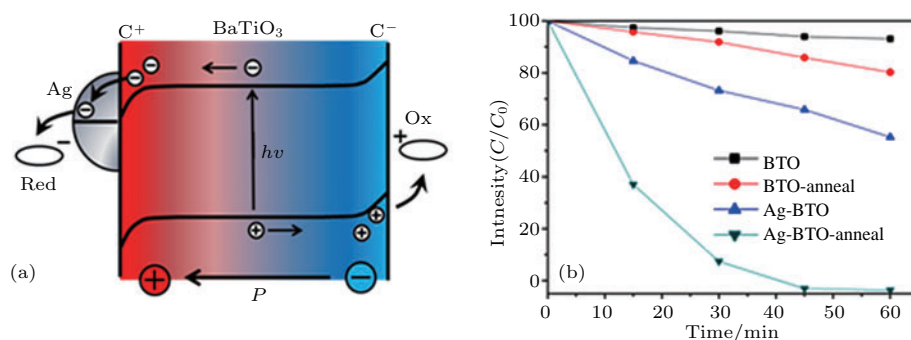


图6 (网刊彩色) (a) Ag 修饰的 BaTiO<sub>3</sub> 能带结构示意图; (b) 光照下不同催化剂对 RhB 的光脱色率分布<sup>[20]</sup>  
 Fig. 6. (color online) (a) Schematic of band structure of BaTiO<sub>3</sub> modified by Ag nanoparticles; (b) photo decolorization profiles of RhB with different catalysts under solar simulator<sup>[20]</sup>.

就单一不掺杂铁电材料的能带弯曲情况,文献[18, 35, 36]研究表明以 BiFeO<sub>3</sub> 作为铁电半导体的角度来看,它的铁电极化引发的能带弯曲是增强催化活性的重要特性.而且能带弯曲主要与极化方向有关<sup>[21,37-39]</sup>.极化电荷的屏蔽作用会造成能带弯曲,正极化电荷可造成能带向下弯曲,促进还原反应;负极化电荷可造成能带向上弯曲,促进氧化反应.这一能带弯曲使得光解水反应可有效进行<sup>[40]</sup>.

金属离子与铁电材料掺杂的能带弯曲情况,实际上是铁电极化在电子-空穴对接触其他溶液、金属或微粒之前阻挡了电子-空穴对的复合,增加了它们的生存时长,并将电子传送到金属离子.如图6(a)所示,金属离子实际上作为一个屏障,不让染料阳离子和 C<sup>+</sup> 面上的电子结合, C<sup>-</sup> 面上由于空穴聚集,导致能带向上弯曲,促进氧化反应(降解反应)的进行.从图6(b)可以看出 Ag 的加入使得催化活性显著提高<sup>[20,41]</sup>.除此之外, Schultz 等<sup>[39]</sup> 将

Ag 从溶液中还原沉积在 BiFeO<sub>3</sub>(BFO) 表面,在可见光激发下, BFO 从溶液中还原 Ag<sup>+</sup> 对应向下的铁电畴结构. Ag 优先在指向 BFO 表面的正极化畴上被还原.被还原的 Ag 的量取决于垂直于 BFO 表面的畴极化的正负,但其对晶向相对不敏感.研究表明,负铁电畴所造成的能带向上弯曲阻止电子到达 BFO 表面. BFO 表面的铁电畴所产生的电场会抑制由晶向产生的各向异性,使得光化学行为具有空间可选择性.

半导体材料与铁电材料复合的交界处能带弯曲的情况实际上是在二者的交界面出现了耗尽层(图7灰色区域),这与电子-空穴对的分离率密切相关<sup>[13,33]</sup>.如图7(a)所示,当二者交界面处出现正极化电荷时,会造成能带向下弯曲,导致铁电体中的耗尽层扩大(图7红色区域);如图7(b)所示,当二者交界面处出现负极化电荷时,会造成能带向上弯曲,导致铁电体中的耗尽层缩小.这一能带结构变化都会对光生载流子的分离和电子的迁移有重

要影响<sup>[33]</sup>. 目前关于半导体材料与铁电材料的交界处的能带弯曲研究主要集中在两种材料复合成的壳核结构上, 这种壳核结构一般由铁电材料作为核, 半导体材料作为壳包裹在核外表面. 其优点在

于: 由铁电材料内部极化引发的能带弯曲使得电荷有效通过, 进而提高壳核表面的电子运输能力. 高的电子运输能力以及半导体包裹层的高表面积均对催化反应进行有所提高<sup>[42-44]</sup>.

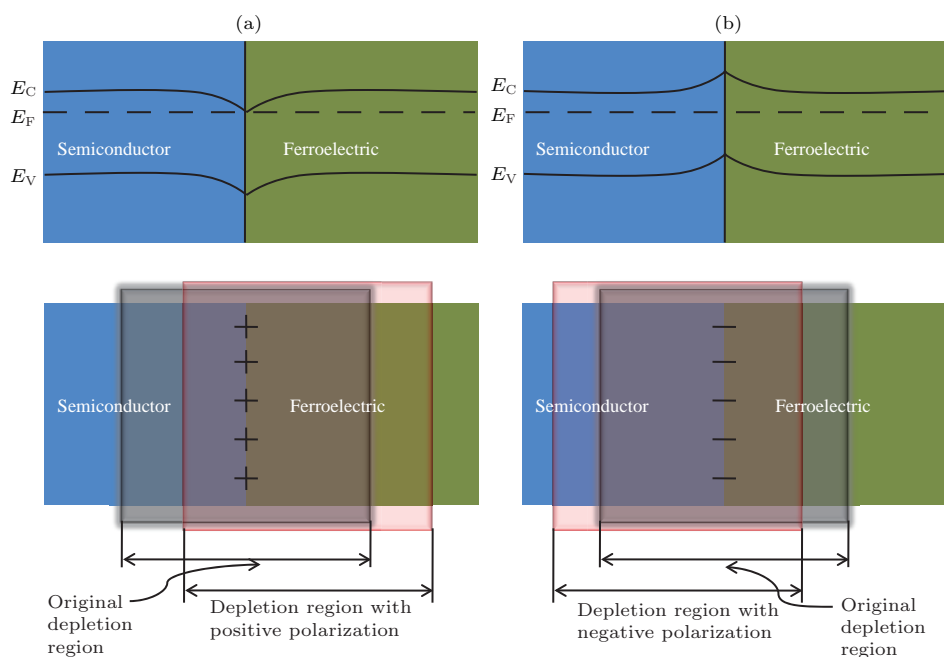


图7 (网刊彩色) 半导体与铁电体交界处的耗尽层与能带结构示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 7. (color online) Schematic of band structure and depletion layer of semiconductor and ferroelectric junction<sup>[13]</sup>.

### 3 外场调控铁电极化对光催化性能的影响

铁电材料的极化引发的内建电场可以提高光生载流子的分离率, 从而提高催化活性. 但静态的内建电场很容易由于静电屏蔽导致自由载流子被饱和, 这就降低了载流子的分离率. 为解决此问题, 研究者们通过外场调控极化, 使得内建电场可交替变化, 从而不间断地分离电子-空穴对<sup>[45]</sup>. 目前, 影响极化的外场因素有温度、应力(应变)、外加电场等.

从温度调控极化来说, 如图8所示, 当温度 $T$ 高于居里温度 $T_C$ 时, 铁电体内部不存在自发极化, 处于顺电相; 当温度 $T$ 低于居里温度 $T_C$ 时, 铁电体内部存在自发极化, 处于铁电相. 因而铁电相通常只能在一定的温度范围内存在.

为了清晰地认识温度调控自发极化对光催化过程的影响机理, Gutmann等<sup>[46]</sup>对极性单晶材料

$\text{LiNbO}_3$  和  $\text{LiTaO}_3$  进行了研究, 表明这些材料的自发极化可由温度改变, 即热释电效应, 这种效应导致了表面电荷的产生, 进而促进催化反应的进行. Yang等<sup>[47]</sup>研究证明尺寸为7.5 nm的 $\text{BaTiO}_3$ (BTO) 纳米颗粒仍然具有铁电性. 随着温度升高, BTO纳米颗粒的自发强度逐渐降低, 到了80 °C时极化强度几乎为零. 如图8(a)所示, 在30 °C时, BTO内部存在自发极化, 促进了电子-空穴对的分离, 而到了80 °C时极化消失, 促进了电子-空穴对的复合. 在紫外灯照射下, 将7.5 nm的BTO 纳米颗粒置于罗丹明B溶液中进行变温催化测试, 发现在30 °C条件下罗丹明B的降解效率要比80 °C时高11.9%, 这充分说明温度变化调控自发极化对光催化能力有显著影响. 为了进一步提高BTO光催化效率, 他们把Ag纳米颗粒复合到纳米铁电材料上, 图8(b)结果显示光催化效率得到了进一步提高. 通过把宽禁带铁电材料和光敏感材料在纳米尺度复合起来, 得到了新的高性能的铁电复合光催化材料.

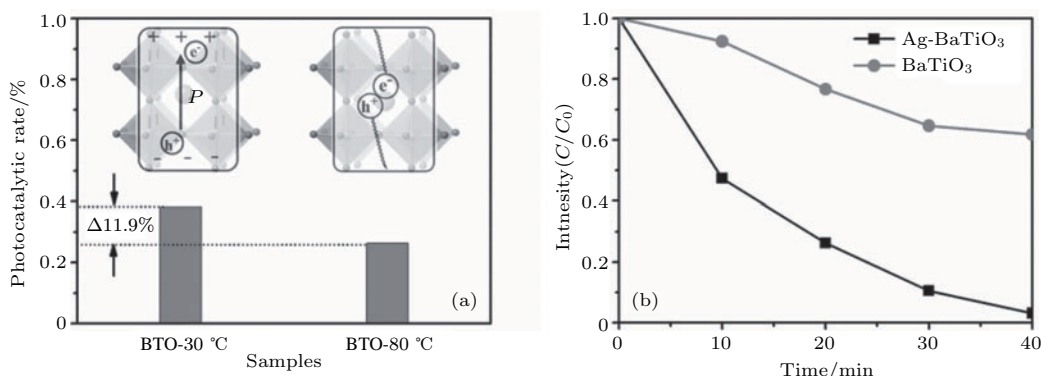


图8 (a) 在 30 °C 和 80 °C 下 BaTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的催化活性(插图说明铁电材料内部的自发极化影响光催化反应); (b) 紫外光照射下降解罗丹明 B 的光催化性能<sup>[47]</sup>

Fig. 8. (a) Photocatalytic activity of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles at 30 °C and 80 °C (the inset schematic shows the internal spontaneous polarization of ferroelectric materials affects photocatalytic reaction); (b) photocatalytic performance of degradation RhB under UV irradiation<sup>[47]</sup>.

从应力(应变)调控极化来看, 主要利用的是铁电材料的压电效应<sup>[48]</sup>. 如图9所示, 铁电材料内部有自发的内建电势, 当施加拉应力时, 电势增大, 更多的同极性电荷聚集在立方的正反面上; 当施加压应力时, 电势减小, 聚集的电荷被释放. 这样不断交替, 极化电荷就不会完全被屏蔽<sup>[45]</sup>. 我们研究组也做了大量关于应变调控极化的理论分析<sup>[49-51]</sup>, 也就是说可以通过应力(应变)调控极化来消除静电屏蔽, 影响载流子的分离率, 从而影响光催化活性. 在实际实验中, Lin等<sup>[52]</sup>采用超声振动的方法对Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>(PZT)纳米纤维进

行机械催化, 使得其对染料的降解率大大提高. 研究表明, 降解率提高的原因是: 在受到机械振动时, 作为压电材料的PZT纳米纤维受力弯曲引发压电效应, 压电效应在PZT纳米纤维表面产生的电荷可促进化学降解反应.

从外加电场调控极化来看, 当外加电场改变, 铁电极化强度随外加电场非线性变化, 宏观表现为电滞回线. 目前, 由于光催化实验大多在水溶液中进行, 使得这一理论应用到实验有些困难, 因此尚未见有关其实际应用的报道.

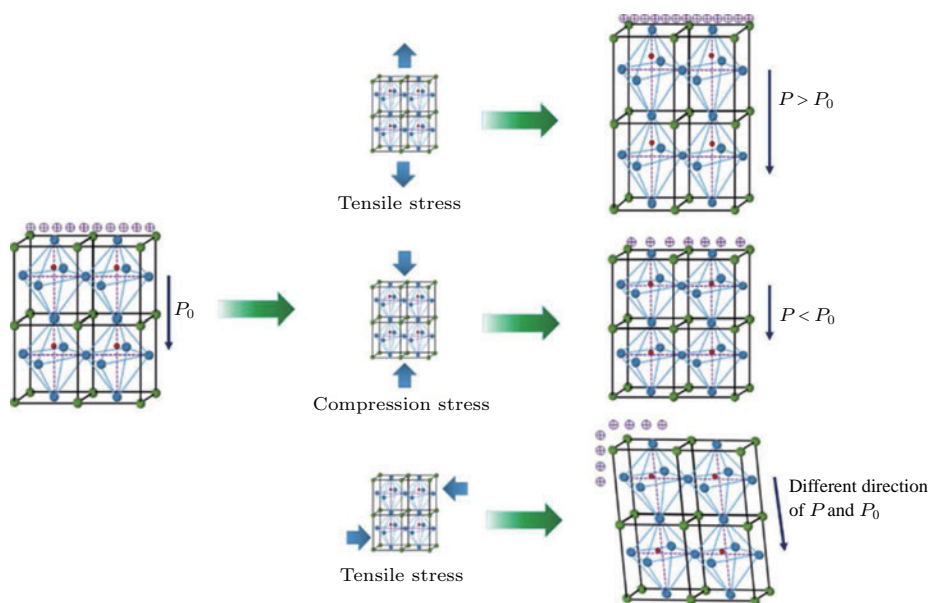


图9 (网刊彩色) 自发极化势能随着应力变化而变化时载流子的集聚与释放示意图<sup>[45]</sup>

Fig. 9. (color online) Schematic illustration of charge accumulation and release when spontaneous potential intensity changes with stress variation<sup>[45]</sup>.



## 4 展 望

铁电材料由于具有较窄的禁带宽度以及特有的自发极化,引起了国内外研究者的极大关注. 大量研究表明铁电极化及其引发的退极化场和能带弯曲可有效降低电子-空穴对的复合率. 此外,为了消除静电屏蔽可通过外场调控来影响极化强弱或方向,从而影响电子-空穴对的复合率,还可以通过离子掺杂或半导体复合影响催化活性. 然而,虽然目前对铁电极化的调控已有大量理论研究,但由于实际实验中客观影响因素太多,如何对其施加有效的外场,如应变、温度、外加电场等,并且排除所施加外场以外的任何影响因素,仍然有待于探究. 另外,铁电材料的压电效应、热释电效应等特性有望使得催化技术发展为无光条件下的力催化或温度催化. 相信在不远的将来,铁电材料会在环境应用领域发挥举足轻重的作用.

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Wang Y Z, Hu C 1998 *Chin. J. Environ.* (in Chinese) [王怡中, 胡春 1998 环境科学]
- [3] Legrini O, Oliveros E, Braun A M 1993 *Chem. Rev.* **93** 671
- [4] Cui Y M, Dan D J, Zhu Y R 2001 *Chin. J. Inorg. Chem.* **17** 401 (in Chinese) [崔玉民, 单德杰, 朱亦仁 2001 无机化学学报 **17** 401]
- [5] Hadjiivanov K, Vasileva E, Kantcheva M, Klissursri D 1991 *Mater. Chem. Phys.* **28** 367
- [6] Gao Y M, Lee W, Trehan R, Kershaw R, Dwight K, Wold A 1991 *Mater. Res. Bull.* **26** 1247
- [7] Grosso D, Boissiere C, Smarsly B, Brezsesinski T, Pinna N, Albouy P A, Amenitsch H, Antonietti M, Sanchez C 2004 *Nature Mater.* **3** 787
- [8] Mohan S, Subramanian B 2013 *RSC Adv.* **3** 23737
- [9] Wang H C, Lin Y H, Feng Y N, Shen Y 2013 *J. Electroceram.* **31** 271
- [10] Humayun M, Zada A, Li Z J, Xie M Z, Zhang X L, Yang Q, Raziq F, Jing L Q 2016 *Appl. Catal. B: Environ.* **180** 219
- [11] Giocondi J L, Rohrer G S 2001 *Chem. Mater.* **13** 241
- [12] Saito K, Koga K, Kudo A 2011 *Dalton T.* **40** 3909
- [13] Shi J, Zhao P, Wang X D 2013 *Adv. Mater.* **25** 916
- [14] Zheng Y, Wang B, Woo C H 2009 *Acta Mech. Solida Sin.* **22** 524
- [15] Dong H F, Wu Z G, Wang S Y, Duan W H, Li J B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 072905
- [16] Shuai J L, Liu X X, Yang B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 118101 (in Chinese) [帅佳丽, 刘向鑫, 杨彪 2016 物理学报 **65** 118101]
- [17] Sakar M, Balakumar S, Saravanan P, Bharathkumar S 2016 *Nanoscale* **8** 1147
- [18] Dunn S, Stock M 2012 *Mrs Online Proceeding Library* 1446
- [19] Park S, Lee C W, Kang M G, Kim S, Kim H J, Kwon J E, Park S Y, Kang C Y, Hong K S, Nam K T 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 10408
- [20] Cui Y F, Briscoe J, Dunn S 2013 *Chem. Mater.* **25** 4215
- [21] Li L, Salvador P A, Rohrer G S 2013 *Nanoscale* **6** 24
- [22] Dunn S, Shaw C P, Huang Z, Whatmore R W 2002 *Nanotechnology* **13** 456
- [23] He H Q, Yin J, Li Y X, Zhang Y, Qiu H S, Xu J B, Xu T, Wang C Y 2014 *Appl. Catal. B-Environ.* **156** 35
- [24] Stock M, Dunn S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 20854
- [25] Yang X L, Su X D, Shen M R, Zheng F G, Xin Y, Zhang L, Hua M C, Chen Y J, Harris V G 2012 *Adv. Mater.* **24** 1202
- [26] Popescu D G, Husanu M A, Trupina L, Hrib L, Pintilie L, Barinov A, Lizzit S, Lacovig P, Teodorescu C M 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 509
- [27] Yu H, Wang X H, Hao W C, Li L T 2015 *RSC Adv.* **5** 72410
- [28] Yang W, Rodriguez B J, Gruverman A, Nemanich R J 2005 *J. Phys. Condens. Mater.* **17** 1415
- [29] Kalinin S V, Bonnell D A, Alvarez T, Lei X, Hu Z, Ferris J H, Zhang Q, Dunn S 2002 *Nano Lett.* **2** 589
- [30] Dunn S, Jones P M, Gallardo D E 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8724
- [31] Kalinin S V, Bonnell D A, Alvarez T, Lei X, Hu Z, Ferris J H, Zhang Q, Dunn S 2002 *Nano Lett.* **2** 589
- [32] Yan F, Chen G N, Lu L, Spanier J E 2012 *ACS Nano* **6** 2353
- [33] Yang W, Yu Y, Starr M B, Yin X, Li Z, Kvit A, Wang S, Zhao P, Wang X 2015 *Nano Lett.* **15** 7574
- [34] Giocondi J L, Rohrer G S 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 8275
- [35] Benedek N A, Fennie C J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13339
- [36] Bowen C R, Kim H A, Weaver P M, Dunn S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 25
- [37] Sakar M, Balakumar S, Saravanan P, Bharathkumar S 2015 *Nanoscale* **7** 10667
- [38] Bowen C R, Kim H A, Weaver P M, Dunn S 2013 *Energy Environ. Sci.* **7** 25
- [39] Schultz A M, Zhang Y L, Salvador P A, Rohrer G S 2011 *ACS Appl. Mater. Inter.* **3** 1562
- [40] Ji W, Yao K, Lim Y F, Liang Y C, Suwardi A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 062901
- [41] Cui Y F, Goldup S M, Dunn S 2015 *RSC Adv.* **5** 30372
- [42] Li L, Rohrer G S, Salvador P A 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1414
- [43] Li L, Zhang Y L, Schultz A M, Liu X, Salvador P A, Rohrer G S 2012 *Cat. Sci. Tec.* **2** 1945
- [44] Zhang Y L, Schultz A M, Salvador P A, Rohrer G S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 4168
- [45] Li H D, Sang Y H, Chang S J, Huang X, Zhang Y, Yang R S, Jiang H D, Liu H, Wang Z L 2015 *Nano Lett.* **15** 2372

- [46] Gutmann E, Benke A, Gerth K, Bottcher H, Mehner E, Klein C, Krause-Buchholz U, Bergmann U, Pompe W, Meyer D C 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 5383
- [47] Su R, Shen Y J, Li L L, Zhang D W, Yang G, Gao C B, Yang Y D 2015 *Small* **11** 202
- [48] Zhang G H, Zhu J, Jiang G L, Wang B, Zheng Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 107701 (in Chinese) [张耿鸿, 朱佳, 姜格蕾, 王彪, 郑跃 2016 物理学报 **65** 107701]
- [49] Wu H P, Ma X F, Zhang Z, Zeng J, Wang J, Chai G Z 2016 *AIP Adv.* **6** 015309
- [50] Wu H P, Ma X F, Zhang Z, Zhu J, Wang J, Chai G Z 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 104421
- [51] Wu H P, Chai G Z, Xu B, Li J Q, Zhang Z 2013 *Appl. Phys. A* **113** 155
- [52] Lin H, Wu Z, Jia Y M, Li W J, Zheng R K, Luo H S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 162907

# Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials\*

Wu Hua-Ping<sup>†</sup> Ling Huan Zhang Zheng Li Yan-Biao Liang Li-Hua Chai Guo-Zhong

(Key Laboratory of Special Purpose Equipment and Advanced Manufacturing Technology (Zhejiang University of Technology),  
Ministry of Education/Zhejiang Province, College of Mechanical Engineering, Hangzhou 310014, China )

( Received 18 January 2017; revised manuscript received 1 June 2017 )

## Abstract

Photocatalytic technology is considered to be the most promising treatment technology of environmental pollution. In this technology, the electron-hole pairs generated by the light-responsive materials under sunlight irradiation will produce the oxidation-reduction reactions with the outside world. At present, there are still a series of problems needed to be solved in the photocatalytic technology, among which the recombination of photogenerated electron-hole pairs is a very important limitation. In recent years, the ferroelectric materials have attracted much attention as a new type of photocatalyst because the spontaneous polarizations of ferroelectric materials are expected to solve the recombination problem of electron-hole pairs in the catalytic reaction process. However, there are no systematic analyses of the specific mechanisms for ferroelectric materials. In this paper, we review the effects of ferroelectric polarization of ferroelectric materials on photocatalytic activity from three aspects. Firstly, the polarization can give rise to depolarization field and band bending, thereby affecting the separation rate of electron-hole pairs, and speeding up the transmission rate. Therefore, in the first part, the effects of depolarization field and energy band bending on catalytic activity are summarized. This can conduce to understanding the influence of polarization on catalytic activity more clearly from the intrinsic mechanism. Next, the built-in electric field induced by the polarization of ferroelectric material can increase the separation rate of photogenerated carriers and improve the catalytic activity. However, the static built-in electric field easily leads to free carrier saturation due to the electrostatic shielding, which reduces the carrier separation rate. Thus, in order to eliminate the electrostatic shielding, the effects of three external field including temperature, stress (strain) and electric field, which can regulate polarization, on the separation of electron-hole pairs and photocatalytic activity are summarized in the second part. Finally, detailed discussion is presented on how to exert effective external fields, such as strain, temperature, and applied electric field, and how to study the force catalysis or temperature catalysis under the no-light condition according to the piezoelectricity effect and pyroelectric effect of ferroelectric material in the last part.

**Keywords:** ferroelectric materials, ferroelectric polarization, external field regulation, photocatalytic

**PACS:** 77.84.-s, 78.20.Ek, 78.67.-n, 82.30.-b

**DOI:** 10.7498/aps.66.167702

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11372280, 11672269, 51475424, 51675485), the Project of Public Welfare of Zhejiang Province Technology Department, China (Grant No. 2016C31041), and the National Key Laboratory Open Foundation of China (Grant No. GZ15205).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [wuhuaping@gmail.com](mailto:wuhuaping@gmail.com)