

AgNbO₃ 压电纳米材料压-电-化学耦合研究

洪元婷 马江平 武峥 应静诗 尤慧琳 贾艳敏

Piezo-electrochemical coupling of AgNbO₃ piezoelectric nanomaterials

Hong Yuan-Ting Ma Jiang-Ping Wu Zheng Ying Jing-Shi You Hui-Lin Jia Yan-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 107702 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180287

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180287>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[压缩应变载荷下氮化镓隧道结微观压电特性及其巨压电电阻效应](#)

Atomic scale piezoelectricity and giant piezoelectric resistance effect in gallium nitride tunnel junctions under compressive strain

物理学报.2016, 65(10): 107701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107701>

[电驱动金刚石对顶砧低温连续加压装置](#)

In situ tuning hydrostatic pressure at low temperature using electrically driven diamond anvil cell

物理学报.2016, 65(3): 037701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037701>

[一维压电 Fibonacci 类准周期声子晶体传输特性](#)

The transmission properties in one-dimensional piezoelectric Fibonacci-class quasi-periodical phononic crystals

物理学报.2012, 61(10): 107702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.107702>

AgNbO₃ 压电纳米材料压-电-化学耦合研究*

洪元婷¹⁾ 马江平¹⁾ 武峥^{2)†} 应静诗¹⁾ 尤慧琳¹⁾ 贾艳敏^{1)‡}

1) (浙江师范大学数理与信息工程学院, 金华 321004)

2) (浙江师范大学地理与环境科学学院, 金华 321004)

(2018年2月5日收到; 2018年3月6日收到修改稿)

采用水热法合成了 AgNbO₃ 压电纳米材料, 表征了其压-电-化学耦合用于机械催化的物理机理. 该耦合是压电效应和电化学氧化还原效应的乘积效应. 经历 60 min 的机械振动后, AgNbO₃ 纳米材料机械催化振动降解罗丹明 B (~5 mg/L) 的降解率达 70% 以上. 压-电-化学耦合效应的中间产物——强氧化的羟基自由基也被检测到, 这表明压-电-化学耦合效应在实现机械催化过程中的关键作用. 经过 5 次回收再利用, AgNbO₃ 纳米材料的机械催化活性无明显降低. AgNbO₃ 压电纳米材料具有高的压-电-化学耦合、高的机械催化降解率、可多次重复使用等优点, 在振动降解有机染料方面具有重要的应用前景.

关键词: 压-电-化学耦合, 压电效应, 机械催化, AgNbO₃ 纳米材料

PACS: 77.65.-j, 77.90.+k, 77.84.Ek, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.67.20180287

1 引言

在衣物、印刷、食品等众多与人类密切相关的行业中, 随着聚乙烯醇 (PVA) 浆料、人造丝碱解物以及其他新型助剂广泛应用, 使得大量难降解的有机物质混入了印染废水中^[1,2]. 因此, 如何处理污水中的染料已成为治理环境污染和保护人类生命安全的重要课题. 近年来, 人们多考虑用高级氧化技术——光催化来处理污水染料问题^[3]. 光催化是在一定波长光照条件下, 半导体材料发生光生载流子的分离, 然后光生电子和空穴再与离子或分子结合生成具有氧化性或还原性的活性自由基, 这种活性自由基能将有机物大分子降解为二氧化碳或其他小分子有机物以及水的反应. 在反应过程中, 这种半导体材料也就是光催化剂本身不发生变化^[4]. 然而, 光催化技术又有一些缺点, 如: 1) 目前用的最主要的光催化材料是 TiO₂^[5]. TiO₂ 在自然界中存在着三种不同的晶型, 分别为锐钛矿型、金

红石型和板钛矿型. 其中锐钛矿型 TiO₂ 的光催化活性最高, 其禁带宽度为 3.2 eV, 主要对应紫外光区, 而太阳光中, 紫外光仅占 4% 左右, 因此, TiO₂ 光催化材料对太阳能的利用效率非常低^[6]; 2) 受透光度影响较大. 一些废水如印染废水中的一些悬浮物和较深的色度等都不利于光线的透过, 从而影响光催化的效果; 3) 不能应用于无光或弱光照条件^[7]. 因此, 研发染料废水处理新技术显得尤为重要.

振动能在自然界中无处不在. “利用振动作为激励源去诱导催化反应”这一技术在 1998 年首次被东京工业大学 Domen 教授^[8] 定义为“机械催化”. 它和光催化类似, 主要是利用振动, 在催化剂颗粒表面诱导出正负电荷, 从而进一步产生氧化能力很强的活性自由基, 分解水制氢或者降解染料分子. Domen 教授通过搅拌化学溶液产生摩擦生电来诱导分解水制氢, 在实验上实现了机械催化^[8]. 该技术在振动分解水制氢、振动降解染料废水等清洁能源与环境领域具有很好的实际应用前景. 然

* 国家自然科学基金 (批准号: 51502266) 和浙江省基础公益研究项目 (批准号: LGG18E020005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wuzheng@zjnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ymjia@zjnu.edu.cn

而, 迄今为止, 机械催化效应仅能在为数不多的几种材料中观察到^[8-10], 如: NiO, Co₃O₄, Fe₃O₄ 和 CuMO₂ ($M = \text{Al, Fe, Ga}$). 同时, 利用摩擦生电原理来设计实现的机械催化技术, 能量转换效率非常低 (<4.3%)^[10], 这极大地限制了机械催化的实际应用. 获得高性能机械催化的关键之一是提高机械能和电能之间的能量转换效率. 除了摩擦生电效应, 压电效应也可以将机械能转化成电能, 而且其能量转换率达 35%—60%^[11-13]. 因此, 理论上采用压电效应可以设计实现非常优异的机械催化效应.

相比块材, 纳米材料由于具有很大的比表面积, 往往能表现出非常高的催化活性和非常快的催化反应速率^[14,15]. 铌酸盐纳米材料作为一种具有良好的催化活性和化学稳定性的催化剂已经被广泛报道^[16,17]. 在光催化材料中, 引入重金属的银元素, 通常有助于显著提高材料的光催化性能^[18-20]. 根据文献报道, 铌酸银 (AgNbO₃) 光催化活性远比铌酸钠 (NaNbO₃) 优异^[21-23]. AgNbO₃ 材料的铁电压电性能也有广泛报道^[24-26], 其反铁电-铁电相变发生在 626 K 附近^[25], 压电系数为 330.24 pC/N^[26]. AgNbO₃ 材料同时拥有很高的催化活性和很优异的压电性能, 是一种非常理想的机械催化候选材料. 目前很少见有关 AgNbO₃ 机械催化的报道.

本文采用水热法合成了 AgNbO₃ 压电纳米材料, 实验测试到了明显的机械催化效应. 采用 AgNbO₃ 压电纳米材料作为机械催化剂, 在振动条件下, 对罗丹明 B 染料溶液的机械催化降解率达 70% 以上.

2 实验过程

2.1 AgNbO₃ 纳米材料制备

AgNbO₃ 的制备原料有: 硝酸银 (AgNO₃)、氟化氢铵 (NH₄HF₂)、五氧化二铌 (Nb₂O₅)、无水乙醇、罗丹明 B (RhB). 以上试剂均为分析纯, 从上海国药集团购买.

将固体反应原料 NaOH 和 AgNO₃ 用去离子水溶解, 分别配制成 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液. 将 40 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 和 40 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 溶液置于烧杯中, 搅拌均匀后将黑色沉淀用去离子水洗涤数次, 并在 50 °C 烘箱中进行干燥, 得到氧化银 (Ag₂O).

将 0.116 g 的 Ag₂O, 0.133 g 的 Nb₂O₅, 0.199 g 的 NH₄HF₂ 置于烧杯中, 然后加入 12 mL 去离子水, 在室温下用磁力搅拌器搅拌 10 min, 搅拌均匀后装入反应釜中, 填充度约为 80%, 拧紧后放入 160 °C 烘箱中晶化 1 d. 产物用去离子水、乙醇清洗干净, 并将产物放入 50 °C 烘箱中进行干燥, 得到 AgNbO₃ 压电纳米材料.

2.2 结构及形貌分析

本实验采用菲利普公司生产的 PW3040/60 型 X-射线衍射仪 (XRD) 进行结构分析, 使用荷兰所产 Phenom ProX 桌面扫描电子显微镜 (SEM) 进行形貌观察.

2.3 机械催化振动降解染料溶液表征

由于样品尺寸的限制, 直接对微/纳米材料施加机械应力是非常困难的. 本实验采用频率约为 40 kHz 的超声波来间接地对样品施加一个动态机械应力 (大小约为 50.55 MPa). 采用超声波对微/纳米材料施加振动的方法已有广泛报道^[27-31], 其主要是利用超声波的空化效应使得溶解在溶液中的微气泡 (直径约为微米级) 爆炸, 该微气泡坍塌过程中会对微/纳米 AgNbO₃ 催化剂颗粒施加一个动态机械应力^[15]. 将一定量的 AgNbO₃ 催化剂和 20 mL 浓度约为 5 mg/L 的 RhB 染料溶液放入反应瓶中, 磁力搅拌 60 min, 使其充分吸附后加以超声振动. 每隔 2 min 取 3 mL 溶液, 离心分离. 将收集到的样品采用日立 U3900 紫外可见分光光度计测量染料溶液的降解浓度. 为了避免光催化的影响, 实验在黑暗条件下进行.

2.4 中间活性产物强氧化羟基的检测

在振动条件下, 使用对苯二甲酸作为光致发光俘获剂, 可观察到机械催化过程中生成的具有较强氧化活性的羟基自由基. 对苯二甲酸容易与羟基自由基反应生成具有高度荧光特性的羟化产物 2-羟基对苯二甲酸^[32], 该产物会发出独特的荧光信号且峰值集中在 425 nm 左右. 2-羟基对二苯甲酸的光致发光强度取决于水中产生的羟基的量^[33]. 将约 30 mg 的 AgNbO₃ 压电纳米材料均匀分散在装有 50 mL 浓度为 0.5 mmol/L 的对苯二甲酸水溶液的玻璃容器中, 再往其中加入适量的 NaOH, 使得

水溶液中 NaOH 浓度为 2 mmol/L. 分别施加 0, 30, 60 min 的振动后, 使用 FLS-920 荧光光谱仪测量产生的 2-羟基对苯二甲酸发光强度 (激发光为 321 nm 的 UV 光).

3 结果与讨论

3.1 压-电-化学耦合机械催化振动降解染料溶液的机理

我们设计的压-电-化学耦合机械催化振动降解染料溶液的相关机理如图 1 所示. AgNbO_3 纳米压电材料的自发极化 (P_s) 不为零. 在外加振动的条件下, 由于压电效应, AgNbO_3 纳米压电材料表面产生大量的正负电荷, 这些正负电荷进一步和溶液中的溶液中的氢氧根离子和溶解氧气发生化学反应, 产生具有强氧化活性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 从而使得染料降解. 机械催化效应实际上是压电效应和电化学氧化还原效应的耦合效应, 即压-电-化学耦合, 它是一种乘积效应 [34].

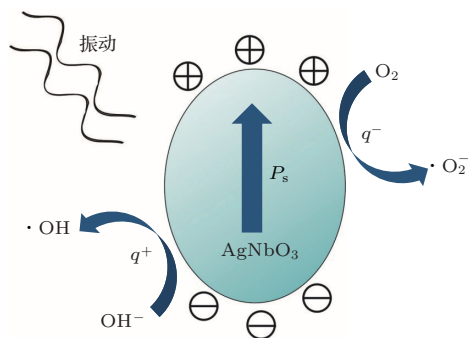


图 1 压-电-化学耦合机理图

Fig. 1. Schematic illustration of the piezo-electrochemical coupling.

3.2 微结构

图 2 为 AgNbO_3 压电材料的 XRD 谱. 图 2 中衍射峰峰型尖锐, 强度较高, 表明 AgNbO_3 结晶度良好, 为纯相. 所有衍射峰和具有 $Pmc2_1$ 空间群 (点群为 $mm2$) 的 AgNbO_3 的正交晶系 (JCPDS 卡号 52-0405) 完全匹配. 图 2 插图是 AgNbO_3 的 SEM 照片. 平均粒径约为 1 μm . AgNbO_3 的颗粒尺寸与染料溶液中溶解的微气泡的直径数量级相同, 这有助于超声空化效应对 AgNbO_3 颗粒产生动态机械应力 [15].

本研究中机械催化效应是基于压-电-化学耦合来设计实现. 已有 AgNbO_3 的压电系数 d_{33}

达 330.24 pC/N 的报道 [26]. 一般地, 对于水热合成的压电纳米颗粒, 晶粒主要沿着某些晶体学结晶面生长, 这导致所制备的微/纳米颗粒通常为单晶或者微晶形式 [35], 具有一定的自发极化强度, 从而可表现出铁电性能. 文献 [36] 报道 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\text{-BaTiO}_3$ (BTO-BT) 材料在未极化条件下可表现出一定的铁电和压电效应, 其压电系数 d_{33} 为 13 pC/N.

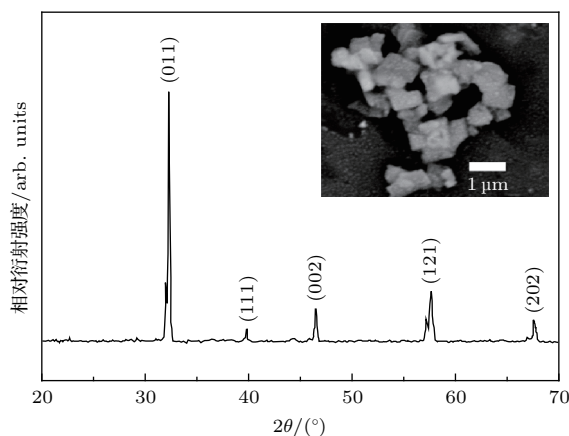


图 2 AgNbO_3 的 XRD 谱图, 插图为 SEM 图

Fig. 2. XRD patterns of AgNbO_3 , the inset is a SEM image.

以 AgNbO_3 压电纳米材料作为催化剂, RhB 染料溶液在经历不同振动时间后的吸收光谱如图 3 所示. RhB 染料溶液的特征吸收峰对应的波长为 554 nm. 随着振动时间的增加, 554 nm 波长下的吸光度逐渐降低, 并在 60 min 后保持不变. 降解率 (D) 可用 (1) 式计算 [15]:

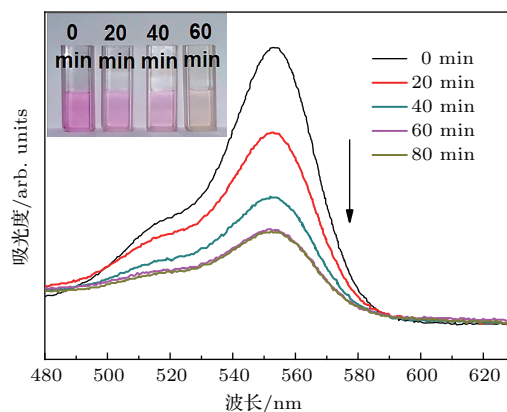


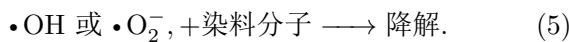
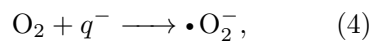
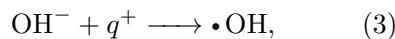
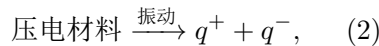
图 3 以 AgNbO_3 作催化剂, RhB 染料溶液不同振动时间下的吸收光谱, 插图为染料溶液降解照片

Fig. 3. The absorption spectra of Rhodamine B solutions with AgNbO_3 catalysts after experiencing different vibration time. The inset is decomposition photo of dye.

$$D = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%, \quad (1)$$

式中 A_0 和 A_t 分别为在振动时间为 0 min 和 t min 时, RhB 染料溶液在 554 nm 波长下的吸光度. 在振动时间为 60 min 时, 由 (1) 式计算的 RhB 染料溶液的降解率约为 70%. 在经历 0, 20, 40, 60 min 不同振动时间的机械催化后, RhB 染料溶液的照片如图 3 的插图所示. 随着振动时间的增加, RhB 染料溶液的颜色由鲜桃红色逐渐变为浅红色直至近乎无色.

在振动激励下, 压电纳米材料压-电-化学耦合具体过程如图 4 所示. 一般地, 压电材料的自发极化 (P_s) 不为零, 这使得压电材料内表面的两个相对端存在被束缚的极化电荷. 当外界条件不变时 (外加应力 F 为常数), 如图 4 中过程 I 所示, 束缚的极化电荷会导致同样数量的异性电荷吸附在压电材料表面, 此时压电材料处于电中性. 当外加应力 F 增加 ΔF ($\Delta F > 0$) 时, 如图 4 中过程 II 所示, 取向排列的电偶极子的数目会减少, 这将导致压电材料内表面的两个相对端被束缚的极化电荷数目减少, 而吸附在压电材料表面的异性电荷的数目不变. 为了保持电中性, 部分吸附在压电材料上下表面的异性电荷会分别与溶液中的氢氧根离子和溶解氧气发生化学反应, 产生具有强氧化活性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 从而使溶液中的染料分子降解. 该电化学反应方程式为:



当反应完成后, 吸附在压电材料表面的异性电荷的数目再次与压电材料内表面的两个相对端被束缚的极化电荷数目相等, 再次回到电中性, 如图 4 中过程 III 所示. 当外加应力 $F + \Delta F$ 减少时, 如图 4 中过程 IV 所示, 上述类似过程再次发生, 产生强氧化的催化活性物后, 再次回到电中性, 如图 4 中过程 I 所示.

本文中振动是在室温下 (大约 15 °C) 采用超声波施加的. 一般地, 超声振动会引发溶液温度的增加. 高永慧和耿小丕等 [37] 报道水溶液的温度随着超声时间从 0 min 到 80 min 可由 14.7 °C 上升到 38.2 °C. 然而, 有机染料分子一般很难在温度低于

100 °C 的条件下发生热裂解 [38,39]. 同时, 在远低于铁电材料的居里温度下, 温度的略微浮动对铌酸盐材料的压电性能几乎不造成影响 [40]. 因此, 超声振动过程中的热效应理论上不会影响压-电-化学耦合机械催化振动降解的结果.

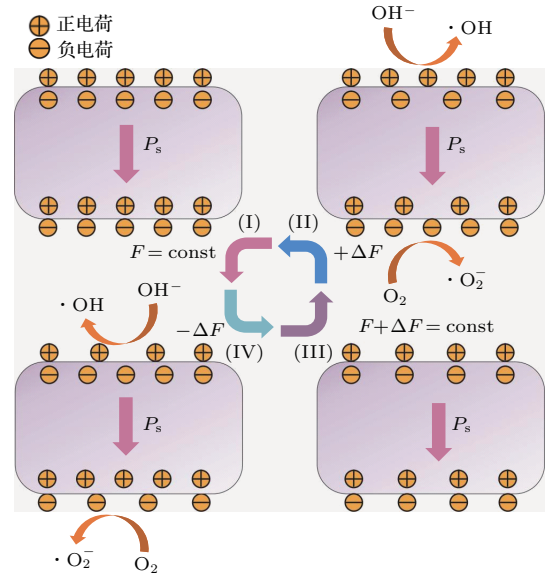


图 4 基于压电纳米材料压-电-化学耦合的机械催化原理示意图

Fig. 4. Principle schematic illustration of mechano-catalysis on basis of the piezo-electrochemical coupling of piezoelectric nanomaterials.

但在施加振动的过程中, 振动本身也会导致有机染料溶液降解. 为了检查图 3 中有机染料溶液的降解究竟是来自振动本身还是压-电-化学耦合产生, 我们进行了对比实验. 图 5 给出了施加振动、但不加入 AgNbO_3 压电纳米材料作为催化剂, 加入 AgNbO_3 纳米材料并施加振动这两种情况下染料溶液的降解效果的对比. 在仅施加振动而不添加催化剂的情况下, RhB 染料溶液没有发生明显的降解. 当添加 AgNbO_3 压电纳米材料作为催化剂时, RhB 染料溶液的机械催化降解率可达 70%. 因此, AgNbO_3 压电纳米材料只有在振动条件下才能发生压-电-化学耦合, 从而促使 RhB 染料溶液被快速振动降解. 图 5 的插图给出了在无振动和添加 AgNbO_3 作为催化剂的条件下, 在 15 °C, 25 °C, 35 °C 等不同的温度时 RhB 染料溶液的降解实验结果. 从图 5 中的插图可看出, 只加催化剂而无振动, 温度为 15 °C, 25 °C, 35 °C 时, RhB 染料溶液未发生降解, 这和理论分析预测结果是一致的.

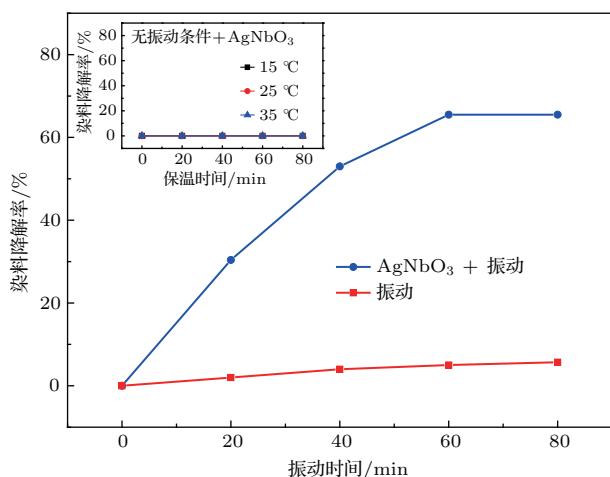


图5 不同条件下染料溶液的降解效果对比, 插图为在无振动和添加 AgNbO_3 作为催化剂的条件下, RhB 染料溶液在不同温度下的降解实验结果

Fig. 5. The decomposition efficiency of the RhB solution as a function of time under different conditions. The inset is the decomposition of RhB dye at different temperatures with AgNbO_3 as a catalyst and without vibration.

分别经历 0, 30, 60 min 的振动时间后, 使用对苯二甲酸作为羟基自由基俘获剂来检测压-电-化学耦合过程中产生的羟基自由基. 对苯二甲酸容易与羟基自由基反应生成具有高度荧光特性的羟化产物 2-羟基对苯二甲酸 [32], 该产物会发出独特的荧光信号且峰值集中在 425 nm 左右. 2-羟基对苯二甲酸的光致发光强度取决于水中产生的羟基自由基的量. 从图 6 中可发现, 随着振动时间的增加, 425 nm 附近荧光强度逐渐增加, 这表明在压-电-化学耦合过程中确实产生了具有强氧化特性可降解染料的羟基自由基, 且随着振动时间的延长而增长.

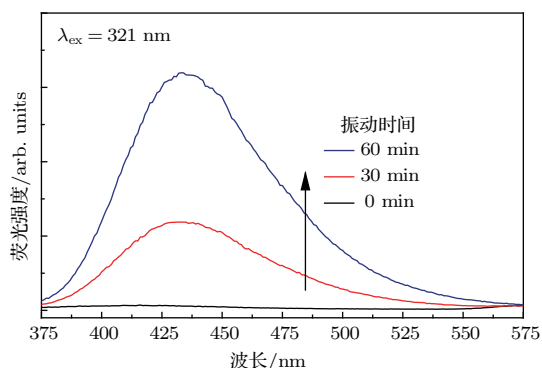


图6 对苯二甲酸俘获压-电-化学耦合的中间活性产物羟基自由基后, 生成的 2-羟基对苯二甲酸的荧光光谱

Fig. 6. Fluorescence spectra for hydroxyl radical trapping after experiencing different mechanical vibration time.

为了测试基于压-电-化学耦合的机械催化降解染料的重复利用性能, 我们对机械催化后的 AgNbO_3 压电纳米材料进行回收, 并进行重复利用后的催化测试实验, 实验结果如图 7 所示. 在经历 5 次机械催化振动降解 RhB 染料溶液后, AgNbO_3 的机械催化性能无明显降低, 这表明 AgNbO_3 压电纳米材料作为催化剂有着稳定的催化活性.

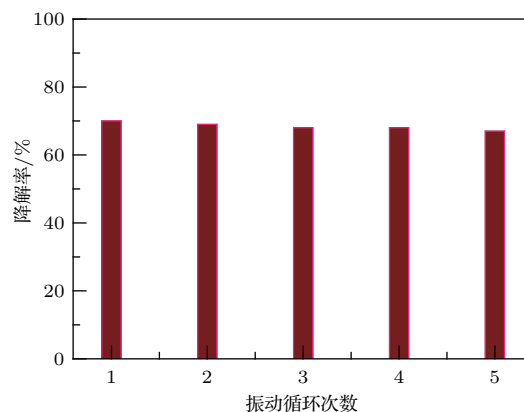


图7 AgNbO_3 机械催化剂循环利用实验结果

Fig. 7. Recycling of the AgNbO_3 mechano-catalysts.

一些文献报道了 AgNbO_3 纳米材料也具有良好的可见光光催化性能 [41,42], 如在紫外光照条件下 AgNbO_3 可作为催化剂, 使 RhB 染料溶液的降解率达 82% [41]; 在掺杂 3 wt% 的 ZnO 时, AgNbO_3 光催化降解亚甲基蓝染料溶液 (MB) 的降解率可达 93.5% [42]. 将来有望同时利用自然界中的振动废能与太阳光清洁能源, 实现 AgNbO_3 纳米材料的机械催化与光催化的协同 [27], 以进一步提高染料溶液的降解率.

4 结 论

采用水热法制备了 AgNbO_3 压电纳米材料, 并表征了其压-电-化学耦合用于机械催化的物理机理. 机械催化效应实际上是压电效应和电化学氧化还原效应的耦合效应, 即压-电-化学耦合. 利用 AgNbO_3 压电纳米材料作为催化剂, 在经历 60 min 的振动后, RhB 染料溶液 (~5 mg/L) 的降解率可达 70% 以上. 压-电-化学耦合过程中具有强氧化特性可降解染料的羟基自由基也被检测到. 在经历 5 次机械催化振动降解 RhB 染料溶液后, AgNbO_3 的机械催化性能无明显降低. AgNbO_3 压电纳米材料具有降解率高、可重复使用等优点, 在振动降解染料溶液方面具有重要的应用前景.

参考文献

- [1] Mueller M, Buser H 1995 *Environ. Sci. Technol.* **29** 2031
- [2] Wu H P, Ling H, Zhang Z, Li Y B, Liang L H, Chai G Z 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 167702 (in Chinese) [吴化平, 令欢, 张征, 李研彪, 梁利华, 柴国钟 2017 物理学报 **66** 167702]
- [3] Xu X L, Xiao L B, Jia Y M, Hong Y T, Ma J P, Wu Z 2018 *J. Electro. Mater.* **47** 536
- [4] Zhao J, Hu H F, Zeng Y P, Cheng C P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158104 (in Chinese) [赵娟, 胡慧芳, 曾亚萍, 程彩萍 2013 物理学报 **62** 158104]
- [5] Li D D, Wang L L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 034212 (in Chinese) [李冬冬, 王丽莉 2012 物理学报 **61** 034212]
- [6] Li Z B, Wang X, Fan S W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 157102 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 樊帅伟 2014 物理学报 **63** 157102]
- [7] Dong X P, Cheng F X 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 23642
- [8] Ikeda S, Takata T, Kondo T, Hitoki G, Hara M, Kondo J N, Domen K, Hosono H, Kawazoe H, Tanaka A 1998 *Chem. Commun.* **20** 2185
- [9] Hara M, Komoda M, Hasei H, Yashima M, Ikeda S, Takata T, Kondo J N, Domen K 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 780
- [10] Ikeda S, Takata T, Komoda M, Hara M, Kondo J N, Domen K, Tanaka A, Hosono H, Kawazoe H 1999 *Chem. Phys.* **1** 4485
- [11] Zhang J, Wu Z, Jia Y M, Kan J W, Cheng G M 2013 *Sensors* **13** 367
- [12] Jia Y M, Luo H S, Zhao X Y, Wang F F 2008 *Adv. Mater.* **20** 4776
- [13] Wu Z, Ma K, Cao Y, Jia Y M, Xie A X, Chen J R, Zhang Y H, Li H M, Zheng R K, Luo H S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 112904
- [14] Xia Y T, Jia Y M, Qian W Q, Xu X L, Wu Z, Han Z C, Hong Y T, You H L, Ismail M, Bai G, Wang L W 2017 *Metals* **7** 122
- [15] Lin H, Wu Z, Jia Y M, Lin W J, Zheng R K, Luo H S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 162907
- [16] Volkov A A, Gorshunov B P, Komandin G, Fortin W, Kugel G E, Kania A, Grigas J 1995 *J. Phys. : Condens Matter* **7** 785
- [17] You H L, Wu Z, Wang L, Jia Y M, Li S, Zou J 2018 *Chemosphere* **199** 531
- [18] Wang Z Y, Liu Y Y, Huang B B, Dai Y, Lou Z Z, Wang G, Zhang X Y, Qin X Y 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 2758
- [19] Huang D, Jü Z P, Li C S, Yao C M, Guo J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 247101 (in Chinese) [黄丹, 鞠志萍, 李长生, 姚春梅, 郭进 2014 物理学报 **63** 247101]
- [20] Tong J B, Huang Q, Zhang X D, Zhang C S, Zhao Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047801 (in Chinese) [佟建波, 黄茜, 张晓丹, 张存善, 赵颖 2012 物理学报 **61** 047801]
- [21] Li G Q, Kako T, Wang D F, Zou Z G, Ye J H 2007 *J. Solid State Chem.* **180** 2845
- [22] Kato H, Kobayashi H, Kudo A 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 12441
- [23] Li G Q, Yang N, Wang W L, Zhang M F 2010 *Electrochimica Acta* **55** 7235
- [24] Fu D, Endo M, Taniguchi H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 252907
- [25] Moriwake H, Konishi A, Ogawa T, Fisher C A J, Kuwabara A, Fu D 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 064102
- [26] Kania A, Roleder K, Lukaszewski M 1983 *Ferroelectrics* **52** 265
- [27] You H L, Wu Z, Jia Y M, Xu X L, Xia Y T, Han Z C, Wang Y 2017 *Chemosphere* **183** 528
- [28] Wang X D, Song J H, Liu J, Wang Z L 2007 *Science* **316** 102
- [29] You H L, Jia Y M, Wu Z, Xu X L, Qian W Q, Xia Y T, Ismail M 2017 *Electrochem. Commun.* **79** 55
- [30] Eddingsaas N C, Suslick K S 2006 *Nature* **444** 163
- [31] Xu X L, Jia Y M, Xiao L B, Wu Z 2018 *Chemosphere* **193** 1143
- [32] Wu J, Mao W J, Wu Z, Xu X L, You H L, Xue A X, Jia Y M 2016 *Nanoscale* **8** 7343
- [33] Qian W Q, Wu Z, Jia Y M, Hong Y T, Xu X L, You H L, Zheng Y Q, Xia Y T 2017 *Electrochem. Commun.* **81** 124
- [34] Nan C W 2004 *Prog. Nat. Sci.* **04** 390 (in Chinese) [南策文 2004 自然科学进展 **04** 390]
- [35] Wang Z Y, Hu J, Yua M F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 263119
- [36] Yu D, Zhao M L, Wang C L, Wang L H, Su W B 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 032904
- [37] Gao Y H, Geng X P 2004 *J. Chengde Petroleum College* **03** 39 (in Chinese) [高永慧, 耿小丕 2004 承德石油高等专科学校学报 **03** 39]
- [38] Lee K K, Han G Y, Yoon K J, Lee B K 2004 *Catal. Today* **93** 81
- [39] Konieczny A, Mondal K, Wiltowski T, Dydo P 2008 *J. Hydrogen Energy* **33** 264
- [40] Zhao J B, Du H L, Qu S B, Zhang H M, Xu Z 2011 *Mater. Sci.* **1** 17 (in Chinese) [赵静波, 杜红亮, 屈绍波, 张红梅, 徐卓 2011 材料科学 **1** 17]
- [41] Wu W M, Liang S J, Chen Y, Shen L J, Yuan R S, Wu L 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 1618
- [42] Shu H M, Xie J M, Xua H, Li H M, Gu Z, Sun G S, Xu Y G 2010 *J. Alloys Compd.* **496** 633

Piezo-electrochemical coupling of AgNbO₃ piezoelectric nanomaterials*

Hong Yuan-Ting¹⁾ Ma Jiang-Ping¹⁾ Wu Zheng^{2)†} Ying Jing-Shi¹⁾
You Hui-Lin¹⁾ Jia Yan-Min^{1)‡}

1) (College of Mathematics, Physics and Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

2) (College of Geography and Environmental Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(Received 5 February 2018; revised manuscript received 6 March 2018)

Abstract

In this work, the AgNbO₃ piezoelectric nanomaterials are hydrothermally synthesized, and they have an average particle size of ~1 μm, which is obtained from scanning electron microscopy pattern. The AgNbO₃ nanomaterial possesses an orthorhombic crystal structure with an *mm2* point group symmetry, indicated by the X-ray powder diffraction analysis result. The piezo-electrochemical coupling of AgNbO₃ is characterized, and its physical mechanism is discussed. Under an external mechanical vibration, the surfaces of the piezoelectric AgNbO₃ nanomaterials will generate a large number of positive and negative electric charges. Due to the existence of spontaneous polarization, these positive and negative electrical carriers are respectively distributed on the top surface and bottom surface of AgNbO₃ and can further induce the generation of some strong oxidation middle active species such as hydroxyl radicals in solution on the basis of some special chemical redox reactions, realizing the piezo-electrochemical coupling. Therefore, we can consider the piezo-electrochemical coupling as the product of the piezoelectric effect and the electrochemical redox effect. Utilizing the strong piezo-electrochemical coupling, a practical application in mechano-catalysis is further developed to decompose dye solution under a driven vibration. After experiencing ~60 min vibration with AgNbO₃ nanomaterial as mechano-catalyst, ~70% rhodamine B (~5 mg/L) is decomposed. Prior to the vibration, the rhodamine B solution with the addition of AgNbO₃ catalyst is slowly stirred for 30 min to ensure the establishment of the physical adsorption-desorption equilibrium between catalyst and dye. It is difficult to directly exert a mechanical stress on the micro/nano-particles. Here, an ultrasonic source with a vibration frequency of ~40 kHz is employed to exert a stress to compress and stretch the AgNbO₃ particles through utilizing micro-bubble collapse forces during ultrasonic cavitations, which needs the AgNbO₃ particle size to be roughly identical with the diameter (~ μm) of micro-bubble. Our mechano-catalytic dye decomposition experiment is conducted at room-temperature and in a dark environment to avoid the influence of photocatalysis. The slight increase of temperature of the dye solution in the ultrasonic vibration process has no obvious influence on the dye decomposition efficiency, which has been confirmed from our experiment. Through a technology of fluorescence spectrum trapping, the intermediate active product in the piezo-electrochemical coupling process—the strongly oxidized hydroxyl radicals, is successfully observed. With the increase of vibration time, the number of hydroxyl radicals obviously increases, which proves that the piezo-electrochemical coupling plays a key role in our mechano-catalytic process. After using AgNbO₃ catalyst in cyclic decomposition of rhodamine B 5 times, no obvious reduction in the piezo-electrochemical coupling performance occurs. The AgNbO₃ nanomaterial possesses an efficient piezo-electrochemical coupling for mechano-catalysis, and it has the advantages of high decomposition efficiency and reusability, and potential applications in vibration decomposing dye.

Keywords: piezo-electrochemical coupling, piezoelectric effect, mechano-catalysis, AgNbO₃ nanomaterials

PACS: 77.65.-j, 77.90.+k, 77.84.Ek, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.67.20180287

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51502266) and the Public Welfare Technology Application Research Project of Zhejiang Province, China (Grant No. LGG18E020005).

† Corresponding author. E-mail: wuzheng@zjnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ymjia@zjnu.edu.cn