

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合材料降解混合染料的热释电光催化性能

徐 利¹, 邓树文², 周小桔³, 王会峰³, 胡正龙³

(1.湖北汽车工业学院, 数理与光电工程学院, 湖北 十堰 442002; 2.湖北科技学院, 智能应急服务大数据应用湖北省工程研究中心, 湖北 咸宁 437100; 3.湖北科技学院, 电子与信息工程学院, 湖北 咸宁 437100)

摘 要: 热释电效应诱导的热释电势已被证明是抑制载流子复合和促进电荷运输的有效策略之一。采用水热和烧结两步法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 纳米棒复合材料。通过光照加冷热循环降解混合染料(酸性橙 AO7、罗丹明 RhB、甲基橙 MO 和亚甲基蓝 MB), 复合材料展现了优异的热释电光催化性能。结果表明, 无需外部热源, 经 90 min 10 次冷热循环, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 对混合染料的热释电光催化降解率达到 96.9%, 反应速率为 0.038 6/min。此外, 通过不同混合染料浓度、不同 pH 值、不同光源及 5 次重复使用的实验表明, 复合催化剂具有强的环境适应性和稳定性。自由基探测实验表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 是反应中的活性物质, 以 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 为主。根据捕获实验、Mott-Schottky 曲线、密度泛函理论(DFT)计算表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 增强的热释电光催化活性归因于 S 型异质结的形成、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 之间的内建电场, 以及热释电势导致的能带弯曲, 加速了光生载流子的空间分离和迁移。这项工作表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合材料是一种有前景的环保型热释电光催化剂, 可以通过收集太阳能和昼夜温差热能来净化复杂的废水。

关键词: 石墨相氮化碳/铌酸钠; 热释电催化; 热释电势; 复合材料; 内建电场

中图分类号: O649.4; TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0594-13

网络出版时间: 2025-01-20



随着工业的快速发展, 纺织和印刷行业染料废水的排放对水生生态系统和人类健康构成巨大威胁, 探索减少水污染的高效催化技术备受期待^[1-3]。高级氧化过程作为一种高效环保的分解有机染料的过程引起了相当大的关注, 如使用太阳能诱导氧化还原反应的光催化过程在环境修复中得到了广泛的报道^[4-5]。在光催化染料降解中, 光生空穴(h^+)和电子(e^-)与水溶液中的溶解氧(O_2)和氢氧根离子(OH^-)反应, 生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 能将有机分子分解成更良性的物质^[6]。然而, 太阳能的低利用率、严重的光生载流子复合限制了光催化的实际应用^[7-8]。

除了太阳能, 冷热交替产生的热能也可以作为一种清洁可再生能源, 用于诱导正负电荷而产生热释电势, 进一步实现氧化还原反应, 这被称为热释

电催化^[7]。温度变化会导致热释电材料内部极化强度发生改变, 表现出内部极化电荷和外部补偿电荷之间的不平衡, 进而产生内部极化电场^[9]。在该电场的作用下, 材料体内的正负电荷分别向催化剂相反的表面移动, 进一步与 OH^- 和溶解 O_2 相互作用, 产生高活性自由基, 分解染料分子。热释电催化利用温度变化产生的热释电势有效分离电子空穴对, 进而实现水体中有机染料的降解, 已被广泛认为在染料废水处理方面有巨大应用前景^[10]。Qian 等报道协同热释电效应和电化学氧化, 经多次冷热循环, ZnO 纳米棒对罗丹明 B 的降解效率可以达到 98.15%^[11]。张等研究发现, 光催化与热释电催化结合, NaNbO_3 纳米立方的催化效率能得到极大提升^[12]。Liu 等报道, 由于热释电效应产生的内建极化电场能促进载流子分离和迁移, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 晶体

收稿日期: 2024-10-08。 修订日期: 2024-10-24。

基金项目: 国家自然科学基金(12304539); 湖北科技学院博士科研启动基金(BK202316); 湖北科技学院科研项目(2020-22GP08, 2024-2025X08)。

第一作者: 徐 利(1982—), 女, 硕士, 讲师。

通信作者: 邓树文(1979—), 男, 硕士, 副教授。

胡正龙(1978—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-10-08. Revised date: 2024-10-24.

First author: XU Li (1982—), female, master, Lecture.

E-mail: Xu_lx@huat.edu.cn

Correspondent author: DENG Shuwen (1979—), male, master, Associate Professor;

HU Zhenglong (1978—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: 5415112@qq.com; huzhenglong@hbust.edu.cn

的热释电光催化性能被显著增强^[13]。因此,热释电催化有望利用昼夜温差、地热能和工业废热实现废水染料降解。

铌酸钠(NaNbO_3)是一种钙钛矿结构半导体,因优异的非线性光学、铁电性、离子导电性和光折射性质而得到人们广泛关注。 NaNbO_3 具有优异的热释电性,热释电常数达到 $100 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$,居里温度高达 370°C ^[14]。这些特性使其成为室温热释电催化的有效候选材料^[15]。相关研究已经证明了 NaNbO_3 基复合材料结合热释电催化和光催化的有效性,以及热释电辅助光电化学性能的可行性^[12, 16-17]。然而, NaNbO_3 的带隙较宽(E_g 约 3.3 eV),限制了太阳光谱的有效吸收,导致太阳能的利用率较低。此外,热释电催化能力强烈依赖于温度变化率,但已报道多是使用外界热源诱导温度变化,这将额外消耗能量^[18]。

石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)为层状结构,具有比表面积大、化学稳定性好、可见光响应能力强等特性,其光催化性能近年被广泛研究^[19-20]。而且, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有良好的光热性能,在光照 4 min 后温度可上升约 30°C ^[21-22]。

因此,将具有良好太阳光响应的光热半导体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 NaNbO_3 形成复合材料,既能实现高的太阳光利用率,又能通过光热效应局域诱导 NaNbO_3 产生温度波动^[23],从而通过热释电势和界面电场促

进激子的解离,实现增强的热释电光催化性能。本研究采用水热和烧结两步法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 纳米棒复合材料,研究了晶相、形貌和光吸收。系统评价了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合材料对混合染料的热释电光催化降解性能。基于活性自由基捕获实验、Mott-Schottky 曲线、密度泛函理论(DFT)计算和能带结构,提出了 S 型增强热释电光催化机制。

1 实验

1.1 实验试剂

五氧化二铌(Nb_2O_5)、氢氧化钠(NaOH)、三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$),化学试剂购自天津国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。蒸馏水为实验室自制(净水系统 RC-K2,中国北京瑞成科技有限公司)。

1.2 催化剂的制备

以 Nb_2O_5 和 NaOH 为原料,通过水热和烧结两步法合成了 NaNbO_3 纳米棒。过程如图 1 所示:首先,配置 $40 \text{ mL } 10 \text{ mol/L}$ 的 NaOH 水溶液,称取 0.6 g Nb_2O_5 倒入 NaOH 溶液,搅拌均匀。随后,将悬浮液转移至聚四氟乙烯容器,并放入高压反应釜,在 160°C 的烘箱内保温 4 h 。离心收集粉末,用蒸馏水及无水乙醇连续洗涤至中性,在 80°C 烘箱内干燥得到水合 NaNbO_3 样品。最后,将水热合成的白色粉末置于马弗炉中 500°C 煅烧 2 h 得到 NaNbO_3 纳米棒。

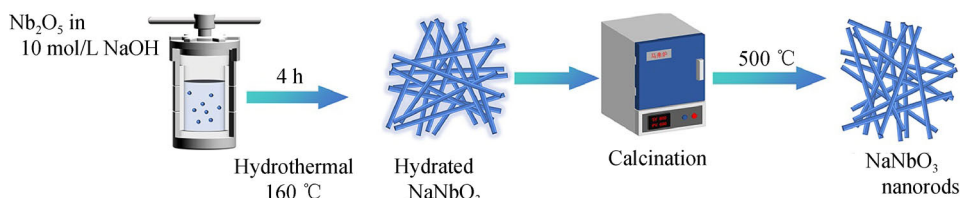


图 1 NaNbO_3 纳米棒制备流程简图

Fig. 1 Schematic preparation process of NaNbO_3 nanorods

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的制备方法如下:将水热制备的水合 NaNbO_3 样品与一定质量的三聚氰胺粉末混合研磨(质量比为 $1:2$),然后在 500°C 烧结 2 h ,自然冷却后收集浅黄色粉末。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备为直接将三聚氰胺在马弗炉中 500°C 烧结 2 h 。

1.3 材料表征

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司, $\text{Cu K}\alpha$ 为 X 射线源)分析样品的物相。运用 S4800 型扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司)表征样品形貌,采用 X 射线能谱(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)分析催化剂的元素分布。

利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM,美国 FEI 公司)表征样品的微结构。采用 UV 2600 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis 光谱仪,中国 Shimadzu 公司)研究光吸收。采用电化学工作站 CHI660 E(上海辰华,参比电极 Ag/AgCl ,对电极 Pt 片,电解液为 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4)获得 Mott-Schottky 曲线,测试频率为 10^3 Hz 。

1.4 热释电光催化测试

热释电光催化反应系统为实验室自主搭建,光源为氙灯($\text{AG } 1.5, 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)。通过光照同时冷热循环降解染料酸性橙(AO7)、罗丹明 B(RhB)、甲

基橙(MO)、亚甲基蓝(MB)及其混合溶液,评估了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 催化剂的热释电光催化性能。将 100 mg 催化剂倒入 100 mL 染料水溶液(2×10^{-5} 、 4×10^{-5} 、 6×10^{-5} mol/L 和 8×10^{-5} mol/L)中,光照前将混合溶液在黑暗中充分搅拌 30 min,以实现催化剂和染料分子之间的吸附-解吸平衡,平衡后的染料浓度标记为初始浓度 C_0 。随后,将装有混合染料水溶液的玻璃杯放入盛水玻璃容器中,通过调节水流给染料水溶液降温(每光照 4.5 min 后用 20 °C 的环境水快速冲洗 4.5 min 降温,为 1 次冷热循环)。每 3 个循环取出静置后的上层清液 3 mL,离心去除催化剂,使用 UV-Vis 分光光度计测量降解 t 时刻的残留染料吸光度,染料浓度标记为 C ,有机染料的降解效率用 $\eta = (C/C_0) \times 100\%$ 表示。

离心法收集用过的催化剂,在相同的实验条件下多次重复使用,以检查催化剂的循环稳定性。通过向反应溶液中加入乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、苯醌(BQ)和叔丁醇(TBA)分别清除空穴 h^+ 、超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 和羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,进行了捕获实验。通过分别添加 HCl 和 NaOH 溶液改变反应溶液中的 pH 值,研究了 pH 值对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 催化剂热释电光催化性能的影响。通过在反应溶液中分别添加 0.5 mmol NaNO_3 、NaCl 和 Na_2SO_4 ,探索了无机阴离子对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 催化剂热释电光催化效率的影响。通过使用各种水源,包括去离子水、自来水、东湖水和长江水,研究了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 催化剂的环境适应性。

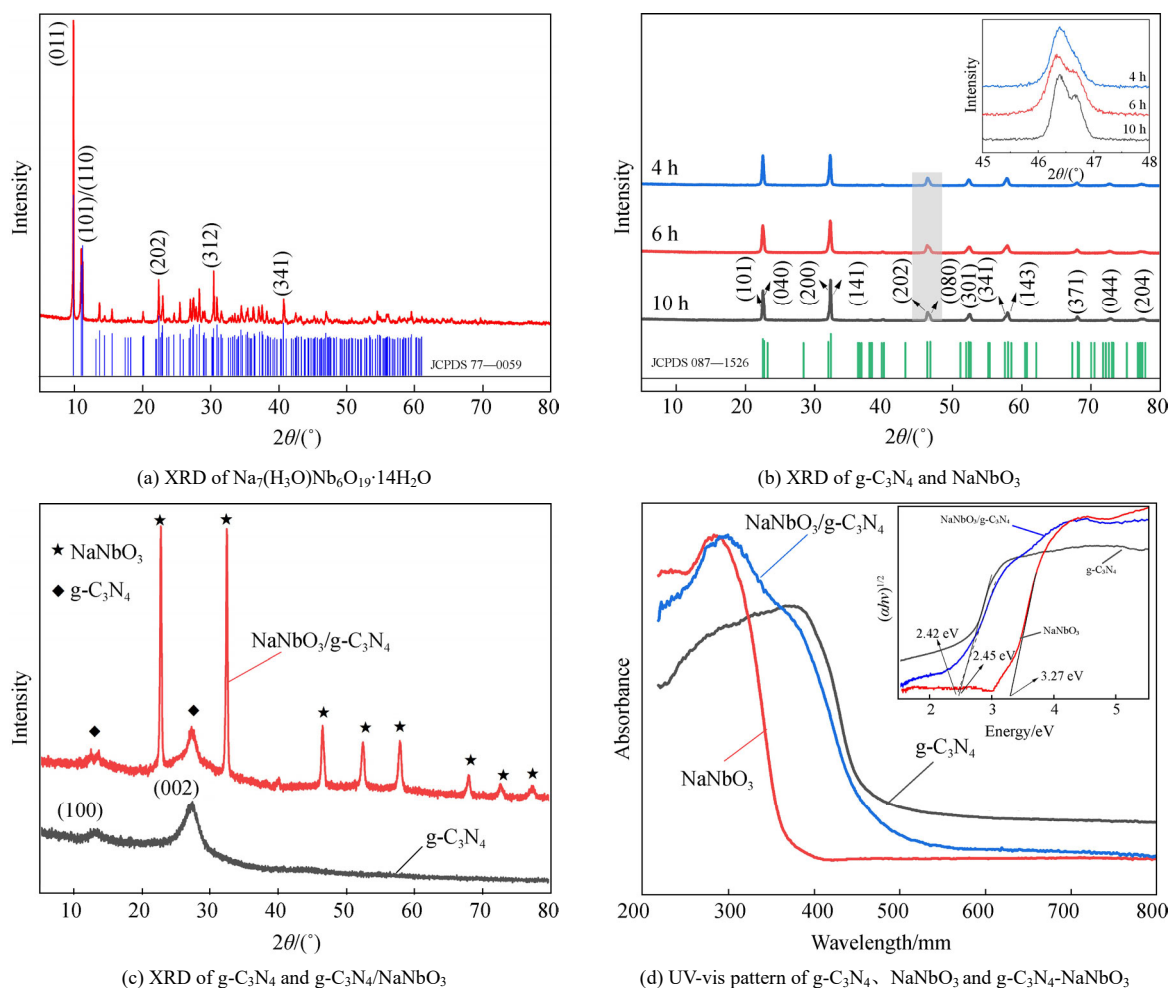
2 结果与讨论

图 2a 为水热温度 160 °C 条件下反应 2 h 的样品的 XRD 谱,该图谱衍射峰位置与标准卡片 JCPDS 77—0059 一致,产物为 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 。图 2b 为水热反应样品(温度 160 °C,反应时间分别为 4、6、10 h)经 500 °C 烧结 2 h 后的 XRD 谱,位于 22.7°、32.5°、46.5°、52.4°、57.9° 和 67.9° 处的衍射峰分别对应正交相 NaNbO_3 的(101)、(141)、(202)、(301)、(143)和(371)晶面(JCPDS 33—1270),无其他物相峰。随着水热反应时间延长,XRD 峰的强度在增加,结晶度更好,表明延长反应时间有助于样品结晶。但是(101)面的相对强度却随着反应时间的增加而降低,表明反应时间对某些特定晶面的生长具有一定的选择性。水热反应产物高温烧结后,物相发生了改变,由水热产物 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 转变为 NaNbO_3 。图 2b 的插图显示了 45°~48° 范围的

精细扫描谱。由图 2b 可见,随着反应时间的延长,(202)和(080)晶面所对应的衍射峰逐渐发生分裂,由此说明反应时间对某些晶面的择优生长具有一定的选择性。图 2c 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的 XRD 谱,对层状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,其 XRD 中观察到位于 13.1° 和 27.5° 的 2 个特征衍射峰(图 2c),对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(100)和(002)晶面(JCPDS 087—1526 标准卡片),它们分别被指定为芳香结构的特征层间结构堆积峰和晶面间堆积峰^[24]。在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合材料中观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的清晰的衍射峰,表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的成功合成。

图 2d 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 NaNbO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的 UV-Vis 吸收光谱,图 2d 中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边(506 nm)明显大于 NaNbO_3 的吸收边(379 nm), NaNbO_3 复合 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边为 512 nm。由图 2d 可见, NaNbO_3 只吸收紫外光,复合层状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 后,对太阳光的吸收拓展到可见光区,尤其对 400~510 nm 范围内太阳光的吸收有显著增强。图 2d 的插图为基于公式 $(ah\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ 的 Kubelka-Munk 变换曲线, α 为吸收系数, h 为 Planck 常数, ν 为频率, A 为吸光度。由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 都是间接带隙半导体,因此这里的 n 取 1/2^[24-25]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 NaNbO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合材料的带隙分别为 2.45、3.27 eV 和 2.42 eV,表明构建的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂能够有效吸收可见光,提高太阳光的利用率,增加光生电荷的浓度。

图 3a 为水热反应温度 160 °C、反应时间 4 h 所得产物的 SEM 照片,水热合成的 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 形貌单一,为一维纳米线,直径约 80~300 nm,表面较为光滑,团聚严重。500 °C 烧结 2 h 后的形貌如图 3b 所示,其形貌仍保持为一维结构,长度较短,表面较粗糙,表明纳米线烧结后由于脱水断裂为稍短的纳米棒,且团聚的纳米线在烧结中直径增大。从 XRD 分析结果可知,水热产物烧结后物相由 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 转变为 NaNbO_3 ,脱水后纳米棒发生了断裂导致长度变短。图 3c 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 照片,产物为层状纳米片,且团聚严重。图 3d 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 催化剂的 SEM 照片, NaNbO_3 纳米棒的表面更为粗糙,被 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 覆盖。图 3d 右上插图 of 复合催化剂的高清 SEM 照片,与图 3b 比较发现, NaNbO_3 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合后, NaNbO_3 纳米棒的表面不再光滑,存在大量凸起和褶皱,这是烧结过程中被 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 覆盖所致。



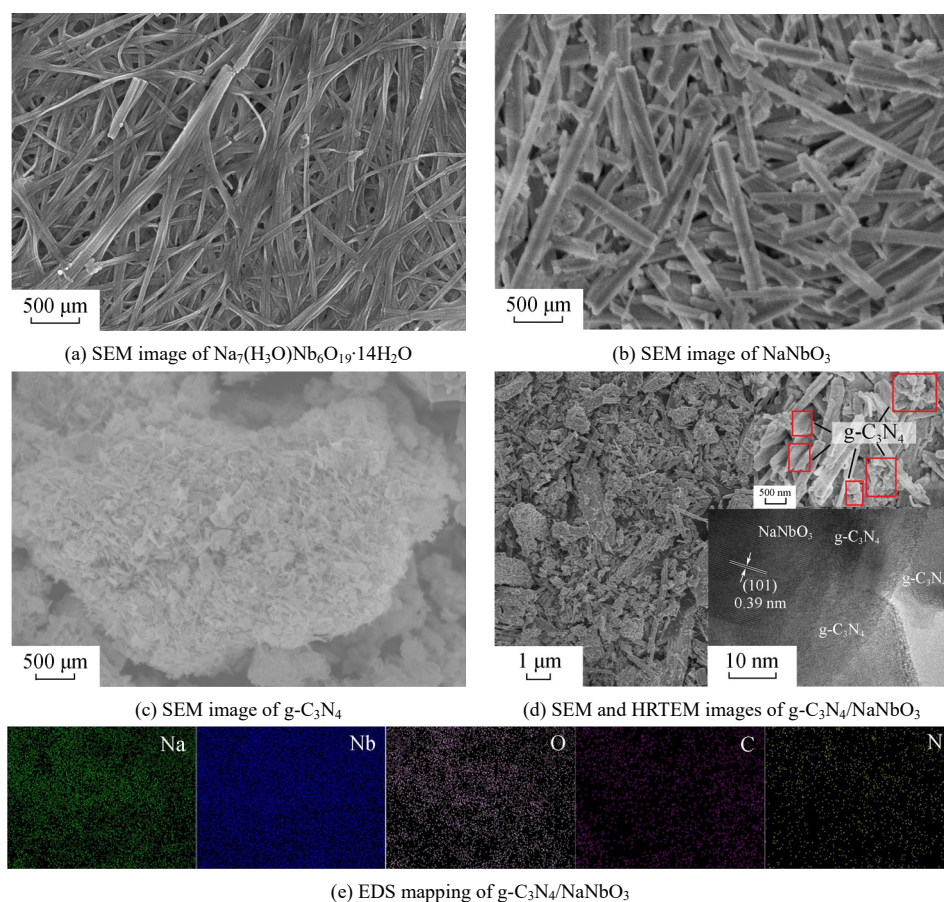
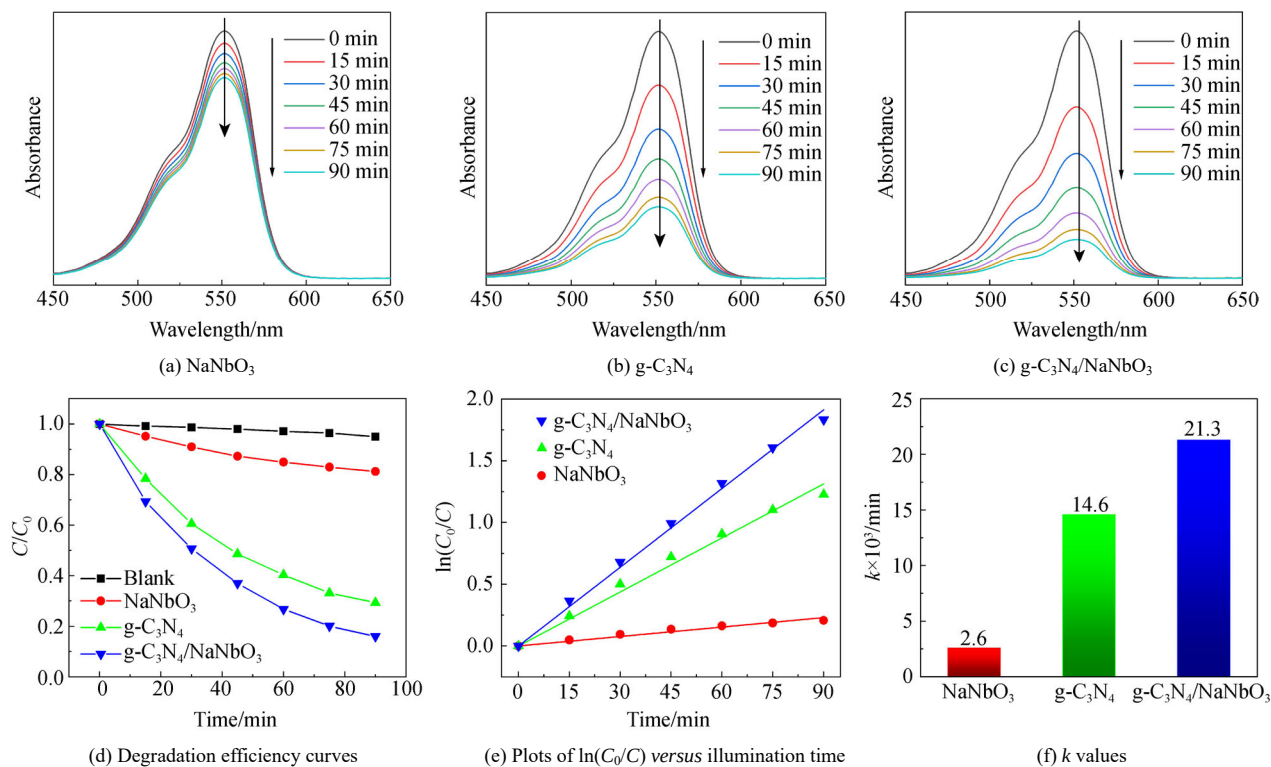
α , h , and ν respectively represent absorption coefficient, Planck constant, and photon frequency.

图 2 样品的 XRD 谱及 UV-Vis 谱
Fig. 2 XRD and UV-Vis patterns of samples

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 主要呈现扁平颗粒状, 边缘尺寸约 250~500 nm, 与 NaNbO_3 纳米棒接触紧密。图 3d 右下插图复合催化剂的 HRTEM 照片, 可以观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 紧密接触, 界面清晰, 深色部分为 NaNbO_3 , 晶面间距 0.39 nm 对应 NaNbO_3 的 (101) 晶面; 浅色部分为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 其层状结构明显。图 3e 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的面扫 EDS 能谱, 复合催化剂含有 Na、Nb、O、C 和 N 元素, 且分布均匀, 表明采用水热和烧结两步法成功制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂。

在模拟太阳光照下, 以 RhB 为对象研究了 NaNbO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的光催化性能。分别添加 3 种催化剂时, RhB 染料溶液的紫外-可见吸收光谱的时间变化如图 4a~图 4c 所示。吸收谱表明, 随着时间的延长, 3 种催化剂分别作用下, RhB 溶液浓度逐渐降低, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂对 RhB 的降解最快。

图 4d 显示了相应的降解效率曲线, 图 4e 显示了降解速率常数 $k[\ln(C/C_0) = -kt]$ (k 为反应速率常数)。由图 4d 可见, 没有催化剂时, 太阳光照下染料基本无降解, 而 NaNbO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合材料 3 种催化剂都对 RhB 有催化降解功能, 反应 90 min 后降解率分别为 19%、71% 和 84%。3 种催化剂降解反应对应的 k 值分别为 2.6×10^{-3} 、 $14.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $21.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (图 4e), $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合材料降解速率是 NaNbO_3 的 8.19 倍, 是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 1.46 倍 (图 4f)。这表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能明显强于 NaNbO_3 , 主要是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对太阳光的宽光谱响应。而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 复合形成异质结导致光催化性能极大增强, 一是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能拓宽对太阳光光谱的吸收, 尤其是对可见光的吸收, 从而增大光生载流子浓度; 二是 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 异质结能增强光生载流子的分离和迁移效率^[26]。

图3 样品的SEM照片、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 的HRTEM照片和EDS能谱Fig. 3 SEM images of different samples, and HRTEM image and EDS mapping of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 

C_0 and C represent initial concentration and residual dye concentrations; k represents rate constant.

图4 随时间变化的RhB的吸收光谱和光催化降解效率和速率常数

Fig. 4 Temporal absorption spectra of RhB, and photocatalytic degradation efficiency and rate constant

由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 优异的光热性能, 将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为光热剂诱导 NaNbO_3 产生热释电效应, 从而实现 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂对染料的热释电光催化降解。由图 5a 可见, 添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的 RhB 染料溶液在光照 4 min 时温度从 20 $^{\circ}\text{C}$ 上升到约 39 $^{\circ}\text{C}$, 当光照时间延长时溶液温度基本保持不变, 当用循环水快速冲洗约 4 min 后温度又回到初始温度。因此, 以光照 4.5 min 升温 and 用环境水冲洗约 4.5 min 为 1 个循环, 经历 10 个循环后 RhB 的降解效率曲线如图 5b 所示。由图 5b 可见, 经 10 次冷热循环, RhB 基本降解完, 降解效率和降解速率分别为 97.3% 和 $39 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。与一直光照 90 min 不经冷热循环的光催化实验相比, 降解效率和降解速率都有较大提升, 其中降解速率常数是光催化(21.3 min^{-1})的

1.83 倍。由于 NaNbO_3 具有热释电性能, 温度变化时将产生热释电电势, 该电势与界面电场可协同促进光生载流子的分离与迁移, 且热释电效应引起的 NaNbO_3 表面非平衡屏蔽电荷也可参与催化反应^[1]。因此, RhB 染料降解效率的提升可归因于热释电光催化。当光照时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 吸热并将部分热量传递给 NaNbO_3 纳米棒使其温度升高, 由于热释电效应, NaNbO_3 产生的热释电电势提供了抑制载流子复合的驱动力; 当用环境水冲洗时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 吸收光产生的热量基本传递给环境水, 同时 NaNbO_3 降温产生热释电电场促进光生电荷分离。因此, 冷热循环产生的热释电电势协同光照可增强 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂对 RhB 染料的催化降解能力, 在相同的反应时间内, 热释电光催化的降解效率比光催化有较大提升。

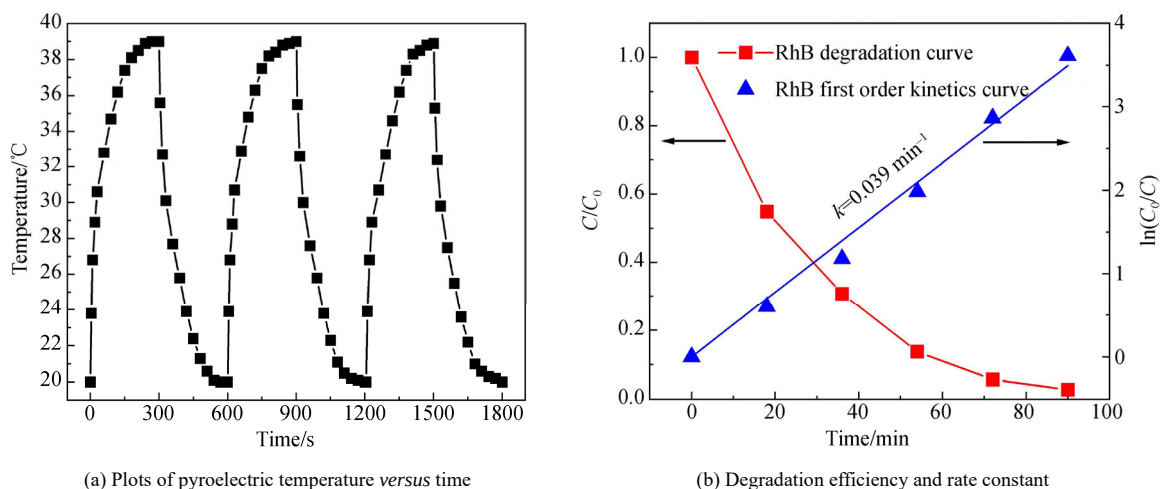


图 5 温度时间曲线及热释电光催化性能
Fig. 5 Plots of pyroelectric temperature versus time and pyrophotocatalysis performance

由于实际废水通常含有多种有机污染物, 寻找一种能够同时降解多种污染物的催化剂具有重要的实际应用价值。因此, 选择将 AO7、RhB、MO 和 MB 4 种染料以相同体积相同摩尔浓度($2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)混合模拟复杂的废水, 以评估 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的热释电光催化性能。图 6a 为 AO7、RhB、MO 和 MB 4 种混合染料随时间变化的紫外-可见吸收光谱, 由图 6a 可见, 4 种染料的所有吸收峰都随着冷热循环次数的增加而降低至接近水平。这表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂对上述 4 种染料的混合染料溶液表现出优异的热释电光催化降解性能。图 6b 提供了降解效率曲线和从 $\ln(C/C_0) = -kt$ 的曲线斜率获得的相应 k 值。由图 6b 可见, 在冷热循环 10 次后, 降解效率达到 96.9%, 相应的反应速率常数 k 为 $38.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。为了进一步证

明 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂优异的热释电光催化性能, 研究了其对混合染料溶液的重复降解能力。由图 6c 显示的重复降解效率可见, 在连续 5 次重复降解后, 降解效率虽然稍有降低, 但始终保持在 96% 附近, 表明催化剂具有高效的热释电光催化活性和优异的稳定性。此外, 通过比较重复降解 5 次后与降解前的 XRD 谱(图 6d)表明, 重复使用 5 次(每次 90 min)后 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的结构没有变化, 进一步证明复合催化剂具有高的稳定性。

为了进一步了解 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的热释电光催化性能, 研究了其对不同初始浓度混合染料的催化降解能力。由图 7a 可见, 随着混合染料初始浓度的增加, 10 次循环相同时间内的降解效率依次降低。初始浓度分别为 2×10^{-5} 、 4×10^{-5} 、

6×10^{-5} mol/L 和 8×10^{-5} mol/L 时, 相应的降解效率依次为 96.9%、89.3%、74.3% 和 61.3%, 反应速率常数 k 分别为 38.6000×10^{-3} 、 0.0266×10^{-3} 、 $0.0162 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $0.0114 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (图 7b)。由于染料溶液浓度越高, 溶液透光性越差, 催化剂对太阳光的吸收将减弱, 因而降解效率降低。同时, 当 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的量确定时, 其活性位点数基本不变, 而混合染料溶液浓度的增加可能超过了活性位点数, 因而也会使催化效果变差^[27]。此外, 混合染料溶液浓度过高, 过量的染料分子因静电作用将吸附在催化剂表面占据活性位点, 屏蔽了热释电效应产生的表面束缚电荷, 从而引起催化性能下降^[28]。

由于实际废水具有酸碱性, 因此研究了 pH 值对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂热释电光催化的影响。如图 7c 和图 7d 所示, pH 值为 2.6、7.1 和 11.0 时, 光照同时经 10 次冷热循环后, 混合染料的热释电光催化降解效率分别为 96.9%、70.8% 和 54.3%, 相应的反应速率常数 k 分别为 38.6×10^{-3} 、

$14.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $9.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。这表明, 低 pH 值环境对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的热释电光催化性能有积极影响, 而高 pH 值则有负面影响。有研究显示, 在酸性条件下, 压电半导体催化剂表面显正电性^[29], 实验中使用的 4 种染料都显负电性, 因静电作用, 酸性环境能增强染料分子在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂表面的吸附, 有利于催化反应的进行。此外, 溶液的酸性环境 ($\text{pH} < 4.8$) 有助于 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[3], $\cdot\text{OH}$ 具有比 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 更强的氧化性, 且在自由基探索实验中显示 $\cdot\text{OH}$ 是反应中的主要活性物种之一 (图 8), 因而能增强热释电光催化性能。在高 pH 值的碱性环境中, 催化剂表面的正电性减弱, 且 $\cdot\text{OH}$ 的生成受到抑制, 因此混合染料的催化降解效率降低。这些结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂适合在酸性和中性环境中工作, 尤其适合对酸性废水的处理。

进一步探讨了无机阴离子对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂热释电光催化效率的影响, 如图 7e 所示,

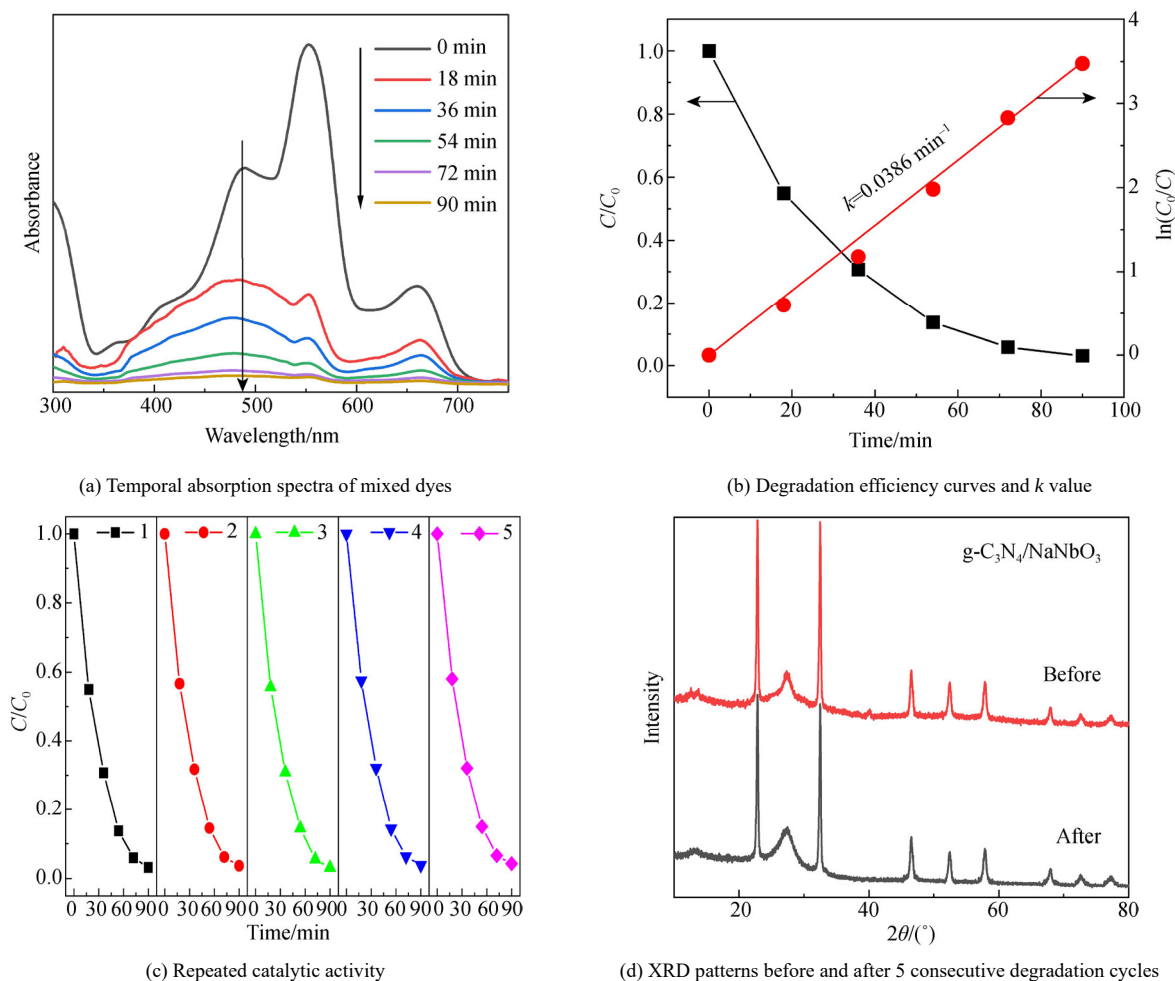


图 6 混合染料热释电光催化降解性能及催化剂稳定性

Fig. 6 Performance of pyrophotocatalytic degradation for mixed dyes and catalyst stability

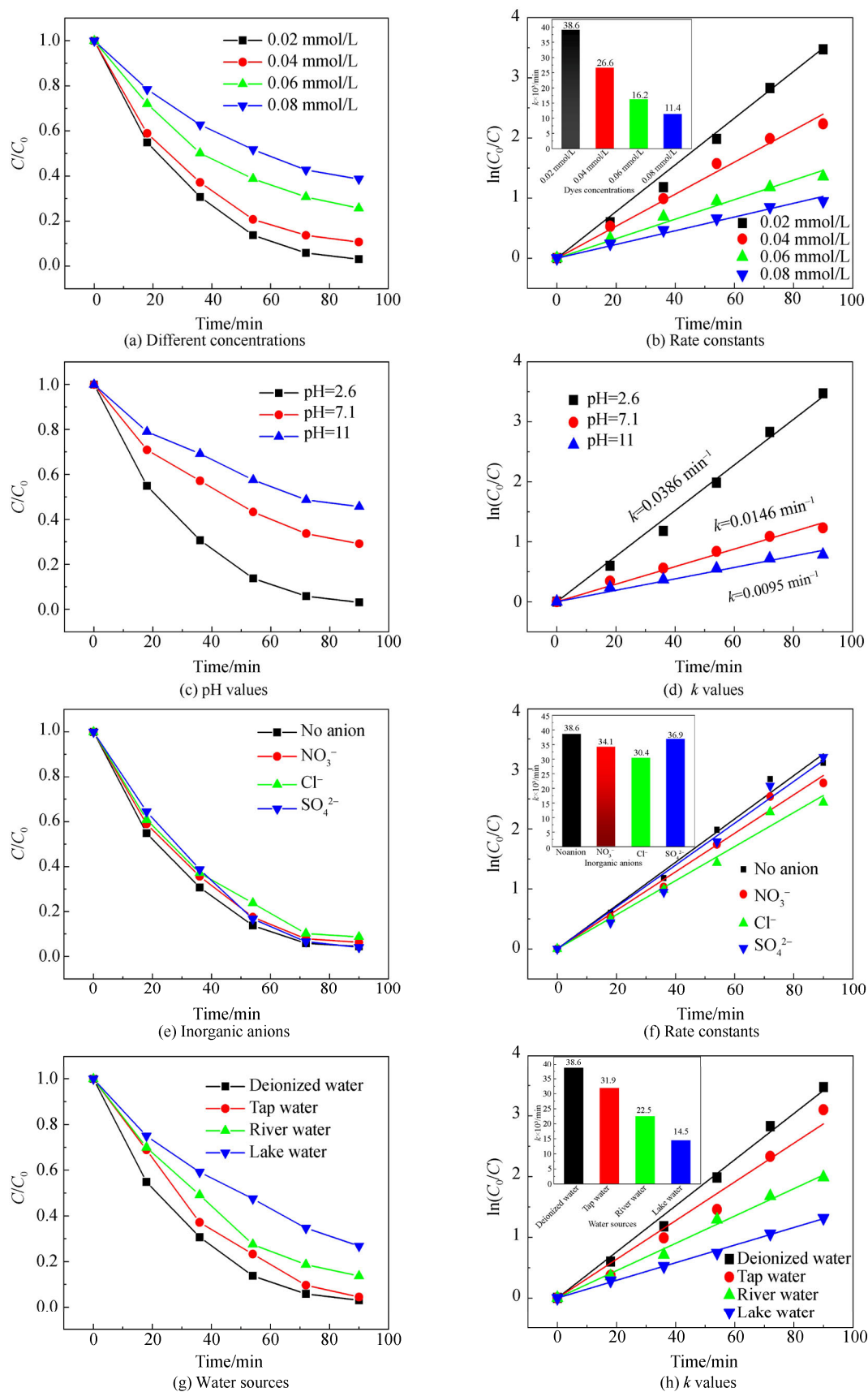


图 7 混合染料浓度、pH 值、无机阴离子和水源对热释电光催化性能的影响

Fig. 7 Effect of dyes concentrations, pH values, inorganic anions and water sources on mixed dyes pyrophotocatalysis degradation by $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$

相应的 k 值如图 7f 所示。在染料溶液中添加 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} ，经 90 min 降解效率分别为 93.7%、91.3% 和 95.9%，相应的 k 值分别为 34.1×10^{-3} 、 $30.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $36.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。与未添加无机阴离子比，降解效率和降解反应速率均稍有降低，但并不明显，表明 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 这 3 种常见阴离子对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的热释电光催化性能影响不大。

此外，通过使用不同的水源，比如去离子水、自来水、东湖水和长江水，研究了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂热释电光催化的环境适应性。图 7g 显示了获得的热释电光催化效率，图 7h 显示了相应的 k 值。使用去离子水的降解效率为 96.9%，与自来水的降解效率 (95.5%) 比较接近，但使用长江水 (86.3%) 和东湖水 (73.2%) 会导致降解效率明显降低。由图 7h 可见，分别使用去离子水、自来水、长江水和东湖水为水源，热释电光催化降解速率常数 k 依次减小。江水和湖水降解效率降低的原因是水中的各种有机成分在反应过程中消耗了活性自由基^[3]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂在各种水环境中都能有效地工作，这表明该催化剂对各种水环境具有良好的适应性。

为了探明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 热释电光催化降解混合染料中活性自由基的关键作用，开展了自由基捕

获实验以揭示混合染料降解过程中活性自由基对催化性能的影响。在反应溶液中分别加入 EDTA-2Na、BQ 和 TBA 作为淬灭剂检测活性自由基 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 。图 8a 为混合染料降解效率曲线，图 8b 为相应的降解速率。由图 8a 和 8b 可见，随着 BQ 的加入，降解效率显著降低，在 10 个冷热循环后仅为 18.3%，降解速率仅为 $2.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ；而加入 EDTA-2Na，染料的降解也被明显抑制，经历 90 min 仅降解 33.5%，降解速率为 $4.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ；当加入 TBA 时，染料降解效率也有所降低，效率为 55.4%，降解速率则为 $9.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。结果表明，在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂对混合染料的热释电光催化中， $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是主要的活性物种，而 h^+ 在催化中的作用稍弱。此外，通过自由基捕获实验也研究了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解 RhB 时的活性自由基，如图 8c 所示，BQ 的加入同样使降解效率明显降低，TBA 的加入能稍微降低降解效率，而 EDTA-2Na 的加入几乎不影响降解效率。表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解 RhB 时的主要活性物质，而 $\cdot\text{OH}$ 几乎没有产生，这与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带电位结果 (图 9a) 是一致的。自由基捕获实验表明， $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解主要依靠生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 分解有机染料；而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 NaNbO_3 形成异质结后，由于 NaNbO_3 合适的价带电位，因此产生 $\cdot\text{OH}$ ，从而提升光催化性能。

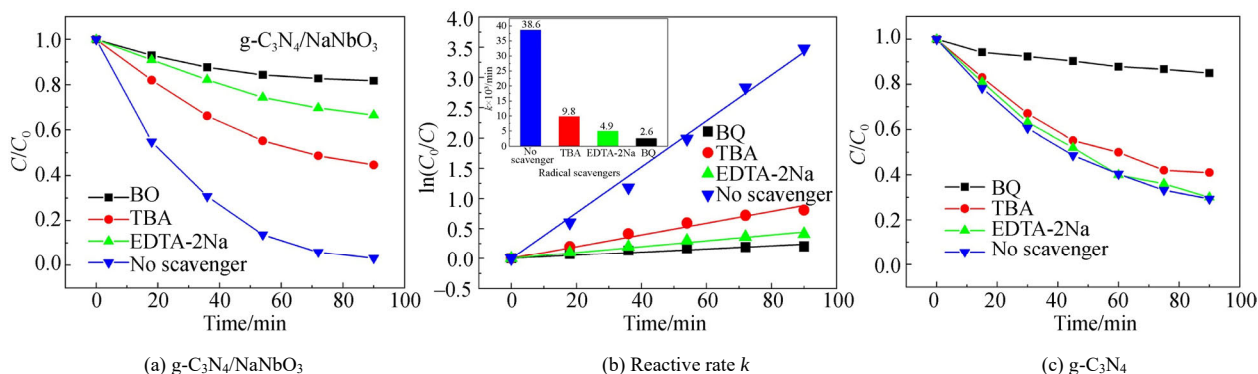
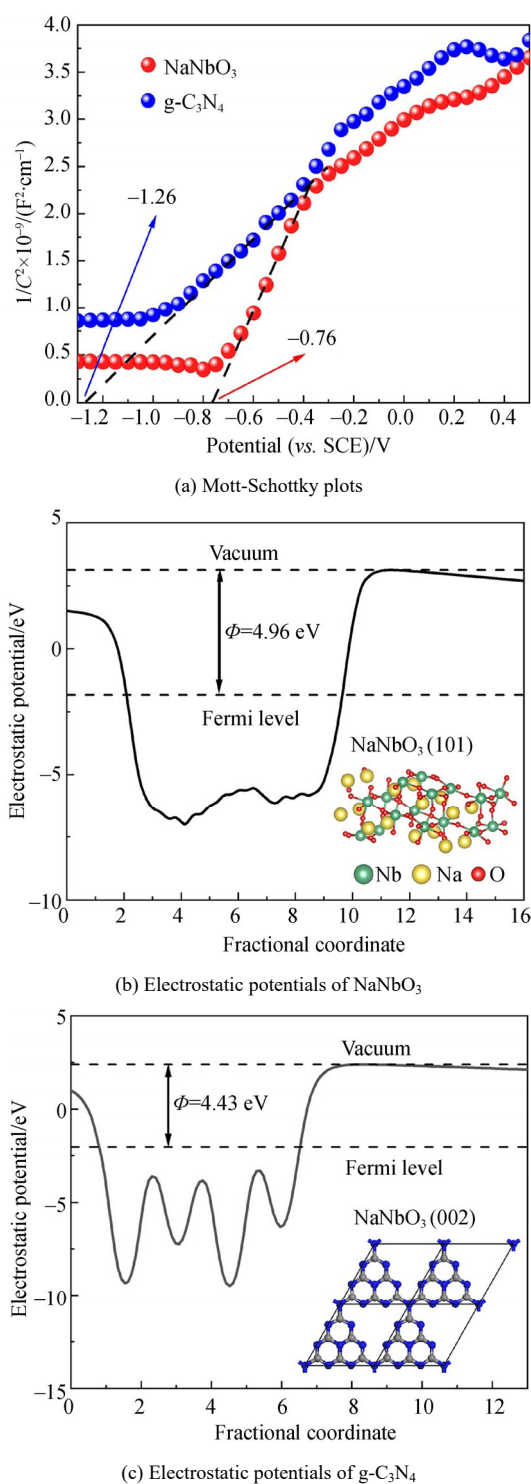


图 8 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的自由基捕获实验

Fig. 8 Radical scavenger experiment of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4$

图 9a 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的 Mott-Schottky 曲线，曲线的直线部分斜率都为正值，表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 均为 n 型半导体^[30]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的 Mott-Schottky 曲线直线部分外延与横坐标轴的交点分别为 -1.26 V 和 -0.76 V (vs. SCE)，为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的平带电位。由于甘汞电极电位比标准氢电极 (NHE) 电位低 0.24 V^[31]，因此相对标准氢电极， $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的平带电位值分别为 -1.02 V 和

-0.52 V。对 n 型半导体，导带电位一般比平带电位负约 0.1 V，则 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的导带电位 (E_{CB}) 分别为 -1.12 eV 和 -0.62 eV。由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的带隙 E_g 为 2.45 eV 和 3.27 eV，根据 $E_g = E_{\text{VB}} - E_{\text{CB}}$ ，计算得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的价带电位 (E_{VB}) 分别为 1.33 eV 和 2.61 eV。采用密度泛函理论 (DFT) 计算了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的功函数以研究界面电荷转移。由图 9b 和图 9c 可见， NaNbO_3 的功函数 (4.96 eV) 大于



ϕ represent work function.

图 9 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 的 Mott-Schottky 曲线及 DFT 计算的静电势

Fig. 9 Mott-Schottky plots and electrostatic potentials of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and NaNbO_3 determined by DFT

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ (4.43 eV), 则 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 Fermi 能级更高。当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 紧密接触形成异质结后, 由于 Fermi 能级差, 电子将从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 向 NaNbO_3 迁移, 直至两者 Fermi 能级一致, 这导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能带向上

弯曲而 NaNbO_3 能带向下弯曲。电子的移动使得界面处 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 侧富集正电荷, 而 NaNbO_3 侧富集负电荷, 因而异质结界面处形成由 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 指向 NaNbO_3 的内建电场。

基于以上实验结果分析, 提出光生载流子分离和迁移的 S 型异质结模式。由图 10a 可见, 太阳光照射下, 价带电子获得能量跃迁到导带。由于能带弯曲和界面电场的作用, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带电子较难向 NaNbO_3 的导带转移^[2, 4]; 此外, 由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带电位 (1.33 eV) 比氢氧根 OH^- 氧化成 $\cdot\text{OH}$ 的电位 (1.99 eV) 更负, 则 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带的空穴不能氧化 OH^- 生成 $\cdot\text{OH}$, 而自由基捕获实验证明 $\cdot\text{OH}$ 也是催化反应中主要的活性自由基, 表明 NaNbO_3 价带的空穴不会向 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带转移。因此, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合材料中, II 型异质结的载流子迁移模式可能不适用。而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 之间形成 S 型异质结, 在光照下, NaNbO_3 导带电子易于向 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带转移, 而留下氧化能力更强的价带空穴, 其价带电位 (2.61 eV) 可以满足空穴氧化 OH^- 生成 $\cdot\text{OH}$; 而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带空穴向 NaNbO_3 导带转移, 留下还原性更强的价带电子, 与溶解的 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。当温度升高时, 由于热释电效应, 自发极化减弱, 产生如图 10b 所示的自发极化场强 $\mathbf{P}$ 和热释电势, 导致 NaNbO_3 左端向下弯曲程度增大, 而右端弯曲程度减小, 则右端抬高了界面处 NaNbO_3 导带电势能 (见图 10b 能带的实线部分), 这有利于 NaNbO_3 导带电子向 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带输运, 促进光生载流子的分离和迁移, 即进一步抑制了光生电子空穴对的复合, 因此增强了光催化性能。当温度稳定时, NaNbO_3 的自发极化被屏蔽, 能带弯曲仅由异质结内建电场产生 (见图 10b 能带的红色虚线部分)。而在循环水冲洗降温时, 由于热释电效应而引起自发极化增强, NaNbO_3 表面的屏蔽电荷失去平衡, 非平衡屏蔽电荷与 O_2 和 OH^- 反应生成活性自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, 继而分解染料分子, 实现热释电催化。且自发极化增强导致热释电势增大, 能带弯曲更大, 更能促进光生电子与空穴的分离, 从而保留氧化能力更强的 NaNbO_3 价带空穴和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带电子, 提升光催化性能。假如自发极化场强 $\mathbf{P}$ 的方向由左向右, 则温度波动时, 能带弯曲程度左端较小而右端较大, 促进载流子分离的效果类同。总之, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 之间的 S 型异质结, 冷热温度变化导致的热释电效应, 两者协同作用加速了载流子的有效分离和迁移, 实现了热释电光催化, 提高了催化效率。

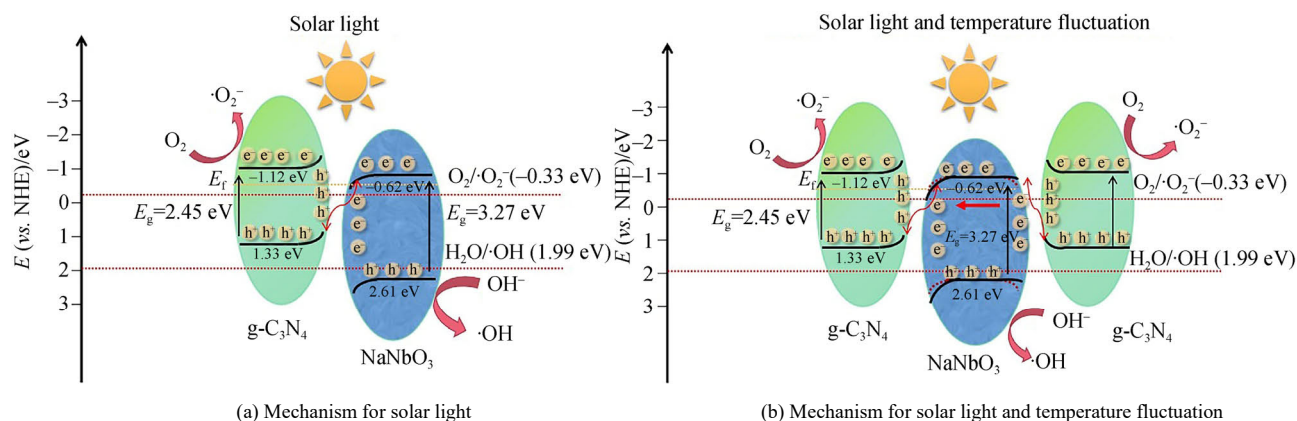


图 10 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 的热释电光催化催化机理
Fig. 10 Pyrophotocatalysis mechanism of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$

3 结论

采用水热和混合烧结两步法成功制备了 S 型 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合材料。XRD、SEM、EDS 和 HRTEM 测试表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 接触紧密, 形成了良好的异质界面。光催化降解 RhB 和热释电光催化降解混合染料(AO7、RhB、MO、MB)的结果显示, 构建异质结有利于光催化性能提升; 光照且冷热循环时, 由于热释电效应产生的热释电势进一步抑制光生载流子的复合, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂呈现出高效的热释电光催化性能, 降解效率由光催化的 84% 提升到 96.9%, 反应速率由 0.021 3/min 增加为 0.038 6/min。模拟实际污水的条件(不同染料溶液浓度、不同 pH 值、不同阴离子、不同水源)及 5 次重复测试表明: $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 具有较好的环境适应性和稳定性。平带测试、DFT 计算和活性自由基捕获实验表明: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaNbO_3 能带结构良好匹配, 成功构建了 S 型光生载流子传输通道; $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 热释电光催化反应中主要活性物质为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 拓宽了对太阳光的吸收, NaNbO_3 的热释电效应产生的热释电势和 S 型异质结产生的内建电场及能带弯曲加速了光生载流子的分离和转移, 最终导致增强的热释电光催化性能。因此, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂具有高效的热释电光催化性能, 有望成为利用太阳能和环境热能实现污水处理和环境修复的高效催化剂。

参考文献:

- [1] WU Z, XU T S, ZHANG L H, et al. Ferroelectric $\text{BaTiO}_3/\text{Pr}_2\text{O}_3$ heterojunction harvesting room-temperature cold-hot alternation energy for efficiently photocatalytic dye decomposition[J]. J Adv Ceram, 2024, 13(1): 44–52.
- [2] 孙剑, 别传彪, 张建军, 等. S 型光催化剂的电子转移机理研究

进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(2): 454–462.

SUN Jian, BIE Chuanbiao, ZHANG Jianjun, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(2): 454–462.

- [3] ZHENG Y, WU X Y, ZHANG Y C, et al. Highly efficient harvesting of vibration energy for complex wastewater purification using $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ with controlled oxygen vacancies[J]. Chem Eng J, 2023, 453: 139919.
- [4] 江梓聪, 张留洋, 余家国. S 型异质结光催化材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 73–81.
JIANG Zicong, ZHANG Liuyang, YU Jiaguo. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(1): 73–81.
- [5] ISMAIL M, WU Z, ZHANG L H, et al. High-efficient synergy of piezocatalysis and photocatalysis in bismuth oxychloride nanomaterial for dye decomposition[J]. Chemosphere, 2019, 228: 212–218.
- [6] GAO F, CHEN X, YIN K, et al. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO_3 nanoparticles[J]. Adv Mater, 2007, 19(19): 2889–2892.
- [7] ZHANG Y, PHUONG P T T, ROAKE E, et al. Thermal energy harvesting using pyroelectric-electrochemical coupling in ferroelectric materials[J]. Joule, 2020, 4(2): 301–309.
- [8] LIN Y J, KHAN I, SAHA S, et al. Thermocatalytic hydrogen peroxide generation and environmental disinfection by Bi_2Te_3 nanoplates[J]. Nat Commun, 2021, 12(1): 180.
- [9] 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]. Nat Commun, 2018, 9(1): 2889.
- [10] SUDHIR EKANDE O, KUMAR M. Self-powered piezoelectric NaNbO_3 induced band position rearrangement and electrocatalysis in $\text{MoS}_2/\text{NaNbO}_3$ heterojunction for generation of reactive oxygen species for organic pollutant removal[J]. Chem Eng J, 2023, 458: 141454.
- [11] QIAN W Q, WU Z, JIA Y M, et al. Thermo-electrochemical coupling for room temperature thermocatalysis in pyroelectric ZnO nanorods[J]. Electrochem Commun, 2017, 81: 124–127.
- [12] ZHANG S C, ZHANG B, CHEN D, et al. Promising pyro-photo-electric catalysis in NaNbO_3 via integrating solar and cold-hot alternation energy in pyroelectric-assisted photoelectrochemical system[J]. Nano Energy, 2021, 79: 105485.
- [13] LIU S M, LIU Z F, MENG Y. Doping regulates pyro-photo-electric catalysis to achieve efficient water splitting in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ through solar energy and thermal resources[J]. New J Chem, 2022, 46(36): 17292–17302.
- [14] JUNG J H, LEE M, HONG J I, et al. Lead-free NaNbO_3 nanowires for

- a high output piezoelectric nanogenerator[J]. ACS Nano, 2011, 5(12): 10041–10046.
- [15] ZHANG Y, KUMAR S, MARKEN F, et al. Pyro-electrolytic water splitting for hydrogen generation[J]. Nano Energy, 2019, 58: 183–191.
- [16] ZHANG D, WU H T, BOWEN C R, et al. Recent advances in pyroelectric materials and applications[J]. Small, 2021, 17(51): e2103960.
- [17] LI S, ZHAO Z C, ZHAO J Z, et al. Recent advances of Ferro-, piezo-, and pyroelectric nanomaterials for catalytic applications[J]. ACS Appl Nano Mater, 2020, 3(2): 1063–1079.
- [18] WANG Y, WANG S H, MENG Y Z, et al. Pyro-catalysis for tooth whitening via oral temperature fluctuation[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 4419.
- [19] 曾军建, 杜铁君, 何静, 薛立新. 石墨相氮化碳的制备及在染料降解膜中的应用进展[J/OL]. 化工进展. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-1291>.
- ZENG Junjian, DU Yijun, HE Jing, et al. Chemical Industry and Engineering Progress. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-1291>.
- [20] QAMAR M A, JAVED M, SHAHID S, et al. Synthesis and applications of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based membranes for wastewater treatment: A critical review[J]. Heliyon, 2023, 9(1): e12685.
- [21] HAO Q, XIE C A, HUANG Y M, et al. Accelerated separation of photogenerated charge carriers and enhanced photocatalytic performance of g-C₃N₄ by Bi₂S₃ nanoparticles[J]. Chin J Catal, 2020, 41(2): 249–258.
- [22] FAN G D, NING R S, LI X, et al. Mussel-inspired immobilization of photocatalysts with synergistic photocatalytic-photothermal performance for water remediation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(26): 31066–31076.
- [23] YOU H L, LI S Q, FAN Y L, et al. Accelerated pyro-catalytic hydrogen production enabled by plasmonic local heating of Au on pyroelectric BaTiO₃ nanoparticles[J]. Nat Commun, 2022, 13: 6144.
- [24] ZHANG D D, QI J J, JI H D, et al. Photocatalytic degradation of ofloxacin by perovskite-type NaNbO₃ nanorods modified g-C₃N₄ heterojunction under simulated solar light: Theoretical calculation, ofloxacin degradation pathways and toxicity evolution[J]. Chem Eng J, 2020, 400: 125918.
- [25] LIU J, WANG H Q, ANTONIETTI M. Graphitic carbon nitride “reloaded”: Emerging applications beyond (photo)catalysis[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45(8): 2308–2326.
- [26] WANG S, YIN H T, WANG L, et al. Core-shell engineered g-C₃N₄ @ NaNbO₃ for enhancing photocatalytic reduction of CO₂[J]. Nanotechnology, 2024, 35(19): 195605.
- [27] XIE Z S, TANG X L, SHI J F, et al. Excellent piezo-photocatalytic performance of Bi₄Ti₃O₁₂ nanoplates synthesized by molten-salt method[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107247.
- [28] LIU D M, SONG Y W, XIN Z J, et al. High-piezocatalytic performance of eco-friendly (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ based nanofibers by electrospinning[J]. Nano Energy, 2019, 65: 104024.
- [29] CHEN Z W, JIANG H, JIN W L, et al. Enhanced photocatalytic performance over Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets with controllable size and exposed {001} facets for Rhodamine B degradation[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 180: 698–706.
- [30] ZHU B C, ZHANG J F, JIANG C J, et al. First principle investigation of halogen-doped monolayer g-C₃N₄ photocatalyst[J]. Appl Catal B Environ, 2017, 207: 27–34.
- [31] QI J T, ŚWIATOWSKA J, SKELDON P, et al. Chromium valence change in trivalent chromium conversion coatings on aluminium deposited under applied potentials[J]. Corros Sci, 2020, 167: 108482.

Pyrophotocatalytic Performance of g-C₃N₄/NaNbO₃ Composite Material for Degradation of Mixed Dyes

XU Li¹, DENG Shuwen², ZHOU Xiaojun³, WANG Huifeng³, HU Zhenglong³

(1. School of Mathematics, Physics and Optoelectronic Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, Hubei, China; 2. Hubei Engineering Research Center for Big Data Application of Intelligent Emergency Services, Xianning 437100, Hubei, China; 3. School of electronic and Information Engineering, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction With the rapid development of industry, the discharge of dye wastewater from the textile and printing industries poses a huge threat to aquatic ecosystems and human health. Exploring efficient catalytic technologies to reduce water pollution is highly anticipated. Photocatalysis, as an efficient and environmentally friendly advanced oxidation technology for decomposing organic dyes, has attracted considerable attention. However, the low utilization rate of solar energy and severe photogenerated carrier recombination restrict the practical application of photocatalysis. In addition to solar energy, the thermal energy generated by cold-hot alternation can be also used as a clean and renewable energy source to induce positive and negative charges and generate pyroelectric potential, thereby achieving pyrocatalysis. Combining pyrocatalysis with photocatalysis can simultaneously collect solar energy and alternating heat energy, and the pyroelectric potential can serve as an internal driving force for dissociating photo generated exciton. This work constructed g-C₃N₄/NaNbO₃ composite materials for the absorption of g-C₃N₄ to visible light to enhance the utilization efficiency of sunlight. The Mott-Schottky curve was obtained by electrochemical workstation to analyze the conduction type and flat band potential of g-C₃N₄ and NaNbO₃.

Methods A hydrated NaNbO₃ sample was obtained via hydrothermal reaction at 160 °C for 4 h with Nb₂O₅ and NaOH as raw materials. The hydrated NaNbO₃ prepared was then mixed, ground with a certain mass of melamine powder (in a mass ratio of 1:2),

and sintered at 500 °C for 2 h to obtain g-C₃N₄/NaNbO₃ composite material. The phase, morphology, and optical properties of the product was analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The pyrophotocatalytic performance of g-C₃N₄/NaNbO₃ composite materials was evaluated *via* degrading mixed dyes (*i.e.*, methylene blue MB, methyl orange MO, rhodamine RhB, and acid orange AO7) under light irradiation and cold-hot cycling. The environmental adaptability of g-C₃N₄/NaNbO₃ composite materials was analyzed by changing the concentration, pH value, and water source of the mixed dye solution. The stability of g-C₃N₄/NaNbO₃ composite material was estimated through five repeated uses and the XRD patterns before and after use. The influence of g-C₃N₄/NaNbO₃ on the degradation performance of the mixed dyes was analyzed *via* adding different active substance trapping agents, and the main active species in the catalytic reaction was determined. The work function was calculated based on density functional theory (DFT) to analyze the electron transfer after contacting g-C₃N₄ and NaNbO₃.

Results and discussion The g-C₃N₄/NaNbO₃ composite material prepared by a two-step method of hydrothermal and mixed sintering is sheet-like g-C₃N₄ covering the surface of NaNbO₃ nanorods with the diameters of 100–300 nm. The photocatalytic degradation efficiencies of g-C₃N₄, NaNbO₃, and g-C₃N₄/NaNbO₃ composite materials for RhB are 19%, 71%, and 84%, respectively. Combined with the pyroelectric catalysis, the photocatalytic efficiency of g-C₃N₄/NaNbO₃ increases to 97.3%. The results show that the formation of g-C₃N₄ and NaNbO₃ composites can enhance the photocatalytic performance, and the pyroelectric potential generated by temperature fluctuations can further separate the photo-generated electron hole pairs, thus improving the photocatalytic degradation efficiency. Under illumination and cold-hot cycling, g-C₃N₄/NaNbO₃ exhibits a pyrophotocatalytic degradation efficiency of 96.9% for mixed dyes, with a degradation reaction rate of 0.038 6 min⁻¹. The degradation efficiency of g-C₃N₄/NaNbO₃ decreases with the increase of initial concentrations of mixed dye solution (*i.e.*, 2×10⁻⁵ mol/L, 4×10⁻⁵ mol/L, 6×10⁻⁵ mol/L and 8×10⁻⁵ mol/L). The pyro-photocatalytic degradation efficiency of the mixed dye is 96.9%, 70.8%, and 54.3% when the pH value of the solution is 2.6, 7.1 and 11, respectively, indicating that g-C₃N₄/NaNbO₃ composite catalyst is suitable for working in acidic and neutral environments. Also, g-C₃N₄/NaNbO₃ composite material has a better catalytic activity in deionized water and tap water, while its pyrophotocatalytic performance reduces in river water and lake water. The experimental results of adding sacrificial agents show that ·O₂⁻, ·OH, and h⁺ are all active substances in the thermal electric photocatalytic degradation, among which ·O₂⁻ and ·OH play a particularly significant role in the catalytic degradation. The results of UV-Vis spectra, the Mott-Schottky curve and DFT calculations indicate that g-C₃N₄/NaNbO₃ composite material broadens the absorption range of the solar spectrum, forms an S-type heterojunction, and the pyroelectric potential generated by the pyroelectric effect promotes the dissociation of photo generated carriers, thus improving the pyrophotocatalytic performance.

Conclusions The constructed g-C₃N₄/NaNbO₃ composite material utilized a wide solar spectral absorption range and a photothermal effect of g-C₃N₄. The formation of S-type heterojunction between g-C₃N₄ and NaNbO₃ was conducive to the separation and migration of photo generated carriers. Also, the pyroelectric potential induced by temperature fluctuation could result in band bending, and further promoted the separation of photo generated carriers in NaNbO₃, demonstrating an enhanced pyrophotocatalytic performance. This work could provide an efficient catalyst that simultaneously utilized solar energy and environmental thermal energy to achieve sewage treatment and environmental remediation.

Keywords graphitic carbon nitride/sodium niobate; pyrophotocatalysis; pyroelectric potential; composite material; build-in electric field