

维度调控对铁酸铋压电催化活性与过氧化氢产率的影响研究

彭亚雯, 杨 龙, 兰申玉, 延 卫

(西安交通大学能源与动力工程学院环境科学与工程系, 710049, 西安)

摘要: 为了阐明压电催化剂维度对压电催化性能的影响, 本文利用水热法分别合成了一维线状和二维片状铁酸铋(BiFeO_3)压电材料, 并系统研究了 BiFeO_3 在低频超声振动下压电催化原位产 H_2O_2 的性能和机制。研究发现: 线状 BiFeO_3 的 H_2O_2 产率为 $2553.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 高于片状 BiFeO_3 的 $2078.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 表明形貌对压电催化性能具有显著影响; 相对于二维片状, 一维线状 BiFeO_3 在外力作用下更易形变弯曲, 从而产生更强的压电响应、更高的压电电势、更低的界面电阻及更大的压电电流; $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、电子和空穴在 H_2O_2 生成过程中均起到重要作用, 线状 BiFeO_3 压电催化原位产生 H_2O_2 同时来源于水氧化和氧还原路径。研究通过“材料结构设计-催化性能测试-内在性质表征-反应机制探索”四维关联模型, 为压电催化剂设计提供跨尺度优化策略, 可为 H_2O_2 高效原位产生提供参考。

关键词: 原位产过氧化氢; 压电催化; 铁酸铋; 维度调控

中图分类号: X12; TQ421.1

文献标志码: A

文章编号: XXXX-XXXX(XXXX)XX-0001-11

Study of Effect of Dimension Regulation on Bismuth Ferrite Piezocatalytic Activity and Hydrogen Peroxide Yield

PENG Yawen, YANG Long, LAN Shenyu, YAN Wei

(Department of Environmental Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To elucidate the effect of piezocatalyst dimension on piezocatalytic performance, 1D line-like and 2D sheet-like bismuth ferrite (BiFeO_3) piezocatalytic materials were synthesized via a hydrothermal method, their piezocatalytic performance and mechanism for in-situ H_2O_2 production were investigated systematically under low-frequency ultrasonic vibration. The results demonstrated that line-like BiFeO_3 exhibited a superior H_2O_2 production rate of $2553.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ compared to sheet-like BiFeO_3 at $2078.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, indicating morphology-dependent enhancement of piezocatalytic activity. Compared to 2-D sheets, 1-D line-like BiFeO_3 was more prone to deformation and bending under external forces, thereby generating stronger piezoelectric response, higher piezoelectric potential, lower interfacial resistance, and enhanced piezoelectric current. $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, electrons, and holes all play crucial roles in the H_2O_2 generation process. The piezocatalytic in-situ production of H_2O_2 by line-like BiFeO_3 originated from both water oxidation and oxygen reduction pathways. By establishing a four-dimensional correlation framework integrating material structure design, catalytic performance evaluation, intrinsic property characterization, and reaction mechanism exploration, this work proposes cross-scale optimization strategies for piezocatalyst engineering and provides reference for highly efficient in-situ H_2O_2 production.

Key words: H_2O_2 in-situ generation; piezocatalysis; bismuth ferrite; dimension regulation

过氧化氢(H_2O_2)是一种常见的化学物质, 被列为全球 100 种关键化学品之一^[1]。其活性氧含量高达 47.1%^[2], 在纺织、造纸、化工、军工、电子、环保、医药等领域具有广泛应用^[3-7]。目前, 工业生产 H_2O_2 主要依赖蒽醌法^[1], 但该方法涉及多步加氢与氧化反应, 需要耗费大量能量, 同时还会产生大量的副产物和环境污染, 从可持续发展角度而言存在明显局限性。此外, H_2O_2 的浓缩、储存和运输都需要大量的人力物力财力, 且存在潜在安全风险^[8]。因此, 探索环境友好、安全高效的 H_2O_2 合成技术迫在眉睫。

压电催化作为一种新兴的催化技术, 能够将环境中潜在的机械能(如超声空化、流体动能、肌肉拉伸、球磨等^[9])转化为化学能^[8, 10, 11], 为 H_2O_2 的合成提供了一条极具前景的途径。在机械外力的作用下, 压电材料发生形变, 其某些表面就会出现与外力成线性比例的电荷积累, 进而与环境介质中的水或者氧气等发生氧化还原反应。此外, 由电荷积累而引起的能带弯曲可以增强催化剂的氧化还原能力^[12], 从而有助于目标反应的发生。目前, 已有诸多的压电催化剂被用于 H_2O_2 的生成, 包括 BiOCl ^[13]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[14]、 BaTiO_3 ^[15]、 BaCaZrTi ^[16]等。然而, 由于压电催化发展距今只有十几年的时间, 在环境机械能的定向转化、催化性能的提升、反应机理的研究等方面仍需要进一步的探索。因此, 开发兼具高本征活性与可调控性的压电催化剂是当前

收稿日期: XXXX - XX - XX

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52474443)

作者简介: 彭亚雯(2001—), 女, 博士生; 兰申玉(通信作者), 女, 副教授, 博士生导师。

研究的关键方向。

目前,已有多种改性策略被用于提升压电催化剂的性能,如形貌调控、元素掺杂、异质结构构建、缺陷工程以及准同型相界效应^[17]等。其中,形貌调控能够通过增强压电催化剂对外部应力的灵敏度来提升压电催化效率^[18]。研究表明在施加等量外部应力的条件下,材料的机械形变会呈现出显著的维度依赖性:一维>二维>三维。一维压电催化剂更灵敏的外力响应已经得到了证实,如包定华等人证明线状 BaTiO₃ 比颗粒状 BaTiO₃ 的压电催化能力更强^[19],但其研究未系统探讨二维材料的压电响应特性与催化机制。

铁酸铋(BiFeO₃)是一种典型的室温多铁性材料,自发极化强,同时具有铁电和反铁磁性,能够实现磁电多效耦合等优势,在铁电储能、压电能量转换、介电储能、电磁控制等领域展现出重要的应用潜力^[20]。同时,铁酸铋作为典型的 ABO₃ 钙钛矿结构,兼具成本低廉与结构可调性优势。近年来,对铁酸铋材料的研究越来越多,但关注点更多集中于材料的电子特性及其在物理器件上的应用,在催化领域的深度探索还比较欠缺。

本文选取 BiFeO₃ 作为压电催化剂,聚焦其形貌工程设计,通过多尺度结构表征、压电催化产 H₂O₂

性能测试、多物理场耦合有限元模拟及 H₂O₂ 生成机理研究,系统阐明 BiFeO₃ 结构与其压电催化性能之间的构效关系,以期能够为压电催化剂的合理设计提供跨尺度调控策略,为 H₂O₂ 高效原位产生提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备与表征

1.1.1 催化剂制备

将 Bi(NO₃)₃·5H₂O 与 FeCl₃·6H₂O 按照摩尔比 1:1 溶于稀硝酸中,待完全溶解后,加入 200 mL 去离子水。用 NaOH 溶液调节上述溶液的 pH 至 10.5~11.0,静置陈化 30 min 后得到棕黄色沉淀。使用去离子水将沉淀洗涤至中性,加入 50 mL 5.0 mol·L⁻¹ NaOH,搅拌 30 min,得到悬浊液。将悬浊液转移至 100 mL 反应釜,140 °C 水热 48 h。水热结束后,用去离子水和乙醇洗涤,60 °C 过夜干燥,得到线状 BiFeO₃ 晶体^[21]。

将铁盐更换为 Fe(NO₃)₃·9H₂O,溶剂更换为丙酮,按上述合成方法,即可得到片状 BiFeO₃ 晶体^[22]。

1.1.2 材料表征

使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对所制备催化剂进行晶相分析;利用 Gemini SEM 500 型扫描电子显微镜(SEM)对 BiFeO₃ 的形貌进行分析;使用傅里叶变换红外光谱仪(FIRT, Bruker TENSOR 37)对 BiFeO₃ 的成键情况进行分析;通过 ESCALAB 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试 BiFeO₃ 的化学成分和元素价态;压电力显微镜(PFM, Cypher, Asylum Research)用于记录压电响应;电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker EMXPlus)用以测定参与反应的活性物种。

1.2 压电催化 H₂O₂ 生成实验步骤

实验室中用于驱动压电催化剂形变的外力作用来源主要包括超声振动、涡旋振动、球磨、水流剪切等,其中基于低频超声振动因其高效性与普适性而成为实验室中应用最广泛的压电驱动策略^[23]。本实验以低频超声波清洗器(300 W, 40 kHz, KQ-300GDV)作为压电催化驱动的机械力来源。将催化剂分散于去离子水中,室温搅拌 10 min 以使之分散均匀,随后转移至超声波清洗器中反应。按照预设时间间隔

即时取样,反应液经 0.22 μm 滤膜过滤后,采用碘化法测定压电催化产生的 H₂O₂ 浓度。

在实验过程中,除优化反应条件外,其余实验均保持如下反应条件:催化剂投加量为 0.10 g·L⁻¹,超声功率为 300 W,反应体系为 50 mL。

1.3 H₂O₂ 浓度测定

采用碘化物显色法定量 H₂O₂ 浓度:取 2.0 mL 反应液,依次加入 2.0 mL 0.10 mol·L⁻¹ 碘化钾溶液、50.0 μL 0.01 mol·L⁻¹ 钼酸铵溶液及 2.25 mL 水,避光静置 15 min 后,使用紫外分光光度计(UV 2600A)在 352 nm 处测得最大吸光度。

1.4 压电电化学测量

使用具有典型三电极系统的辰华 760F 电化学工作站测试压电电流以及电化学阻抗谱。将涂覆 BiFeO₃

的玻碳电极作为工作电极,铂丝电极作为对电极,Ag/AgCl电极用作参比电极,0.10 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液作为电解液,进行电化学测量。

在催化剂阻抗测量中,首先需要测量催化剂的开路电压,以此作为直流偏压;测量过程中,通过电化学工作站采集不同频率下的阻抗数据;测量完成后,使用 Zview 软件对获取的数据进行等效电路拟合。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

采用 XRD 对所合成的两种催化剂材料进行了表征,以鉴定其物相组成。如图 1(a)所示,两种方法所制备的催化剂样品均在 22.42°、31.75°、32.07°、39.48°、45.75°、56.97° 处出现特征衍射峰,这与 JCPDS PDF#No.86-1518(BiFeO₃)的(0 1 2)、(1 0 4)、(1 1 0)、(2 0 2)、(0 2 4)和(2 1 4)晶面相匹配。衍射峰尖锐且未检测到其他衍射峰出现,表明样品结晶度良好。

通过傅里叶变换红外光谱仪对两种形貌 BiFeO₃ 的成键情况进行表征(图 1(b))。二者在 420 cm⁻¹、540 cm⁻¹ 处的峰分别对应于 FeO₆ 八面体中 Fe-O 键的弯曲振动和伸缩振动,表明在两种形貌 BiFeO₃ 催化剂中存在 FeO₆ 八面体^[24]。XRD 和 FTIR 结果表明成功制备 BiFeO₃ 压电材料。

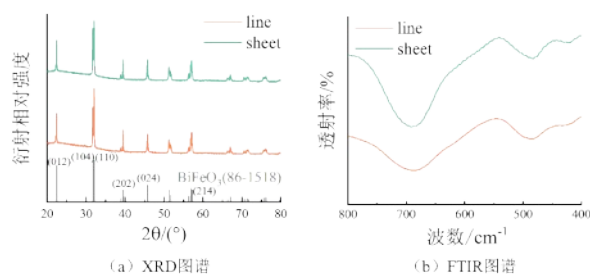


图 1 两种 BiFeO₃ 的 XRD 和 FIRT 图

Fig. 1 XRD patterns and FIRT images of two kinds of BiFeO₃

通过 SEM 对两种 BiFeO₃ 的表面形貌和颗粒尺寸进行详细表征。从图 2(a)可见,线状 BiFeO₃ 的平均长度约 3~8 μm,直径介于 30~100 nm 之间,展现出较高的长径比,说明所合成的 BiFeO₃ 材料为一维的线状结构。图 2(b)为片状 BiFeO₃,形状规则,长度在 300~500 nm,厚度约为 50 nm,说明所合成的 BiFeO₃ 具有典型的二维片状特征。

结合以上表征,说明通过调节铁盐和溶剂种类,成功制备了 BiFeO₃ 压电材料,且二者分别呈现一维线状和二维片状的不同形貌。

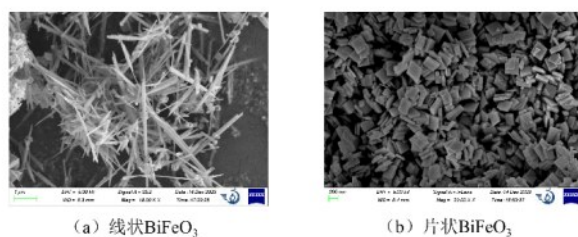


图 2 两种 BiFeO₃ 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of two kinds of BiFeO₃

X 射线光电子能谱分析表明,两种形貌 BiFeO₃ 均由 Bi、Fe 和 O 元素组成(图 3(a)和(b))。线状 BiFeO₃ 的 Bi 4f 谱在 158.9 eV 和 164.2 eV 处呈现双峰,分别归属于 Bi 4f_{5/2} 和 Bi 4f_{7/2},证实了 Bi³⁺ 的存在。相比之下,片状 BiFeO₃ 的 Bi 4f 峰结合能略低(158.6 eV 和 163.9 eV),表明其电子密度增加^[25]。如图 3(c)和(d),Fe 2p 谱经分峰拟合后,其 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 峰可以解析为 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的特征峰,表明 BiFeO₃ 中两种价态的铁共存。同样,片状 BiFeO₃ 的 Fe 2p 峰所处结合能也低于线状 BiFeO₃。两种形貌 BiFeO₃ 压电材料 O 1s 的 XPS 光谱存在显

著差异。线状 BiFeO_3 的 O 1s 包括 533.2 eV(吸附的水和羟基)、531.9 eV(氧空位)和 529.8 eV(晶格氧)三个峰。而片状 BiFeO_3 的 O 1s 仅观察到 531.9 eV 和 529.2 eV 两个峰,分别对应表面吸附氧和晶格氧,未检测到明显的氧空位信号。与片状 BiFeO_3 相比,线状 BiFeO_3 的 Bi 和 Fe 元素的峰向高能侧移动,可能其存在氧空位导致金属元素有效氧化态升高的结果^[26]。

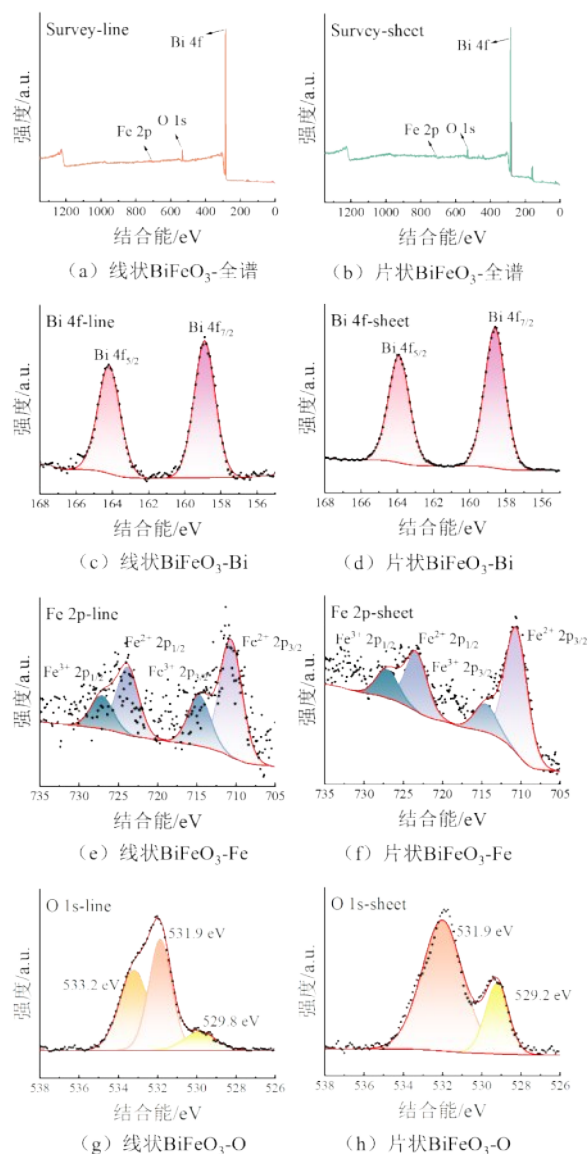


图3 两种形貌 BiFeO_3 的 XPS 能谱

Fig. 3 XPS spectra of two morphologies of BiFeO_3

2.2 压电催化产 H_2O_2 能力

通过比较线状和片状两种 BiFeO_3 压电材料在没有牺牲剂的条件下,原位产生 H_2O_2 的量,来考察不同形貌 BiFeO_3 压电材料的催化活性,以说明压电材料形貌对压电催化过程的影响。如图4(a)所示,分别在超声和搅拌条件下测量线状和片状催化剂的原位 H_2O_2 产量。在搅拌过程中, H_2O_2 生成量几乎为零;而在低频超声振动条件下,线状和片状催化剂均能生成 H_2O_2 ,表明 BiFeO_3 需要在超声驱动力下才能产生压电效应,产生 H_2O_2 。并且在相同时间内,线状 BiFeO_3 催化剂具有更高的 H_2O_2 产率,一个小时 H_2O_2 浓度达到 $255.35 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而片状催化剂的 H_2O_2 产率仅为 $207.89 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,证明在受到相同的机械力时,线状压电材料产生的压电效果要强于片状压电材料,因此能生成更高浓度的 H_2O_2 。

为证明线状 BiFeO_3 催化剂的持续运行能力,对线状催化剂进行长时间连续实验。如图4(b)所示,线状

催化剂连续反应下能够持续稳定产 H_2O_2 , 连续反应 6 小时后, H_2O_2 生成量累积达 $1343 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明线状 BiFeO_3 压电材料具有长效稳定性, 能够在长时间内持续催化原位产 H_2O_2 。片状 BiFeO_3 同样也表现出长效稳定性, 连续反应 6 h 后, 累计生成 H_2O_2 $1333 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

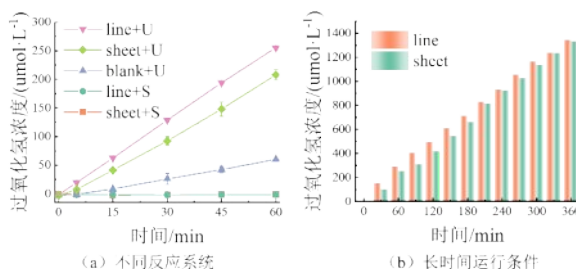


图4 不同形貌 BiFeO_3 在超声(U)与搅拌(S)激发下的压电催化 H_2O_2 生成性能及长期稳定性研究

Fig. 4 Morphology-dependent piezocatalytic H_2O_2 generation performance and long-term stability of BiFeO_3 under ultrasonic and mechanical stirring excitation

考虑到催化剂和外加机械力在压电催化过程中的重要作用, 探究了催化剂投加量和超声功率对压电催化产 H_2O_2 效率的影响。如图 5(a) 所示, 随着线状 BiFeO_3 投加量从 $0.02 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 产量表现出先增加后减少的趋势, 且 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为最优的催化剂投加量, 这可能是因为适量的催化剂能够提供足够的活性中心, 而过量的催化剂易发生团聚, 掩蔽活性位点, 从而降低反应速率。同时, 随超声功率由 120 W 增加到 300 W, 线状 BiFeO_3 压电原位产 H_2O_2 的产率逐步增强(图 5(b))。这是因为压电材料受到的机械力越大, 压电效应就越强, 产生的压电极化就会越大, 就能驱动更多的电荷参与氧化还原反应, 从而生成更多 H_2O_2 。

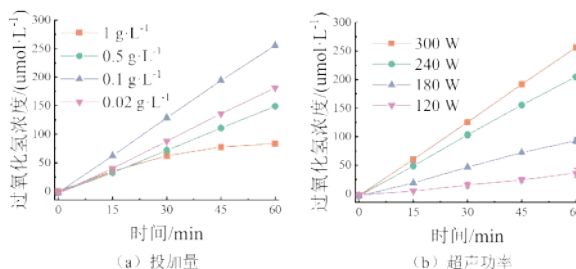


图5 催化剂投加量和超声功率对 H_2O_2 生成的影响

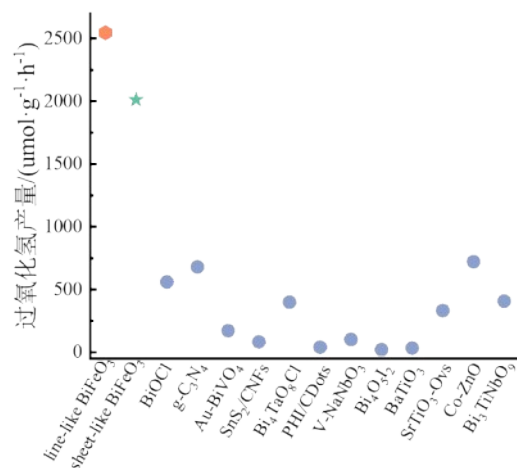
Fig. 5 Effects of catalyst dosage and ultrasonic power on H_2O_2 generation

更为重要的是, 相较于文献中其他已经报道的不同种类的压电材料^[10, 13-15, 27-34], 本文所合成的线状和片状 BiFeO_3 材料展现出更优异的压电催化原位产 H_2O_2 性能(图 6), 分别达到 $2546.49 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $2013.16 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是比较有应用前景的催化 H_2O_2 原位生产的催化剂。

2.3 压电性质分析

为验证材料的压电性质, 采用压电力显微镜对其压电响应的信号进行检测。结果如图 7(a) 和 (b) 所示, 在 $\pm 15 \text{ V}$ 偏压的作用下, 两种形貌的 BiFeO_3 相位角均呈现典型的 180° 回形曲线, 表明两个样品均可发生极化, 即两种形貌的 BiFeO_3 材料均具有铁电特性。同时, 两种形貌的 BiFeO_3 的振幅-电压回线均呈现清晰的蝶形曲线, 且线状 BiFeO_3 的振幅变化幅度明显高于片状 BiFeO_3 , 说明线状 BiFeO_3 具有更强的压电响应, 因此在压电原位产 H_2O_2 的测试中能够表现出更高的产率。这与线状 BiFeO_3 在压电催化原位生成 H_2O_2 测试中的更高产率结果一致。

为了进一步验证线状 BiFeO_3 具有更强的压电响应, 利用有限元法模拟线状和片状 BiFeO_3 在机械力作用下的压电电势分布, 向模型施加大小为 10^8 Pa 的机械力。如图 8(a) 和 (b) 所示, 线状 BiFeO_3 在受到切向机械力时产生的压电电势为 28.9 kV , 而片状 BiFeO_3 在切向机械力作用下产生的压电电势为 3.72 kV 。在轴向机械力作用下(见图 8(c) 和 (d)), 两种形貌的 BiFeO_3 材料产生的压电电势远低于受切向机械力时所产生的电势, 但线状 BiFeO_3 仍比片状 BiFeO_3 表现出明显优势。有限元模拟的结果与压电力显微镜结果高度一致, 表



注:morphologies of BiFeO₃ and other piezocatalysts

图6 两种形貌BiFeO₃与其他压电催化剂产H₂O₂性能的比较

Fig. 6 Comparison of the H₂O₂ generation performance of two

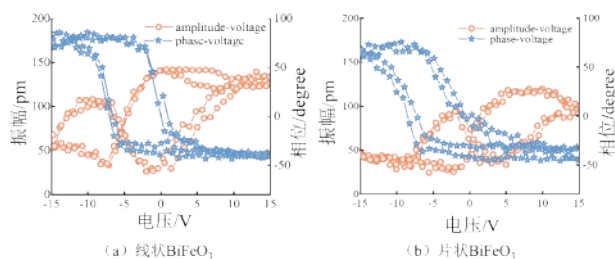


图7 两种形貌BiFeO₃的相位滞回线与振幅曲线

Fig. 7 The phase hysteresis loop and ferroelectric amplitude curves of two morphologies of BiFeO₃

明线状BiFeO₃具有更优异的压电性能。

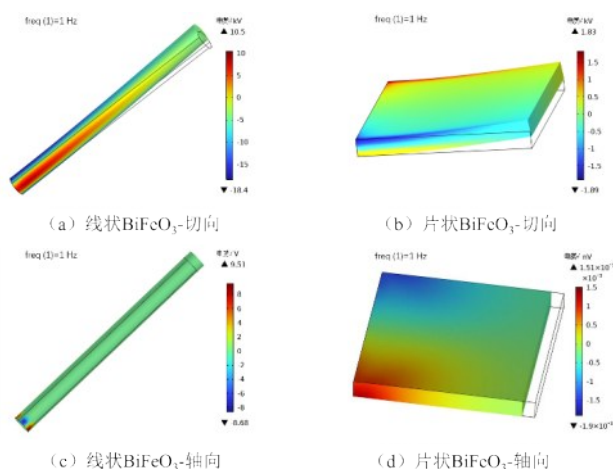


图8 两种形貌BiFeO₃受不同方向作用力时的有限元模拟结果

Fig. 8 The finite element simulation results of two morphologies of BiFeO₃ under forces in different directions

通过压电电化学测试研究材料的电荷分离和迁移效率,以进一步分析两种形貌BiFeO₃压电催化活性存在差异的原因。如图9(a)所示,在超声振动作用下,对涂覆有线状和片状BiFeO₃的工作电极进行测试,二者均能检测到明显的瞬态压电流信号;振动消失瞬间,两个工作电极的瞬态压电流信号快速降低;而空白的工作电极在整个过程中未产生明显的瞬态压电流信号。以上结果表明,超声振动能够激发线状和片状BiFeO₃

产生压电极化电场,进而驱动载流子的迁移。线状 BiFeO_3 的瞬态压电流信号及产生的波动均大于片状 BiFeO_3 , 证明线状 BiFeO_3 具有更高的电荷分离效率,进一步证明其压电性能更优。

此外,使用电化学工作站测试了两种形貌 BiFeO_3 的电化学阻抗谱(奈奎斯特图),见图 9(b)。线状 BiFeO_3 的奈奎斯特曲线半径更小,并且拟合结果显示线状 BiFeO_3 的界面电阻要小于片状 BiFeO_3 ,即线状 BiFeO_3 更有利于电荷参与表面氧化还原反应。上述压电力显微镜、有限元模拟和压电电化学表征,表明线状 BiFeO_3 具有更强的压电响应,一方面来源于线状材料在受到机械力时能够产生更大形变,进而实现更强的极化;另一方面则是线状 BiFeO_3 有更强的电荷分离和迁移效率。因此,外力作用下,线状 BiFeO_3 表面能够产生更强的极化电场,驱动更多的电荷参与氧化还原反应,以原位生成 H_2O_2 。

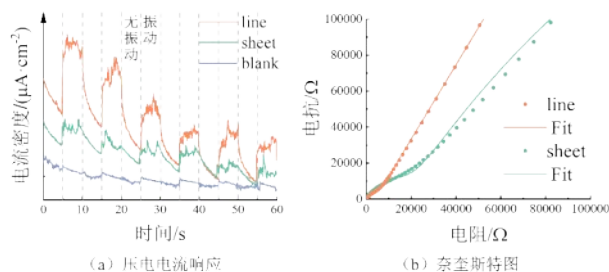


图 9 两种形貌 BiFeO_3 的压电电化学特性

Fig. 9 Piezoelectrochemical properties of two morphologies of BiFeO_3

2.4 机理探究

为了更好地理解压电催化原位 H_2O_2 生成的反应路径和机理,进行了系列的活性物质猝灭实验。分别使用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)和 EDTA-2Na 分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和空穴的淬灭剂。如图 10 所示,随 TBA 的加入, H_2O_2 的产量从 $255.35 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 减少至 $65.53 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 证明 $\cdot\text{OH}$ 在 H_2O_2 生成路径中占据重要位置。而加入 EDTA-2Na 后, H_2O_2 的产量显著减少,几乎不产生,表明空穴在 H_2O_2 生成反应中的贡献突出。上述现象表明,线状 BiFeO_3 压电催化原位产 H_2O_2 的反应包括以 $\cdot\text{OH}$ 为中间体的间接水氧化过程和直接一步水氧化过程,且直接水氧化比间接水氧化的贡献更大一些。

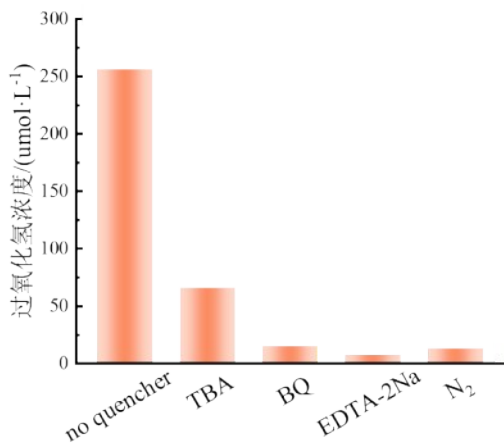


图 10 不同猝灭剂对线状 BiFeO_3 压电催化 H_2O_2 生成浓度的影响

Fig. 10 Effect of different quenchers on H_2O_2 generation concentration in piezocatalysis of line-like BiFeO_3

除水氧化路径外, H_2O_2 的生成还存在氧还原反应。当加入 BQ 后, H_2O_2 的产量从 $255.35 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 减少至 $14.42 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是重要的反应中间体。考虑到水中溶解氧可以直接结合电子还原生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 在反应溶液中通入 N_2 会通过降低氧含量而阻止 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成。实验中, 通入氮气后, H_2O_2 产量降低到至 $12.63 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此可以得出, 在线状 BiFeO_3 压电产 H_2O_2 的反应中, 电子结合溶解氧生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 的步骤也是必不可

少的。BQ 和 N_2 的引入证明线状 $BiFeO_3$ 的催化过程存在间接双电子和直接双电子氧还原路径,且两种氧还原路径对催化反应的贡献效果相当。根据以上分析, H_2O_2 生成的反应路径如方程如下:



为了验证实验的准确性,利用电子顺磁共振技术进一步分析了在超声作用下两种形貌 $BiFeO_3$ 压电催化过程中的活性物种。如图 11(a)和(b),使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物(DMPO)作为 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 的捕获剂,对超声 5 分钟后的反应体系进行检测。结果显示,线状和片状 $BiFeO_3$ 均检测到典型的 DMPO- $\cdot OH$ (四重峰,强度比 1:2:2:1)和 DMPO- $\cdot O_2^-$ (六重峰)的特征信号,但线状 $BiFeO_3$ 的峰强度显著高于片状结构,表明产生了更多的活性物种。此外,考虑到对苯二甲酸(TA)与 $\cdot OH$ 反应后形成 2-羟基对苯二甲酸(HTA),在荧光光谱下会发出荧光,因此将进一步用 TA 作荧光探针分子,测量检测反应过程中 $\cdot OH$ 的生成。如图 11(c)和(d),随反应时间延长,两种形貌 $BiFeO_3$ 在原位压电产过氧化氢的过程中, $\cdot OH$ 荧光信号均呈现增强趋势,且线状 $BiFeO_3$ 产生的 $\cdot OH$ 信号强度稍大于片状。另外,以氯化硝基四氮唑蓝(NBT)为化学探针, $\cdot O_2^-$ 可选择性攻击 NBT 使之浓度降低,由此也可以衡量反应过程中 $\cdot O_2^-$ 的生成,NBT 采用紫外-可见分光光度计测定。如图 11(e)和(f),NBT 信号在特定波长处的特征吸收峰强度随反应进行显著降低,表明体系中有 $\cdot O_2^-$ 生成,且线状 $BiFeO_3$ 产生的 $\cdot O_2^-$ 信号强度明显大于片状。以上 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 自由基的测试结果验证了前文所推测的 H_2O_2 生成的反应路径。

3 结论

为阐明压电催化剂形貌和压电催化性能间的构效关系,本文对比了线状和片状 $BiFeO_3$ 压电材料在低频超声振动下压电催化原位产 H_2O_2 的性能差异和反应机制,得到如下结论。

(1) 催化剂形貌显著调控压电催化活性。在相同超声振动条件下,一维的线状结构对外力的响应更灵敏,能够产生更大程度的形变和更强的压电极化电场,从而促进载流子的分离迁移与氧化还原反应的发生,提升 H_2O_2 的原位生成速率。

(2) 线状 $BiFeO_3$ 压电催化原位产 H_2O_2 的反应路径兼具水氧化和氧还原路径。这种双路径机制表明线状 $BiFeO_3$ 的压电能够同时驱动氧化和还原反应,揭示了将其应用于复杂体系的巨大潜力。

(3) 基于“材料结构设计-催化性能测试-内在性质表征-反应机制探索”四维关联研究框架,为压电催化剂的设计提供了跨尺度优化策略,不仅深化了对压电催化机制的理解,也为开发高效压电催化材料提供了理论指导。

线状 $BiFeO_3$ 在压电催化原位生成 H_2O_2 反应中的高效表现,展示了其在环境修复、能源转换等原位催化领域的广阔应用前景。未来,可进一步探索研究其他形貌和结构的压电催化材料,以拓展其在更多催化反应中的应用潜力。

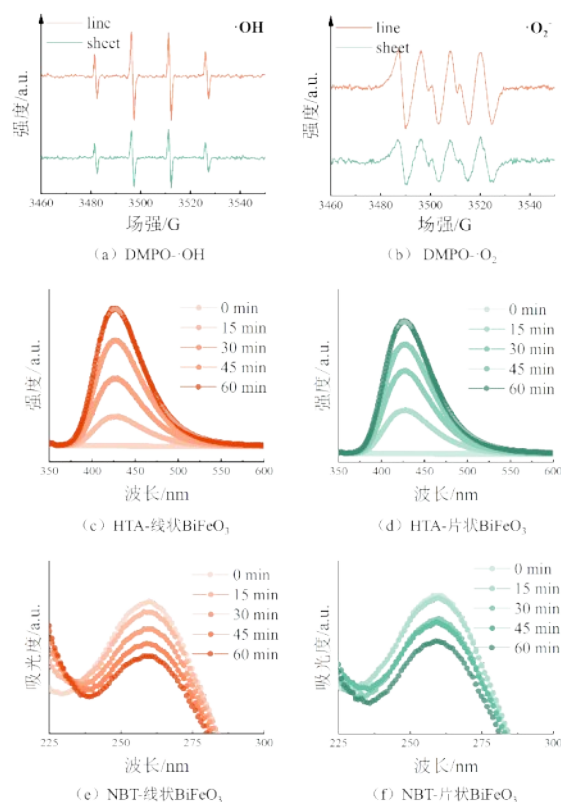


图 11 两种形貌 BiFeO_3 压电所产 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的 EPR 信号; $\cdot\text{OH}$ 与 TA 所生成 HTA 的荧光信号; $\cdot\text{O}_2^-$ 氧化 NBT, NBT 浓度变化情况

Fig. 11 EPR signals of $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}_2^-$ generated piezoelectrically by two morphologies of BiFeO_3 ; Fluorescence signals of HTA generated from TA and $\cdot\text{OH}$; Concentration changes of NBT oxidized $\cdot\text{O}_2^-$

参考文献:

- [1] HOU Huilin, ZENG Xiangkang, ZHANG Xiwang. Production of Hydrogen Peroxide by Photocatalytic Processes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(40): 17356–17376.
- [2] 邹黄磊. 基于氮化碳材料的光催化产过氧化氢及其应用[D]. 南京:南京邮电大学, 2022:1–2.
- [3] 游贤德. 双氧水在造纸工业中的应用[J]. 造纸化学品, 2000(3): 31–34.
YOU Dexian. Application of hydrogen peroxid in paper industry[J]. Paper Chemicals, 2000(3): 31–34.
- [4] ZHAO Qian, AN Jingkun, WANG Xin, et al. In-situ hydrogen peroxide synthesis with environmental applications in bio-electrochemical systems: A state-of-the-art review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(4): 3204–3219.
- [5] ASGHAR A, ABDUL R A A, WANDAUD W M A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 87: 826–838.
- [6] SANTOS D M F, SATURNINO P G, LOBO R F M, et al. Direct borohydride/peroxide fuel cells using Prussian Blue cathodes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 131–137.
- [7] 中国石化有机原料科技情报中心站. 大化所循环流化床双氧水制环氧氯丙烷工艺通过评价[J]. 石油化工技术与经济, 2024, 40(2): 44.
China Petrochemical Corporation Organic Raw Materials Science and Technology Information Center. The circulating fluidized bed hydrogen peroxide-to-epichlorohydrin process developed by the Dalian Institute of Chemical Physics (DICP) has passed technical evaluation [J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2024, 40(2): 44.
- [8] LIU Wei, WANG Peifang, CHEN Juan, et al. Unraveling the mechanism on ultrahigh efficiency photocatalytic H_2O_2 generation for Dual-Heteroatom incorporated polymeric carbon nitride[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(38): e2205119.

- [9] ZHANG Qichang, JIA Yanmin, WU Wenwen, et al. Review on strategies toward efficient piezocatalysis of BaTiO₃ nanomaterials for wastewater treatment through harvesting vibration energy[J]. Nano Energy, 2023, 113: e108507.
- [10] WANG Chunyang, HU Cheng, CHEN Fang, et al. Polar layered bismuth-rich oxyhalide piezoelectrics Bi₄O₃X₂ (X=Br, I): Efficient piezocatalytic pure water splitting and interlayer anion-dependent activity [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(29): e2301144.
- [11] SHERRELL P C, FRONZI M, SHEPELIN N A, et al. A bright future for engineering piezoelectric 2D crystals[J]. Chem Soc Rev, 2022, 51(2): 650–671.
- [12] XU Jing, FUJITSUKA M, KIM S, et al. Unprecedented effect of CO₂ calcination atmosphere on photocatalytic H₂ production activity from water using g-C₃N₄ synthesized from triazole polymerization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 241: 141–148.
- [13] ZHOU Yuanyi, DONG Haojie, XU Zhaofen, et al. Carbon modification facilitates piezocatalytic H₂O₂ production over BiOCl nanosheets: Correlation between piezoresponse and surface reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 343: e123504.
- [14] WANG Kai, SHU Zhu, ZHOU Jun, et al. Enhancing piezocatalytic H₂O₂ production through morphology control of graphitic carbon nitride[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 648: 242–250.
- [15] CAI Kuan, HUANG Huancheng, XU Yanhao, et al. Reversible heterostructure CuI/CuII@BaTiO₃ constructed to enhance piezocatalytic activity[J]. Nano Energy, 2024, 130: e110090.
- [16] WANG Kai, ZHANG Manqi, LI Degang, et al. Ternary BaCaZrTi perovskite oxide piezocatalysts dancing for efficient hydrogen peroxide generation[J]. Nano Energy, 2022, 98: e107251.
- [17] JIA Pengwei, LI Jianming, HUANG Hongwei. Piezocatalysts and piezo-photocatalysts: From material design to diverse applications[J]. Advanced functional materials, 2024, 34(44): e2407309.
- [18] WANG Chunyang, HU Cheng, CHEN Fang, et al. Design strategies and effect comparisons toward efficient piezocatalytic system[J]. Nano Energy, 2023, 107: e108093.
- [19] WU Jiang, QIN Ni, BAO Dinghua. Effective enhancement of piezocatalytic activity of BaTiO₃ nanowires under ultrasonic vibration[J]. Nano Energy, 2018, 45: 44–51.
- [20] ZHAO T, SCHOLL A, ZAVALICHE F, et al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature[J]. Nature Materials, 2006, 5(10): 823–829.
- [21] TEAN V, CHEN D. Ag₂O@BiFeO₃ heterostructure composite coupling built-in electric field with piezopotential for enhanced photocatalytic pollutant degradation and photoelectrochemical water splitting[J]. Applied Surface Science, 2023, 625: e157175.
- [22] HE Jie, WANG Xuandong, LAN Shenyu, et al. Breaking the intrinsic activity barriers of perovskite oxides photocatalysts for catalytic CO₂ reduction via piezoelectric polarization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 317: e121747.
- [23] TU Shuchen, GUO Yuxi, ZHANG Yihe, et al. Piezocatalysis and piezo-photocatalysis: catalysts classification and modification strategy, reaction mechanism, and practical application [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30 (48) : e2005158.
- [24] 刘思宇. 离子掺杂 BiFeO₃基材料的制备与性能研究[D]. 上海:上海应用技术大学, 2019:28.
- [25] WEN Yingying, CHEN Juan, GAO Xin Gao, et al. Two birds with one stone: Cobalt-doping induces to enhanced piezoelectric property and persulfate activation ability of ZnO nanorods for efficient water purification [J]. Nano energy, 2023, 107: e108173.
- [26] WEN Yingying, LIU Wei, WANG Peifang, et al. Interface Interaction Enhanced Piezo-catalytic hydrogen peroxide generation via one-electron water oxidation [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: e 2308084.
- [27] WEI Yan, ZHANG Yiwen, GENG Wei, et al. Efficient bifunctional piezocatalysis of Au/BiVO₄ for simultaneous removal of 4-chlorophenol and Cr (VI) in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 259: e118084.
- [28] TIAN Wenrou, QIU Jiahao, LI Najun, et al. Efficient piezocatalytic removal of BPA and Cr (VI) with SnS₂/CNFs membrane by harvesting vibration energy [J]. Nano Energy, 2021, 86: e106036.
- [29] BANOO M, ROY R S, BHAKAR M, et al. Bi₄TaO₈Cl as a new class of layered perovskite oxyhalide materials for piezopotential driven efficient seawater splitting [J]. Nano Letters, 2022, 22(22): 8867–8874.
- [30] WANG Shijie, ZHANG Haoqing, NIE Ran, et al. Effective modification of photocatalytic and piezocatalytic performances

- for poly (heptazine imide) by carbon dots decoration[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(34): 13015–13021.
- [31] LI Yuekun, LI Li, LIU Fangyan, et al. Robust route to H_2O_2 and H_2 via intermediate water splitting enabled by capitalizing on minimum vanadium-doped piezocatalysts[J]. Nano Research, 2022, 15(9): 7986–7993.
- [32] HE Yiwei, TIAN Na, AN Yue, et al. Morphology regulation and oxygen vacancy construction synergistically boosting the piezocatalytic degradation and pure water splitting of SrTiO_3 [J]. Small, 2024, 20(52): e2407624.
- [33] RAN Maoxi, DU Bibai, LIU Wenyuan, et al. Dynamic defects boost in-situ H_2O_2 piezocatalysis for water cleanup[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2024, 121(9): e2317435121.
- [34] CUI Yongfei, WANG Fenghui, YUAN Panpan, et al. Harvesting vibration energy to produce hydrogen peroxide with $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ nanosheets through a water oxidation dominated Dual-Channel pathway[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(9): 3595–3607.