研究与试制

一维铌酸钠纳米杆的合成及光催化性能

程俊业[1]，郑广平[2]，赵 斌[3]
（1．上海理工大学 能源与动力工程学院，上海 200093；2．香港理工大学 机械工程系，香港 999077；3．上海理工大学 材料科学与工程学院，上海 200093）

摘要：以 Nb_2O_5、NaOH 为起始物，NaOH 为矿化剂，通过传统水热法并结合后期热处理，成功制备了高结晶度、生长完善的一维正交相 $NaNbO_3$ 纳米结构。采用 TG-DSC、XRD 和 SEM 对不同阶段产物的组成、结晶结构、形貌进行了表征。将所制备的 $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4H_2O$ 前驱样品在不同温度下热处理，当温度高于 400 ℃时可以转变为一维的正交相 $NaNbO_3$ 纳米杆。随着热处理温度的升高，产物的结晶性保持良好，但其形貌开始发生扭曲甚至出现裂纹。另外，对不同后处理的样品进行光催化产氢测试，结果表明随着热处理温度的增大，一维铌酸钠纳米材料的光催化活性先增大后降低，当后热处理温度为 400 ℃时，平均的产氢率可达 104.5 μmol · h^{-1}。

关键词：铌酸钠；水热法；纳米杆；正交相；光催化；产氢率
doi: 10.14106/j.cnki.1001-2028.2015.11.011
中图分类号：TB383 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-2028（2015）11-0044-04

Fabrication and photocatalytic properties of $NaNbO_3$ nanorods

CHENG Junye[1], ZHENG Guangping[2], ZHAO Bin[3]
(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China; 3. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: High crystalline and well-grown 1D orthorhombic phase $NaNbO_3$ nanostructure was successfully prepared by traditional hydrothermal method with Nb_2O_5, NaOH as the source of niobium and sodium, and NaOH as the mineralizer, respectively. TG-DSC, XRD and SEM were employed to investigate the composition, crystalline structure and morphology of products at different stages. The $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4H_2O$ precursors were calcined at different temperatures. And they can be easily converted into 1D orthorhombic phase $NaNbO_3$ nanorods when the temperature is above 400 ℃. As the temperature is increased gradually, the products keep good crystallinity, but start to distort in morphology even broke with defects. In addition, the photocatalytic activity was also evaluated by H_2 production rate for the products after different post-treatment conditions. It was found that the photocatalytic activity of the products increase at the beginning and decrease at the end. When the post-heat treatment condition is 400 ℃ for 2 h, the average hydrogen production rate over $NaNbO_3$ nanorods is 104.5 μmol · h^{-1}.

Key words: $NaNbO_3$; hydrothermal method; nanorods; orthorhombic phase; photocatalytic; H_2 production rate

氢能作为一种高效清洁的化学能源，可以解决愈发紧张的能源和环境危机。光致催化产氢技术一直在发展，其中催化材料对其有重要影响[1]。

碱金属铌酸盐陶瓷是一种环境友好型压电材料，它不仅具有较高的居里温度，而且还具有介电常数小、压电系数高、频率常数大等特点[2]。铌酸钠（$NaNbO_3$）在室温时为反铁电体，能与多种结构的铁电体形成不同特性的固溶体陶瓷[3-5]，当处于居里温度时具有很高的介电常数[6]，在压电器件和声学传感器中有潜在的应用价值[7]。利用反铁电-铁电相变

收稿日期：2015-09-14 通讯作者：赵斌
基金项目：国家自然科学基金资助(No. 51072118, No. 0901086)；深圳市科技创新委员会基金资助(No. JCYJ2013041152508657)
作者简介：赵斌（1969－），男，山西霍州人，教授，主要从事纳米器件、碳材料研究，E-mail: ZBzhaobin163@163.com ；
程俊业（1989－），男，山西忻州人，研究生，主要从事纳米材料及其复合材料研究，E-mail: 4784702cjy@163.com 。
网络出版时间：2015-10-29 14:50:32 网络出版地址： http://www.cnki.net/kcms/detail/51.1241.TN.20151029.1450.005.html

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的非线性关系，其可作为储能电容器和电压调节元件，以及利用反铁电-铁电相变的体积效应，制备换能器。另外 $NaNbO_3$ 还具有光催化作用，可以光催化二氧化碳、水转化为甲烷[8]，催化水转化为氢[9]。研究人员已经成功制备出碱金属铌酸盐的粉体和薄膜，然而，到目前为止关于一维铌酸钠棒的制备还鲜见报道。合成 $NaNbO_3$ 的方法主要有水热法、溶胶-凝胶法、聚合物前驱体法以及固相法，但这些方法都存在各自的缺点[10-12]，如传统固相法难以获得特定生长取向的铌酸盐，水热法合成陶瓷粉末表现出较一般湿化学法特有的优势，如通过改变水热反应的条件可以控制材料的生长形貌，在制备织构化材料模板晶粒方面具有极大优势，但实验发现直接采用传统水热法难以获得结晶较好的铌酸盐。本研究将传统水热法与后期热处理工艺相结合，在较低的温度下成功制备出生长完善、高结晶度的正交相 $NaNbO_3$ 纳米杆。采用 TG-DSC、SEM 和 XRD 分别对产物的形貌和相结构进行表征并测试其光催化产氢性能。结果表明此一维材料具有良好的光催化性能。

1　实验

1.1　原料

实验过程中所用到的试剂如表 1 所示。

表 1　实验试剂

Tab.1　Laboratory reagents

序号	原料名称	生产厂家	备注
1	氧化铌	宁夏东方钽业有限公司	分析纯
2	氢氧化钾	天津市凯通化学试剂有限公司	分析纯
3	氢氧化钠	天津市凯通化学试剂有限公司	分析纯

1.2　铌酸钠的制备

以氢氧化钠(AR, 96.6%)，氧化铌(AR, 97.8%)为原料。称取 NaOH 固体颗粒加入到 60 mL 去离子水中，充分溶解后得到 NaOH 溶液浓度为 10 mol/L，再向 NaOH 溶液中加入 0.2 g 的 Nb_2O_5 粉末，磁力搅拌 2 h 得到白色浆液。将浆液倒入 140 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中，密封后，将水热反应釜放入保温箱中。反应釜在 160 ℃保温 6 h，停止加热后取出反应釜自然冷却，倒出反应液，先用去离子水反复洗涤过滤至洗涤液为中性，最后加无水乙醇进行洗涤, 得到白色沉淀物, 放入烘箱 90 ℃干燥 12 h。取干燥后的产物, 在箱式电阻炉中不同温度下（300, 400，500 ℃）保温处理，自然冷却得到最终产物。

1.3　材料的表征

分别采用 BRUKER 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪（XRD）、美国 TA 公司 Q600 热重测试仪（TG）、日本 HITACHI 公司的 S-3400 场发射扫描电子显微镜（SEM）对制备的样品形貌和结构进行表征；采用日本岛津公司 UV-2550 紫外可见光谱仪测试样品光谱范围。

1.4　光催化测试

光催化产氢性能测试由北京中教金源科技有限公司的 CEL-SPH2N 型光解水产氢在线测试系统测定。光催化反应光源为加载滤光器的 400 W 氙灯(λ > 300 nm)。将 $NaNbO_3$ 0.1 g 光催化剂分散至含有 100 mL 蒸馏水和 50 mL 甲醇混合溶液的反应器中，同时加入 H_2PtCl_6 水溶液(质量分数为 0.5%的 Pt 通过原位光沉积法负载在催化剂表面)，反应前用超声波分散催化剂 2 min, 并通入高纯氮气 40 min 以排除反应体系中的氧气，实验开始前对反应器抽真空以排除溶解在水中的残余 O_2、CO_2 等气体。将反应瓶口用硅橡胶密封后，在室温下进行反应，并用电磁搅拌器保持体系呈悬浮状态。氢气通过 SP7800 气相色谱仪在线监测。反应后的气相产物通过定量管在线进入气相色谱仪进行分析，检测器为热导池检测器(TCD，北京京科瑞达科技有限公司)，载气为氮气，分离棒为 5A 分子筛棒。

2　结果与讨论

2.1　水热产物的分析

图 1 为水热反应过程中进行磁力搅拌条件下获得的前期产物的 XRD 谱。从谱图来看杂峰较多，特征峰不明显，由此判断水热合成的产物的结晶状况较差，且没有形成钙钛矿结构，该产物是一种类 Sandia 八面体分子筛结构 SOMS[12](空间群 C2/c, a = 1.705 11 nm, b = 0.502 93 nm, c = 1.649 21 nm, β = 113.942°)，由此得到水热产物分子通式为：$Na_2Nb_2O_6 \cdot nH_2O$[13]。

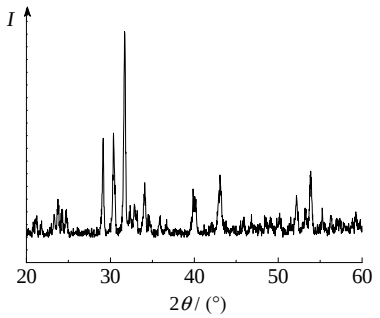


图 1　水热法制备的前期产物的 XRD 谱

Fig.1　XRD pattern of the initial product prepared by the hydrothermal method

图 2(a)、(b)分别为水热产物的 TG-DSC 曲线，升温范围从室温至 450 ℃，升温速率为 10 ℃/min。DSC 曲线显示在整个升温范围内为吸热过程，小于 150 ℃阶段吸热很缓慢, 主要是产物中的物理吸附水和少量结合水的失去过程。当温度处于 150~400 ℃

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

范围时吸热变得剧烈，主要是结合水的大量脱去，在 310 ℃温度点吸热达到峰值，而该温度下并非 TG 曲线上质量损失最快的点，说明在这一温度点产物同时发生了相变。由 TG 曲线可知，在 150~400 ℃这一过程中样品的质量损失约占样品总质量的 7.34%。由此计算得到 $Na_2Nb_2O_6 \cdot nH_2O$ 中 n=1.4，所以水热法获得的产物为 $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4H_2O$。

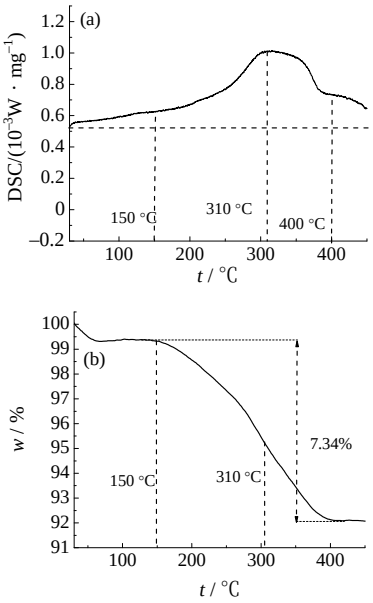


图 2 水热法制备的前期产物的 DSC（a）及 TG（b）曲线
Fig.2 DSC（a）and TG（b）curves of the initial product prepared via hydrothermal method

图 3 为水热产物的 SEM 照片，（a）、（b）分别为不同放大倍率下的 SEM 照片。所得的产物均为一维杆状，且均匀分布，长度分布为 50~100 μm，截面直径分布在 0.2~1.5 μm。

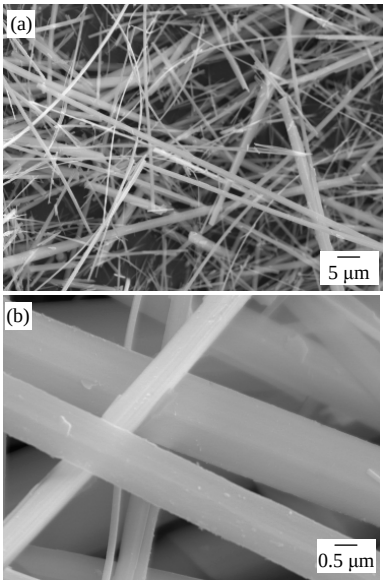
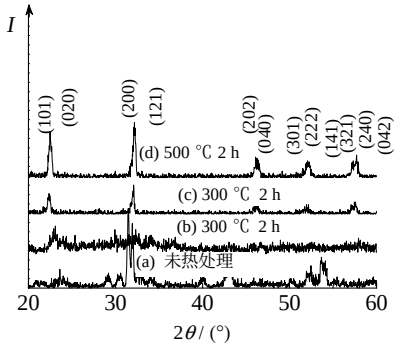


图 3 水热法制备的前期产物在不同放大倍数下的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of the initial product prepared via hydrothermal method at different magnifications

2.2 后热处理产物分析

2.2.1 不同热处理条件下的 XRD 分析

图 4 为不同热处理条件下所得到产物的 XRD 谱。图 4 (a)为 $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4H_2O$ 的 XRD 谱，(b)~(d)为 $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4H_2O$ 分别在 300，400，500 ℃下保温 2 h 的 XRD 谱。在 300 ℃下保温 2 h 后，产物 XRD 谱峰强度十分微弱，如图 4(b)所示，且杂峰较多，可知产物从 SOMS 结构转变成非晶态；当热处理温度增加到 400 ℃时，产物发生重结晶，图 4(c)的 XRD 谱峰显示为钙钛矿结构；继续升高热处理温度到 500 ℃时，峰的强度逐渐增大，说明热处理温度越高，产物的结晶结构变得更加完善；图 4(d)产物为钙钛型的正交相 $NaNbO_3$(PDF#77-0873 晶胞参数 a=0.556 9 nm, b=0.779 nm, c=0.551 8 nm)。在图 4(c)、(d)的 20°~30°衍射角范围内有两个特征谱峰带，这两个谱峰带分别为(101)、(020)和(200)、(121)晶面指数，图 4(c)中“前谱带”的峰强相对“后谱带”较低，而在图 4(d)中“前谱带”的相对峰强变高了，说明图 4(d)样品在(101)、(020)晶面的取向特性更加明显。由此可以得出结论：在 300 ℃较低的温度下，通过热处理可获得钙钛矿的结晶结构。

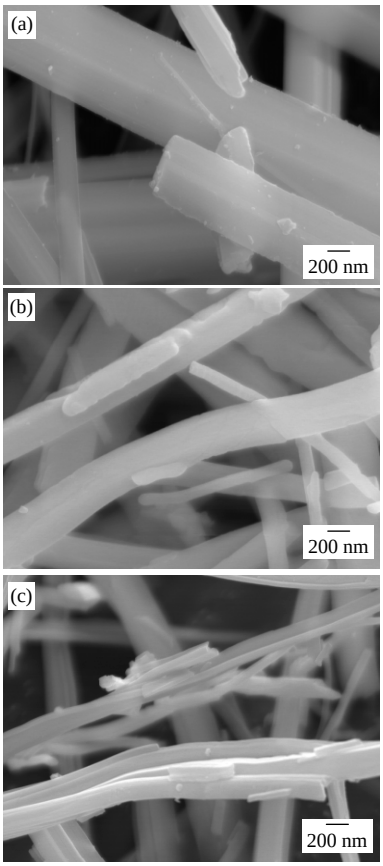


(a)未进行热处理；(b)、(c)、(d)分别在 300，400，500 ℃保温 2 h
图 4 $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4H_2O$ 纤维在不同热处理条件下的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4H_2O$ fiber after the post-heat treatment at different conditions

2.2.2 不同热处理条件下的 SEM 分析

图 5 为 $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4 H_2O$ 纤维在不同热处理条件下的 SEM 照片。图 5 (a)~(c)为 $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4 H_2O$ 分别在 300，400，500 ℃下保温 2 h 的 SEM 照片，经过 300 ℃热处理 2 h 的产物与 $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4 H_2O$ 相比，形貌上没有太大变化，而当热处理温度提高到 400 ℃时，样品开始相互粘结，并出现扭曲现象，这是由于高温使样品内部结构发生重结晶，产生的内应力导致的，但总体上仍保持一维特性。继续提高热处理温度到 500 ℃时，样品缺陷变得更加明显，长度方向出现裂纹，有的甚至发生断裂，这是由于热处理温度过高导致。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 300 ℃；(b) 400 ℃；(c) 500 ℃

图 5　$Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4\ H_2O$ 纤维在不同温度下热处理 2 h 后的 SEM 照片

Fig.5　SEM images of $Na_2Nb_2O_6 \cdot 1.4H_2O$ fiber after the post-heat treatment at different temperatures for 2 h

2.2.3　不同热处理条件下的紫外可见光谱分析

材料的光吸收性能及光生电荷分离传输性能是影响材料光催化性能的主要因素。图 6 为不同热处理温度下 $NaNbO_3$ 样品的紫外可见光谱。可以看出，

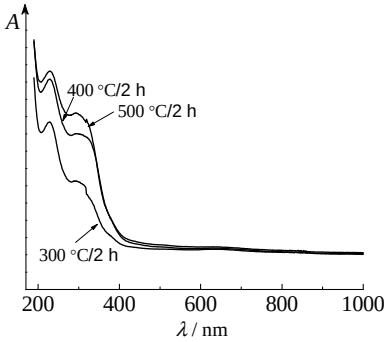


图 6　300，400，500 ℃保温 2 h 后铌酸钠纳米杆样品的紫外可见光谱

Fig.6　UV-vis absorption spectra of the as-prepared $NaNbO_3$ samples under different post-heat treatment conditions (300, 400, 500 ℃ for 2 h)

材料在紫外光区有明显的光响应，说明材料为具有紫外光响应的宽带隙半导体。与经过 300 ℃热处理的产物相比，400 和 500 ℃产物光谱有微弱的红移，表明其有更宽的波长吸收范围。根据公式 $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ (其中 α 为样品的吸收系数，h 为普朗克常数，ν 为入射光的频率，A 为半导体的特征常数，E_g 为半导体的带隙，n 取决于半导体的跃迁特征($n_{direct} = 2$；$n_{indirect} = 1/2$))，从$(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与入射光子能量的关系可以得到样品在 300，400，500 ℃条件下的带隙分别为 3.20，3.27 和 3.28 eV。300，400 和 500 ℃产物吸收光谱范围不同可能是由不同热处理温度下样品的形貌以及结晶性引起的。

2.3　$NaNbO_3$ 纳米杆的光催化产氢性能

图 7 为负载 0.5%(质量分数)铂(助催化剂)的不同热处理温度下铌酸钠纳米杆样品光催化产氢效率与光照时间的关系曲线。可以看出，随着光照时间的延长，样品光催化分解水产氢量均逐渐增加。此外，可以看出 400 ℃热处理条件下的 $NaNbO_3$ 纳米杆样品的光催化产氢率最大，平均产氢率可达 104.5 $\mu mol \cdot h^{-1}$。500 ℃条件下样品的产氢性能有所下降，平均产氢率为 91.4 $\mu mol \cdot h^{-1}$。与 400 和 500 ℃热处理条件下的样品相比，300 ℃条件下样品具有最低的光催化产氢性能，平均产氢率为 50.4 $\mu mol \cdot h^{-1}$。铌酸钠纳米杆的光催化产氢性能与其表面形貌、结晶性有关[14-15]；均匀的表面形态有助于产生更多的活性位点进而促进光催化[14]；良好的结晶性降低材料表面电子与空穴复合，这样就使得光生电荷能更加有效地分离，从而提高其光催化效果[15]。400 ℃热处理条件下的 $NaNbO_3$ 样品具有良好的结晶性、较少的缺陷，因此表现出优异的光催化效果。

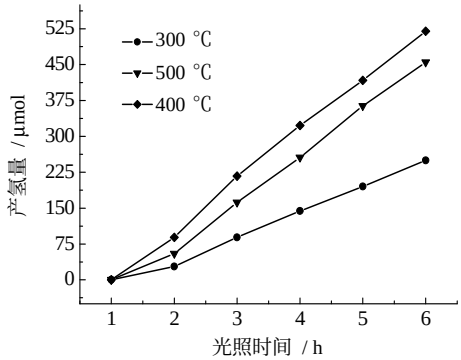


图 7　300，400，500 ℃保温 2 h 后铌酸钠纳米杆样品的光催化产氢率

Fig.7　Photocatalytic H_2 production rate over $NaNbO_3$ rod samples after different post-heat treatment conditions (300, 400, 500 ℃ for 2 h)

3　结论

（1）通过水热法与后热处理工程制备出了一维的铌酸钠纳米杆材料。

（2）不同的热处理温度对所制备的一维铌酸钠杆材料的形貌、结晶性能有一定影响。随着热处理温度的增大，样品开始扭曲，继续升高温度，样品缺陷明显增加，长度方向出现裂纹，有的甚至发生断裂。

（3）随着热处理温度的增大，一维铌酸钠纳米材料的光催化活性先增大后降低，当热处理温度为 400 ℃时，平均的产氢率可达 104.5 $\mu mol \cdot h^{-1}$。

（下转第 56 页）

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结论

利用偏置靶材离子束沉积系统，在三种不同的衬底上分别制备了纯硅和纯锗两种半导体非晶薄膜，通过原子力显微镜对其表面形貌和粗糙度进行了测试分析。结果表明：纯锗薄膜的均方根粗糙度较大, 特别是在硅衬底上, 均方根粗糙度达到了 11.16 nm；而纯硅薄膜的均方根粗糙度较小，其中在硅衬底上的纯硅薄膜的均方根粗糙度最小，为 0.47 nm。纯锗薄膜沉积在硅衬底上，颗粒高低不平，起伏很大，其次是在蓝宝石衬底上，有一部分颗粒凸起，造成了粗糙度的增大；而纯硅薄膜在三种不同衬底上的薄膜的表面，颗粒分布比较均匀，起伏很小，没有特别明显的凸起。

从实验部分可以知道，所用的两种靶材均为非晶材料，沉积温度是在常温（20 ℃）的条件下溅射得到的，溅射过程当中，没有另外进行加热，所制得的薄膜应该为非晶合金薄膜。纯锗薄膜表现出了较大的均方根粗糙度，主要是由于锗材料在溅射过程当中局部温度过高，发生了晶化作用，有新的晶相产生，出现了新的颗粒，导致薄膜的表面粗糙度增大。

参考文献：

[1] OGUDO K A, SCHMIEDER D, FOTY D, et al. Optical propagation and refraction in silicon complementary metal-oxide semiconductor structures at 750 nm: toward on-chip optical links and microphotonic systems [J]. J Micro-Nanolith MEMS, 2013, 12(1): 013015-1-013015-13.

[2] XU K K, SNYMAN L W, POLLEUX J L, et al. Silicon light-emitting device with application in on-chip micro-opto-electro-mechanical and chemical-opto-electro mictp systems [J]. Int J Mater Mech Manuf, 2015, 3(4): 282-286.

[3] KATZER D S, MEYER D J, STORM D F, et al. Ultra-high vacuum deposition and characterization of silicon nitride thin films [J]. J Vac Sci Tcchnol B, 2012, 30(2): 02B129-1-02B129-5.

[4] BEN M N, AOUSGI F, KANZARI M. Optical properties of the new material $Sn_2Sb_6S_{11}$ thin films deposited by thermal vacuum evaporation [J]. Mater Technol, 2015, 30(2): 106-112.

[5] FANG S, SHEN L F, NIE P, et al. High performance three-dimensional Ge/cyclized-polyacrylonitrile thin film anodes prepared by RF magnetron sputtering for lithium ion batteries [J]. J Mater Sci, 2014, 49(5): 2279-2285.

[6] LIU Z H, HAO X J, HO B A, et al. Cyclic thermal annealing on Ge/Si(100) epitaxial films grown by magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2015, 574: 99-102.

[7] SHKLYAEV A A, VDOVIN V I, VOLODIN V A, et al. Structure and optical properties of Si and SiGe layers grown on SiO_2 by chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2015, 579: 131-135.

[8] DENISOV S A, MATVEEV S A, CHALKOV V Y, et al. $Si_{1-x}Ge_x$/Si heterostructures grown by molecular-beam epitaxy on silicon-on-sapphire substrates [J]. Semiconductors, 2014, 48(3): 402-405.

[9] YANG J, JIN Y X, WANG C, et al. Evolution of sel-assembled Ge/Si island grown by ion beam sputtering deposition [J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(8): 3637-3642.

[10] XIONG F, YANG T, SONG Z N, et al. Density behaviors of Ge nanodots self-assembled by ion beam sputtering deposition [J]. Chin Phys B, 2013, 22(5): 058104-1-058104-7.

[11] WARZECHA M, KOHL D, WUTTIG M, et al. Ion beam assisted sputter deposition of ZnO for silicon thin-film solar cells [J]. J Phys D Appl Phys, 2014, 47(10): 105202-1-105202-8.

[12] SHANG H F, LI J, SHAO T M. Mechanical properties and thermal stability of TiAlN/Ta multilayer film deposited by ion beam assisted deposition [J]. Appl Surf Sci, 2014, 310: 317-320.

[13] HYLTON T L, CIORNEIU B, BALDWIN D A, et al. Thin film processing by biased target ion beam deposition [J]. IEEE T Magn, 2000, 36(5): 2966-2971.

[14] CUI Y S, YIN W J, CHEN W, et al. Epitaxial tau phase MnAl thin films on MgO (001) with thickness-dependent magnwtic anisotropy [J]. J Appl Phys, 2011, 110(10): 103901-1-103901-4.

[15] NIAKAN H, YANG Q, SZPUNAR J A. Structure and properties of diamond-like carbon thin films synthesized by target ion beam deposition [J]. Surf Coat Tech, 2013, 223: 11-16.

（编辑：陈丰）

（上接第 47 页）

参考文献：

[1] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics [J]. Nature, 2004, 432: 84-87.

[2] LANFREDI S, DESSEMOND L, MARTINS RODRIGUES A C. Dense ceramics of $NaNbO_3$ produced from powders prepared by a new chemical route [J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(7): 983-990.

[3] ROJAC T, MASSON O, GUINEBRETIERE R, et al. A study of the mechanochemical synthesis of $NaNbO_3$ [J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 27(5): 2265-2271.

[4] LEITE E R, NOBRE M A L, RIBERIO M D, et al. The effect of heating rate on the sintering of agglomerated $NaNbO_3$ powders [J]. J Mater Sci, 1998, 33: 4791-4795.

[5] 夏晓红, 罗永松, 梁英, 等. 超声法制备 TiO_2 纳米棒及其光催化性质的研究 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26(1): 20-22.

[6] 韦军, 周菊英, 李政林, 等. 三氧化二铟的制备及其光催化性能 [J]. 电子元件与材料, 2009, 28(4): 61-63.

[7] NOBRE M A, LONGO E, LEITE E R, et al. Synthesis and sintering of ultra fine $NaNbO_3$ powder by use of polymeric precursors [J]. Mater Lett, 1996, 28(1/2/3): 215-220.

[8] LI G Q, KAKO T, WANG D F, et al. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of $NaNbO_3$ prepared by hydrothermal and polymerized complex methods [J]. J Phys Chem Sol, 2008, 69(10): 2487-2491.

[9] WANG Y, YI Z G, YANG Q B. Synthesis of $NaNbO_3$ powder with hydrothermal method [J]. J Inorg Mater, 2007(2): 247-252.

[10] 牛新书, 仲皓想. In_2O_3 纳米粉体的制备及其气敏性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2005, 24: 10-15.

[11] YANG H B, LIN Y, WANG F. Synthesis and morphological control of submicron $NaNbO_3$ powder [J]. J Wuhan Univ Technol, 2007(7): 61-113.

[13] YU A, QIAN J S, LIU L, et al. Surface sprouting growth of $Na_2Nb_2O_6 \cdot H_2O$ nanowires and fabrication of $NaNbO_3$ nanostructures with controlled morphologies [J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(8): 3490-3496.

[12] LINGWAL V, PANWAR N S. Capacitance-voltage characteristics of $NaNbO_3$ thin films [J]. J Appl Phys, 2003, 94(7): 4571-45767.

[14] YANG J L, AN S J, PARK W I, et al. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition [J]. Adv Mater, 2004, 16: 1661-1664.

[15] ZHANG Z B, WANG C C, ZAKARIA R, YING J Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO_2-based photocatalysts [J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 10871-10878.

（编辑：陈丰）

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net