

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2024.04.003

引文格式:

陈佳阔, 王晓宇, 王仟禧龙, 等. 钛酸锶钡的制备及光催化研究进展[J]. 陶瓷学报, 2024, 45(4): 658–669.
CHEN Jiakuo, WANG Xiaoyu, WANG Qianxilong, et al. Progress in preparation and photocatalytic performance of strontium barium titanate [J]. Journal of Ceramics, 2024, 45(4): 658–669.

钛酸锶钡的制备及光催化研究进展

陈佳阔¹, 王晓宇¹, 王仟禧龙¹, 彭俊淇¹, 王建省¹, 赵英娜^{1,2}, 曾雄丰^{1,2}

(1. 华北理工大学 材料科学与工程学院, 河北省无机非金属材料实验室, 河北 唐山 063210;

2. 河北省(唐山)陶瓷产业技术研究院, 河北 唐山 063007)

摘要: 钛酸锶钡(BST)作为一种半导体材料可被应用于光催化领域, 但其对可见光的响应率低且光生载流子易复合, 需要通过不同方法进行改性。BST 是具有压电效应的半导体, 可以通过其自身的压电效应形成的内建电场来提高光生载流子的分离效率, 进而提升自身的光催化性能。通过光压协同、调控组成、元素掺杂等方法改性后, BST 可被应用在光催化分解水制氢、降解污染物等领域。通过梳理学者在 BST 方面的研究成果, 总结概述了 BST 的制备过程、压电光催化的机理以及 BST 在光催化领域的研究进展。

关键词: 钛酸锶钡; 光催化; 压电效应

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2024)04-0658-12

Progress in Preparation and Photocatalytic Performance of Strontium Barium Titanate

CHEN Jiakuo¹, WANG Xiaoyu¹, WANG Qianxilong¹, PENG Junqi¹,
WANG Jiansheng¹, ZHAO Yingna^{1,2}, ZENG Xiongsheng^{1,2}

(1. Hebei Inorganic Nonmetallic Materials Laboratory, School of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. Hebei (Tangshan) Ceramic Industry Technology Research Institute, Tangshan 063007, Hebei, China)

Abstract: As a semiconductor material, barium strontium titanate (BST) can be used in the field of photocatalysis, but its response to visible light is low and the photogenerated carriers are easy to recombine, so it needs to be modified by using different methods. BST is a semiconductor with piezoelectric effect, which can be used to increase the separation efficiency of photogenerated carriers through the built-in electric field, thereby improving photocatalytic performance. After being modified through light pressure synergy, adjusting composition, element doping and other methods, BST can be used for photocatalytic water splitting to produce hydrogen and degrading pollutants. The preparation process of BST, the mechanism of piezoelectric photocatalysis, and the research progress of BST in the field of photocatalysis of BST will be summarized and discussed.

Key words: strontium barium titanate; photocatalysis; piezoelectric effect

收稿日期: 2024-03-26。

修订日期: 2024-05-13。

基金项目: 河北省自然科学基金钢铁联合基金(E2021209002); 唐山市科技局项目(21130211D, 22130215H); 华北理工大学省属高校基本科研业务费项目(JQN2023009)。

通信联系人: 王建省(1985-), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-03-26.

Revised date: 2024-05-13.

Correspondent author: WANG Jiansheng (1985-), Female, Ph.D., Associate professor.

E-mail: wangjiansheng@ncst.edu.cn

0 引 言

随着科技的进步,世界对环保、低成本的可再生能源的需求越来越高^[1]。太阳能是一种可再生能源,具有普遍、清洁、可持续、低廉等优点。而光催化是一种环境友好的化学转化技术,被广泛应用于降解污染物、CO₂还原、分解水制氢等领域。半导体光催化中遇到的难题之一是光诱导产生的光生载流子复合的速率过快^[2]。研究者提出了不同的方法来克服这个问题,从而提高光催化效率。利用内置电场使电子空穴分离作为一种新概念受到了广泛关注。

钛酸锶钡(Ba_xSr_{1-x}TiO₃, BST)是一种具有钙钛矿结构的铁电材料,因其独特的剩余极化而在压电换能器、超级电容器和微波移相器中具有广泛的应用^[3]。BST通过锶取代钛酸钡中的钡形成连续固溶体,因其结合了钛酸钡介电常数高和钛酸锶介电损耗低的优点,并且介电常数可调被广泛应用于高集成光学器件中。不仅如此, BST还是一种环保的无铅钙钛矿材料,具有高介电常数和优异的热稳定性,在光催化领域的应用同样也备受关注。与传统的光催化材料(非铁电材料)相比, BST独特的压电效应会加速光生载流子的分离效率,从而提升光催化速率, BST的自发电位减少了光致电子空穴复合率。本文详细介绍了铁电材料 BST的制备方法及其在光催化领域的发展现状并对未来发展进行了展望。

1 光催化机理

日本藤岛昭教授在 1967 年初次发现了光催化分解水的现象^[4],而如今光催化可以被用在各个领域,包括分解水制氢、降解有机污染物、光伏发电、氮和碳的光化学固定等。

光催化过程是半导体通过吸收入射光的能量在内部产生电子和空穴。当入射光能量大于半导体禁带宽度 E_g 时,半导体材料内部的电子会受激发跃迁到导带形成光生电子,并在价带相应位置形成光生空穴。光生电子和空穴可以分别发生还原和氧化反应。电子的还原性可以用于阴极极化并保护金属、光伏发电、固氮、固碳等,而空穴的氧化性可以被用来降解有机污染物等。

2 钛酸锶钡的晶体结构和性质

BST 具有 ABO₃ 钙钛矿结构,如图 1 所示。A

离子为 Ba²⁺、Sr²⁺,位于八个顶点。O 离子为 O²⁻位于六个面心形成氧八面体;而 B 离子为 Ti⁴⁺,被氧原子包围位于体心。钛酸钡的居里温度为 130 °C,钛酸锶的居里温度为-167 °C。BST 因 Ba 和 Sr 的比例容易调整,使得 BST 的居里温度、光学性能和介电常数都可以调节。BST 为白色固体,吸水后颜色变黄,熔点约为 1620 °C。当处于居里温度以下时,钙钛矿结构会由立方相变成四方、斜方、正交等结构,发生相变的同时还会产生一定的自发极化。

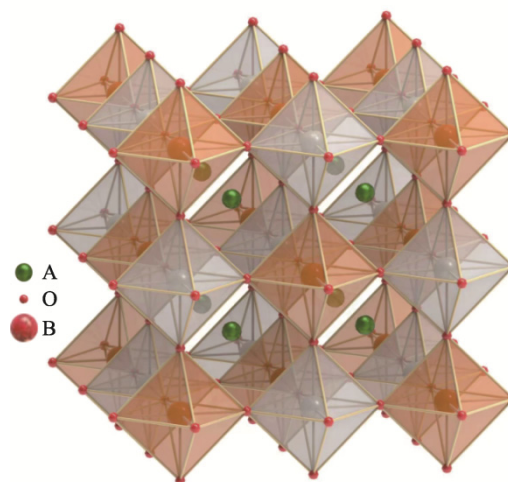


图 1 钙钛矿型晶体结构图
Fig. 1 Perovskite crystal structure

3 钛酸锶钡的制备方法

林则东等^[5]推导出了光电子寿命与光催化剂介电常数关系的理论方程。发现介电常数越大,光催化剂导带上的光电子就越难以通过辐射和跃迁回到价带上与空穴复合,寿命也就越长,越有利于光催化反应的进行。因此,本节钛酸锶钡制备方法不仅包括光催化领域的 BST 的制备方法,其他领域中影响介电常数的制备方法也有涉及。

3.1 固相法

固相反应法生产成本低、制备工艺简单,但杂质含量高、烧结温度较高、粒子尺寸大且粒度分布广。贾钦茹^[6]通过固相烧结法合成了 Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ 陶瓷。结果表明材料的介电常数会随烧结温度先上升后下降。这种现象的原因是温度的升高会使晶粒不断生长,而过大的晶粒尺寸会减小晶体的内部应力,进而导致介电常数下降。

Mohanty 等^[7]利用固相法得到了用 BST 改性 LaFeO₃ 的 (LaBa_{0.5}Sr_{0.5})_{0.5}(FeTi)_{0.5}O₃ 固溶体。

XRD 及 SEM 图分别如图 2(a)和(d)。(LaBa_{0.5}Sr_{0.5})_{0.5}(FeTi)_{0.5}O₃ 为正交单相结构, 粒径为 22.7 nm。较小的颗粒尺寸和更小的带隙值使得该样品可以利用更多的太阳光进行光催化。Arshad 等^[8]同样利用固相法制得了不同 Ba/Sr 比例的 BST, XRD 图如图 2(b)和(e)所示。随着 Sr²⁺的增加, 晶粒的平均尺寸逐渐减小; Sr²⁺比例达到 30%后, 晶粒的平均尺寸又逐渐增大。结构由四方相向立方相转变, 证明了随着晶胞体积和晶格常数的减小, BST 的介电常数逐渐降低, 材料内部会发生相变。Jiang 等^[9]用固相法以碳纳米管(CNTs)为成孔材料制备了多孔 Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃ 热释电陶瓷, 微观形貌如图 2(c)、(f)所示。研究发现用 CNTs 制备的多孔 BST

陶瓷具有极高的热释电系数 9500 μC·m⁻²·°C⁻¹, 是致密 BST 陶瓷的 2 倍, 较高的热释电系数可使其在光催化过程中因热释电效应产生更大的热释电电流^[10]。

3.2 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法的过程简单, 化学计量比精确, 制备过程相对温和, 不需要高温高压的环境。Devi 等^[11]利用溶胶—凝胶法在康宁玻璃上制备了钛酸锶钡薄膜, 发现随着退火温度从 500 °C 增加到 550 °C, 晶粒尺寸从 23.7 nm 增加到 37.4 nm, 钛酸锶钡薄膜的光学带隙从 3.52 eV 减小到 3.41 eV。因此可以通过控制薄膜的退火温度来调控其微观结构和光学性能。

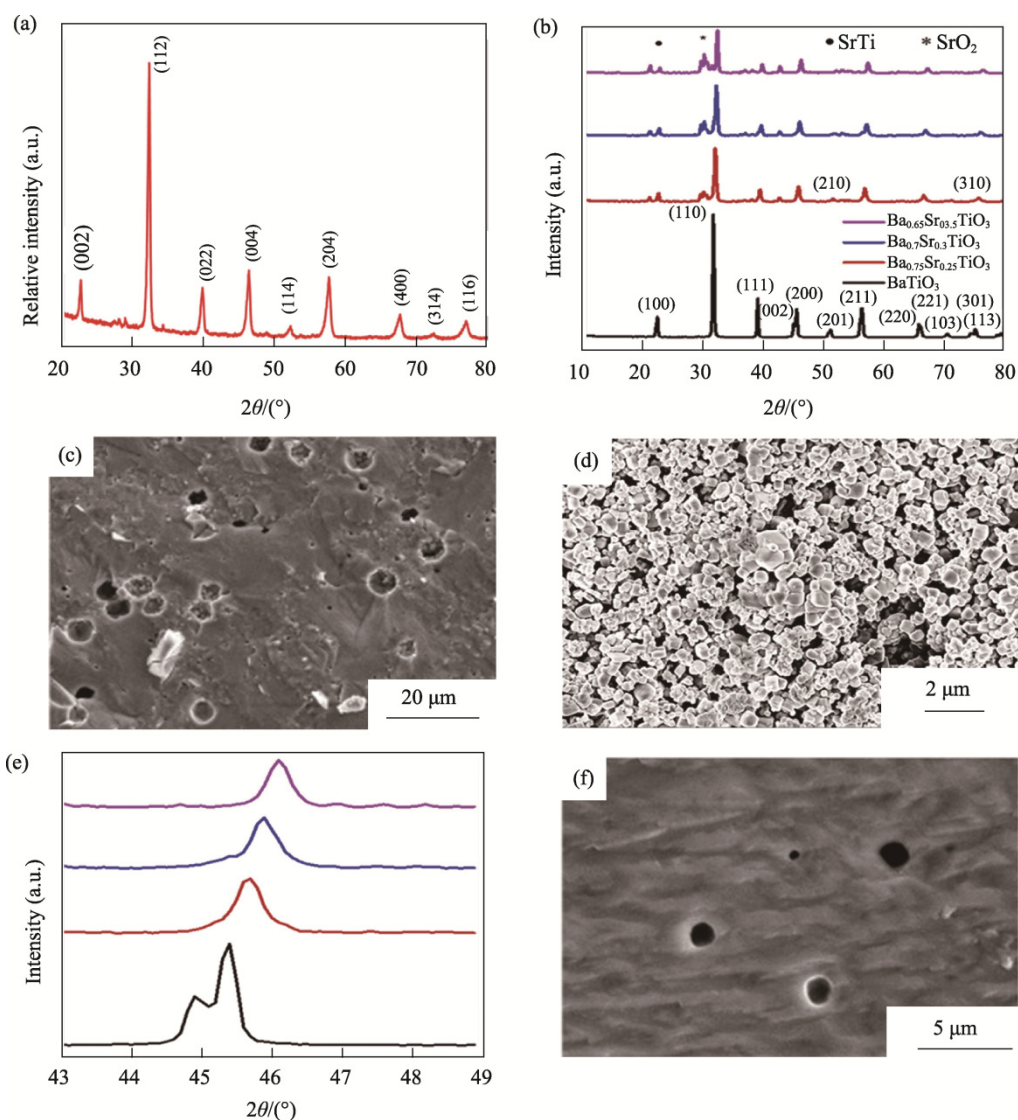


图 2 (a)、(d) (LaBa_{0.5}Sr_{0.5})_{0.5}(FeTi)_{0.5}O₃ 的 XRD 图谱、SEM 图^[7]; (b)、(e) 不同 Sr 掺杂 BaTiO₃ 的 XRD 图及局部放大图^[8]; (c)、(f) 多孔 Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃ 陶瓷 SEM 图^[9]

Fig. 2 XRD (a) and SEM image (d) of (LaBa_{0.5}Sr_{0.5})_{0.5}(FeTi)_{0.5}O₃ ceramic samples^[7]. (b), (e) XRD patterns and zoom-in view of different Sr-doped BaTiO₃ ceramic samples^[8]. (c), (f) SEM images of porous Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃ ceramics^[9]

Thongchanthep 等^[12]以尿素为燃料, 采用溶胶—凝胶燃烧法制备了 BST 陶瓷。发现样品介电常数随烧结温度的升高而增大, 如图 3(a)所示。在 1350 °C 烧结 2 h 时, 陶瓷的介电常数最高可达 4870。晶粒尺寸也随烧结温度的升高而增大, 在 950 °C ~ 1350 °C 烧结 2 h 的平均晶粒尺寸为 0.18 μm ~ 3.93 μm。

当用溶胶—凝胶法制备 BST 时, pH 值的影响较为显著。Zhong 等^[13]利用溶胶—凝胶法合成了 Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO₃ 纳米颗粒。当 pH 值从 3 增加到 9 时, 30 min 内 RhB 的降解率稳定在 99% 以上, 如图 3(b)所示。特别是当 pH 值为 3 时, 12 min 即达到了 97.5% 的降解率。曾涛等^[14]采用溶胶—凝胶法制备了 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 纳米催化剂。当 pH 值为 4 时, 80 min 对 RhB 的降解效率达到 91%, 但 pH 值为 2.4 时, 80 min 的降解效率仅为 75% 左右。

Ghezelbash 等^[15]以高岭石作为刚性支撑基质固定 BST, 并利用湿化学溶胶—凝胶法合成了不同含量的高岭石/Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO₃ 复合纳米材料。结果表明: 高岭石添加量为 5% 时降解效果最好, 带隙从 3.25 eV 下降到 1.80 eV, 60 min 几乎可以降解完全亚甲基蓝(MB), 如图 3(c)所示。

3.3 水热法

水热法是在高压密闭容器中, 以水作为反应溶剂, 加入反应溶质在加热条件下通过化学反应或重结晶的形式析出生成物。水热法优点是粉末晶体粒度较为均匀、杂质含量较少、粒径较小。祝捷^[16]利用水热法在 Pt/TiN 衬底上得到了晶相完好、纯度高、附着力强的 Pt/TiN/BST 薄膜。该方法可减少热处理过程对薄膜的体积变化造成开裂, 可用于制备可回收多次使用的 BST 薄膜。Shandilya 等^[17]采用低温溶胶水热法制备了 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 陶瓷。该方法成核较为均匀, 通过沉

淀凝胶的快速溶解实现快速过饱和, 可在不使用高压设备下缩短 BST 陶瓷的结晶时间。

水热法可以制备出不同形貌的 BST。Yuan 等^[18]采用模板水热法制备了 BST 纳米线和纳米颗粒, 发现 BST 纳米结构的结晶形态对其压电催化性能有显著影响。由于极性两端的压电电位差较大, 晶粒沿极性 c 轴伸长生长的 BST 纳米线具有更高的压电催化活性。在超声振动 120 min 后, 对 MO(甲基橙)、RhB 和 MB 的降解效率分别为 100%、80.3% 和 35.7%。

3.4 其他制备方法

除了上述介绍的几种制备方法以外, BST 还有一些其他的制备方法。如唐滋励等^[19]利用熔盐辅助法制备了 BST 粉体。这种工艺制备的钛酸锶钡粉体分散均匀、纯度较高, 如图 4(a)和(b)所示。Zhai 等^[20]采用火花等离子烧结法(SPS)制备了室温铁电 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 陶瓷片, 制备的薄片完全致密且无缺陷, 介电常数在 3000 以上, 如图 4(c)和(d)所示。Goud 等^[21]利用交替沉积与激光退火工艺在约 300 °C 的低温下制备 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜。在 300 °C 不断重复沉积退火使 BST 薄膜的带隙从 4.65 eV 降低到 3.56 eV。重复激光退火的 BST 薄膜与 700 °C 下制备的传统沉积 BST 薄膜相比, 其在 1 GHz 下的微波可调性为 34%。Liu 等^[22]采用冷压烧结法制备了 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/PEEK (聚醚醚酮)复合材料。传统的 BST 陶瓷材料具有脆性高、抗冲击性差、烧结温度高等缺点, 而聚合物基介电功能复合材料的引入解决了这些问题, 使其具有优异的介电性能和良好的机械性能和可加工性。体积分数为 40% 的 BST 在 1 kHz 下的介电常数为 23、介电损耗为 0.0065, 如图 4(e)~(f)所示。对以上介绍的几种关于 BST 的制备方法进行了汇总梳理, 如表 1 所示。

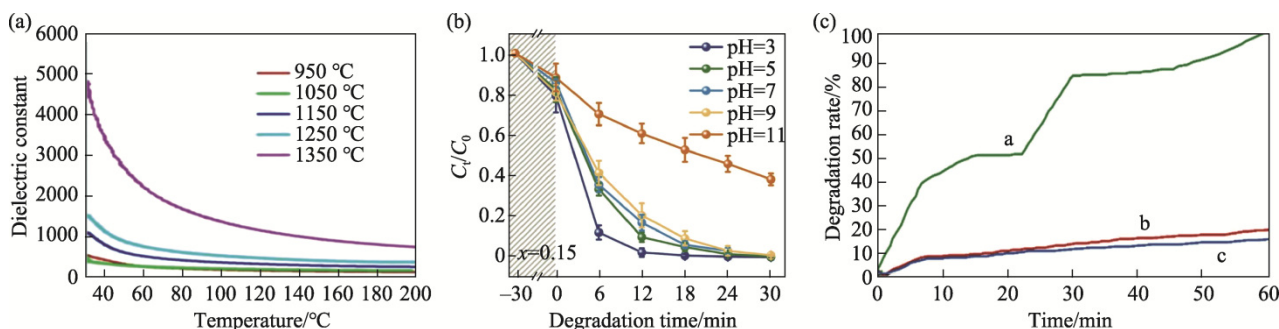


图 3 (a) Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 陶瓷在 950 °C ~ 1350 °C 烧结时对介电常数的温度依赖性^[12]; (b) 在不同 pH 值下 Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO₃ 对 RhB 的降解效率^[13]; (c) 不同含量高岭石(a: BST/高岭石 5%; b: BST/高岭石 10%; c: BST/高岭石 20%)对 MB 的降解率^[15]

Fig. 3 (a) Temperature dependent dielectric constant of the Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ ceramics sintered at 950–1350 °C^[12]. (b) RhB degradation efficiency of Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO₃ at different pH values^[13]. (c) MB degradation rate of BST with different contents of kaolinite (a: BST/kaolinite 5%, b: BST/kaolinite 10%, c: BST/kaolinite 20%)^[15]

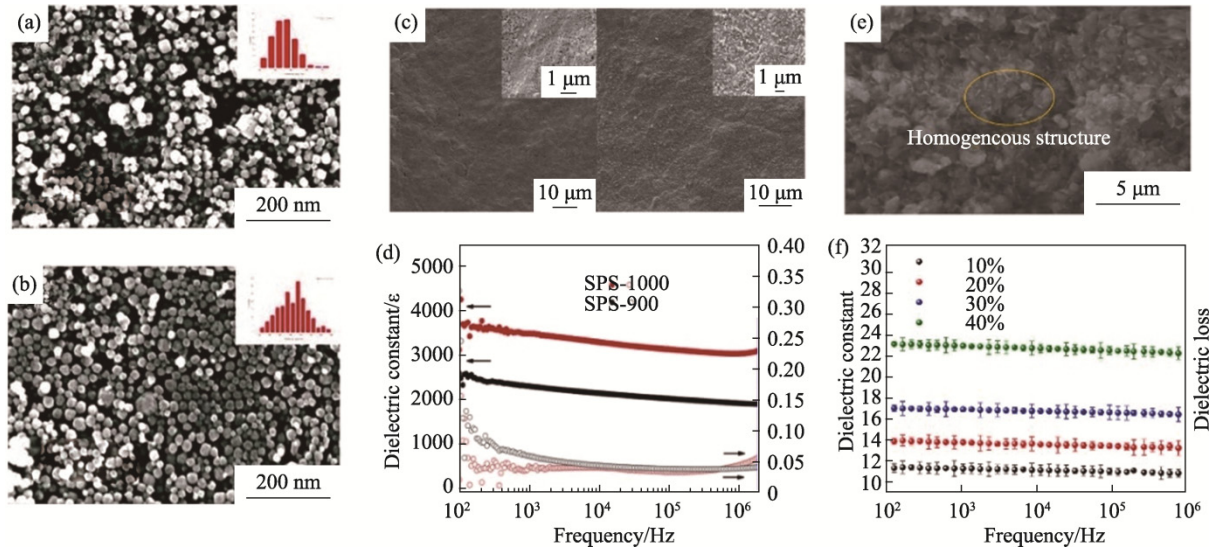


图4 (a)、(b) Sr含量为0.5和0.8的BST纳米粉体的SEM图及粒径分布图^[19]; (c) SPS 900 °C和SPS 1000 °C的SEM图^[20]; (d) SPS 900 °C和SPS 1000 °C BST的介电常数谱^[20]; (e) 40% BST颗粒含量的BST/PEEK复合材料的SEM图^[22]; (f) 不同BST含量BST/PEEK复合材料的介电常数谱图^[22]

Fig. 4 (a), (b) SEM images and particle size distribution of BST nanopowders with Sr contents of 0.5 and 0.8^[19]. (c) SEM images of the SPS 900 °C and SPS 1000 °C samples^[20]. (d) Dielectric constant spectra of SPS 900 °C and SPS 1000 °C BST samples^[20]. (e) SEM images of BST/PEEK composites with 40% BST particle^[22]. (f) Dielectric constant spectra of BST/PEEK composites with different contents of BST^[22]

表1 钛酸锶钡的制备方法及其优缺点

Tab. 1 Advantages and disadvantages of the methods for the preparation of strontium barium titanate

Preparation method	Advantage	Disadvantage	Refs.
Solid-phase method	Low cost and simple process	High impurity content, high sintering temperature, large particle size and wide particle size distribution	[5–9]
Sol-gel method	Simple process, the stoichiometric ratio is accurate, and the conditions are mild	The sample has poor sinterability, high cost, and low yield	[11–15]
Hydrothermal method	The particle size is uniform, the impurities are less, and the particle size is small	The reaction process is difficult to control and has certain dangers, and the requirements for experimental equipment are high	[16–18]
Molten salt-assisted method	The samples are evenly dispersed and of high purity	The growth rate is slower, the cycle is long, and the size is smaller	[19]
Spark plasma sintering method	Safe, easy to operate, low energy consumption	The cost is expensive, and it is difficult to industrialize production	[20]
Cold-pressed sintering method	The process is simple and the accuracy is accurate	Only thinner samples can be sintered	[22]

4 钛酸锶钡光催化领域的研究进展

BST带隙为3.4 eV左右,仅对紫外光有响应并且光生空穴和电子极易复合。可通过光压协同、钡锶比调控来提升其活性,或通过元素掺杂、金属修饰、与窄带隙半导体复合、形貌调控等方法来减小带隙、提高其对太阳光的吸收能力并减少光生电子空穴对的复合,进一步提升光催化剂的性能。

4.1 光压协同催化

光压协同催化的原理是:通过超声、热、机

械等外力刺激,导致压电材料内部的正电中心和负电中心不再重合,两个相对表面上会产生正负电荷从而形成内建电场,进而调节由于光照产生的光生电子-空穴的转移途径,促进半导体体相和表面的载流子分离,达到抑制光生载流子的复合以提升光催化剂性能的目的。

这种内建电场取决于外加应力的方向和大小并随着应力的施加而持续存在。压电光电子学有两个典型的特点,一是需要外界的机械刺激来产生极化电荷;二是材料内部伴随的内置电场控制载流子的迁移过程并影响催化过程的氧化还原动力学。

BST 优异的压电性能使其在光催化领域被广泛应用。Tiwari 等^[23]通过固相法合成了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 并探究了光催化、声催化和声光联合催化降解亚甲基蓝(MB)。结果表明 BST 的带隙为 3.17 eV, 在 3 h 内声催化、光催化与声光联合催化的催化率分别为 48%、65%、81%, 如图 6(a)~(b)所示。声光联合催化降解率更高的原因在于, 在超声作用下材料内部产生极化电场, 加速了光生载流子的分离, 促使更多的空穴参与氧化反应, 加速了

污染物的降解过程, 如图 5(b)所示。

Dubey 等^[24]采用固相法合成了 $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ 复合材料(BST-BZT), 并对 $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ 极化处理。发现光催化、压电催化和协同催化对 MB 的降解率分别为 70%、54%、81%, 如图 6(c)所示。极化后样品在光催化、压电催化和协同催化的动力学速率分别提高约 1.4 倍、2.4 倍和 1.9 倍, 表明对铁电催化剂的极化处理可以加速去除有机污染物。

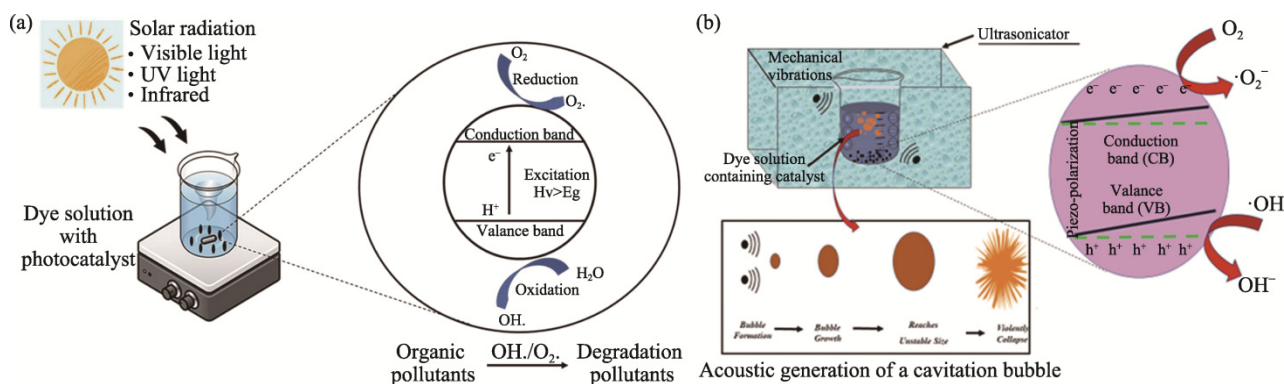


图 5 (a) 太阳光照射下分解有机染料的一般氧化还原反应^[23]; (b) 声催化过程的机理^[23]
Fig. 5 (a) Mechanism of photocatalysis process under solar light^[23]. (b) Mechanism of sonocatalysis process^[23]

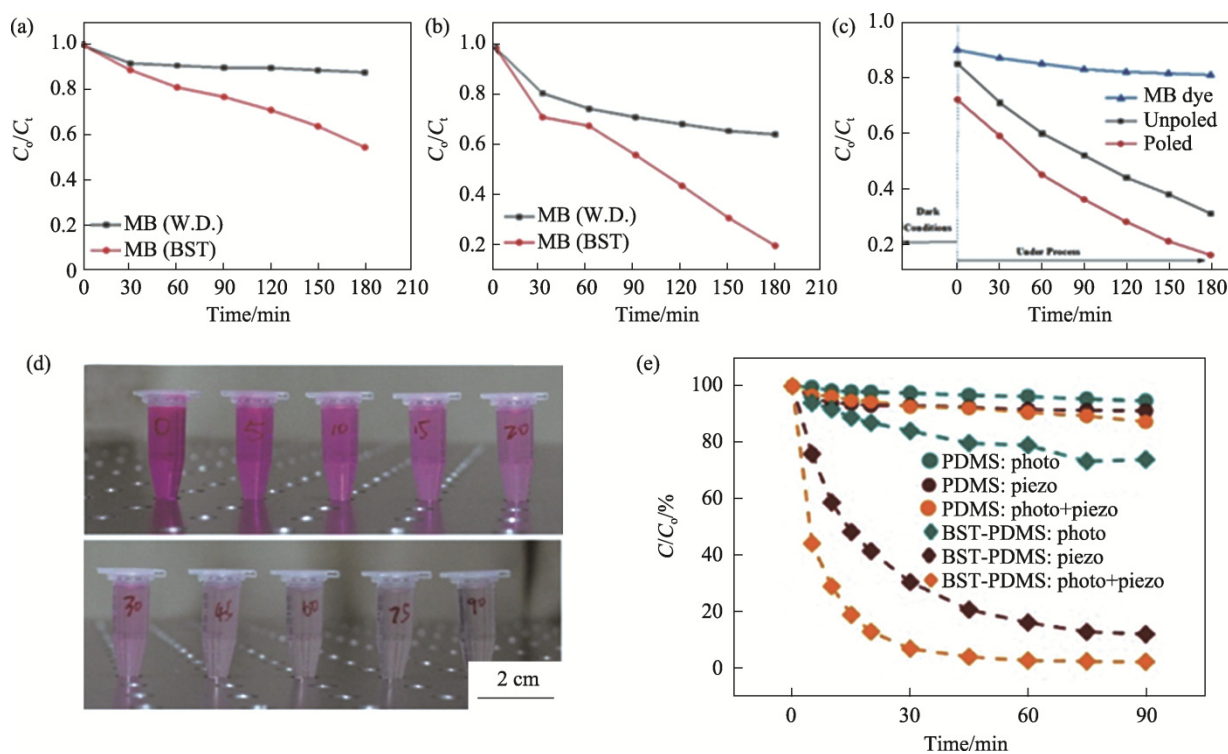


图 6 (a)~(b) BST 在声(声光)催化过程中对 MB 染料的降解曲线图^[23]; (c) 0.1 g 未极化 BST-BZT 粉末在光催化及光压协同催化下对 MB 染料的降解百分比^[24]; (d) 在 90 分钟的光电催化下 RhB 染料有效降解的照片^[25];
(e) 纯 PDMS 和 BST-PDMS 对 RhB 溶液的降解曲线^[25]
Fig. 6 (a)~(b) Degradation curves of MB dyes with BST ceramics through acousto-optic catalysis^[23]. (c) Percentage degradation of MB dyes with 0.1 g unpolarized BST-BZT powder through photocatalysis and light pressure synergistic catalysis^[24]. (d) Photos of effective degradation of RhB dyes through photocatalysis for 90 min^[25]. (e) Degradation curves with pure PDMS and BST-PDMS for RhB solution^[25]

Xu 等^[25]使用聚合物多孔泡沫(PDMS)封装 BST 颗粒,不仅可以增加光接触面积,而且有效地防止了二次污染,同时,其经过重复 10 次催化反应后仍具有较高的催化性能。光—压电催化耦合效应兼具光生载流子的含量增加和电子空穴分离效率高两个优点罗丹明 B(RhB)的降解效率从 20% (仅光照)提升至 97.8%,如图 6(d)和(e)所示。

4.2 调控组成成分

Ba 离子的半径大于 Sr 离子,通过调整 Ba/Sr 比例可以改变 BST 的晶格常数、微观形貌和禁带宽度 E_g 。Liu 等^[26]用溶胶—凝胶结合固相法合成了不同比例的 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 样品。结果表明:当 n_{Ba}/n_{Sr} 为 7:3 时,禁带宽度最小为 3.027 eV,可吸收波长小于 409.6 nm 的太阳光,光催化产氢的效率最高,达到了 $92.05 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,如图 7(a)和(b)所示。BST 光催化制氢机理如图 7(c)所示,随着 Sr 含量的增加,晶格逐渐发生畸变,加强了 BST 的内建电场,降低了电子空穴的复合。产生的光生电子将 H^+ 还原成 H_2 ,并利用 $C_6H_5NO_3$ 作为牺牲剂消耗产生的空穴,进一步提高了光生载流子的分离效率。江亚伟^[27]通过固相法合成了 n_{Ba}/n_{Sr} 比为 4:1、1:1、1:4 的 BST,结果表明 n_{Ba}/n_{Sr} 比为 1:1 的光催化活性最强,产氢速率达到

$229 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,如图 7(d)所示。Liu 等^[28]通过水热法合成了 $Sr_{0.96}Ba_{0.04}TiO_3$,并在 Au 基底上负载了 $Sr_{0.96}Ba_{0.04}TiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$,探究不同催化剂的光催化析氢性能。结果表明, $Au/Sr_{0.96}Ba_{0.04}TiO_3$ 的析氢能力明显高于 $Au/SrTiO_3$ 和 $Au/BaTiO_3$ 。 $SrTiO_3$ 、 $Sr_{0.96}Ba_{0.04}TiO_3$ 和 $BaTiO_3$ 的带隙分别为 3.67 eV、3.29 eV 和 3.24 eV,如图 7(e)所示。

4.3 元素掺杂

当 BST 中掺杂其他元素时, BST 能带中会引入杂质能级。杂质能级的产生会改变 BST 的禁带宽度,从而改变其光吸收范围。另外,掺杂元素还可能作为光生载流子的捕获中心,降低电子和空穴的复合率,提高光催化反应效率^[29]。孙玉凤等^[30]探究了纳米 BST 纳米粉末掺杂稀土元素钇(Y)和镧(La)时降解大红染料的光催化性能变化。La 离子掺杂量的增加会使大红染料的降解率先增大后缓慢地降低,最佳掺杂量为 0.8%,如图 8(a)所示。Y 离子的最佳掺入量也为 0.8%,此时的降解率可达到 65%左右,如图 8(b)所示。因为 Y 离子半径远大于钡离子和锶离子,所以引入 Y 离子会使晶格膨胀产生应力,使表层氧原子逃离晶格而起到捕捉空穴的作用,降低了光生载流子的复合率从而提升光催化性能。

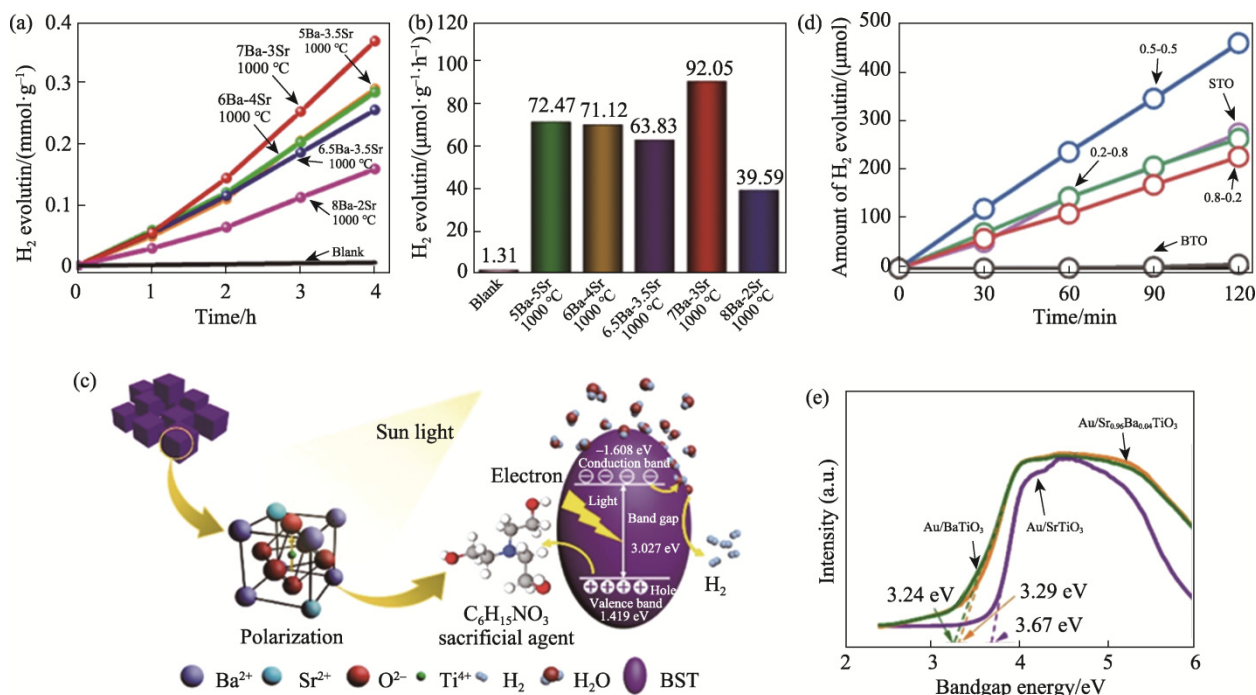


图 7 (a)~(b) 不同 n_{Ba}/n_{Sr} 比下 BST 的制氢量及产氢速率^[26]; (c) BST 光催化制氢机理模型图^[26]; (d) n_{Ba}/n_{Sr} 为 4:1、1:1、1:4 的 BST 的光催化产氢情况^[27]; (e) $SrTiO_3$ 、 $Sr_{0.96}Ba_{0.04}TiO_3$ 和 $BaTiO_3$ 的带隙能分析^[28]

Fig. 7 (a)–(b) Hydrogen production amount and hydrogen production rate of the BST samples with different n_{Ba}/n_{Sr} ratios^[26]. (c) Schematic diagram of the mechanism for photocatalytic hydrogen production with BST^[26]. (d) Photocatalytic hydrogen production of BST at n_{Ba}/n_{Sr} ratios of 4:1, 1:1, and 1:4^[27]. (e) Band gap energy analysis of $SrTiO_3$, $Sr_{0.96}Ba_{0.04}TiO_3$ and $BaTiO_3$ ^[28]

Kelele 等^[31]总结了金属离子掺杂对 BST 光催化性能的影响。发现其带隙可以通过掺杂合适的金属离子来控制,降低带隙值可使 BST 光催化性能得到提高。由于金属离子具有较低的电荷,半径较小,导致晶格发生畸变,BST 晶粒尺寸的减小,介电常数降低。但由于存在大量的氧空位,掺杂金属离子后 BST 的铁电性能得到增强,其自身的压电性能也得到增强。

Ata 等^[32]通过溶胶-凝胶法合成了 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_y\text{Cd}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$ 。Ba 和 Sr 的功函数值分别为 2.5 eV 和 2.1 eV,掺杂不同功函数的金属将产生肖特基势垒,可改变光催化过程的电子流向。当 pH 值为 9 时,对 MB 的降解率达到 89.92%。

4.4 助催化剂修饰

助催化剂可以使 BST 光吸收范围提升,从而提高光子的利用率。助催化剂还可以作为光生载流子的捕获中心,有效分离电子和空穴,提高光催化反应效率。此外,助催化剂还能为光催化反应提供额外的活性位点,增加反应物分子与 BST 间的接触,提高催化效率。张静等^[33]通过在 BST 表面修饰贵金属 Pt 来调节其光吸收能力。通过水

热法制备了 Pt@BST 粉末并进行光催化合成氨性能测试。结果表明,当 Pt 含量逐渐增加时,氨的催化活性位点变多,产氨率提高。Pt 的加入不仅可以通过氧空位和 Ti^{3+} 在能带中形成杂质能级,使催化剂带隙减小,增强对可见光的响应能力,Pt-BST 形成的异质结结构还进一步增强了电荷转移分离效率。当 Pt 含量 4 wt.% 时产氨效率最高(约为纯 BST 的两倍), -0.3 V 时产氨率可达 $26\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$,法拉第效率为 5.43%,如图 8(c)~(e)所示。Zhu 等^[34]在 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 复合材料表面引入 Ag,对聚丙烯酰胺的光催化降解率从 46.54% 提高到 81.28%。其原因是 Ag 纳米粒子的引入不仅增加了活性位点的数量和增强了光吸收能力,而且加速了光生电荷的分离。

4.5 构建异质结

BST 与具有合适能带结构的另一种半导体材料可以形成异质结。在异质结结构中,电子和空穴可以沿着特定的路径快速传输到表面催化位点,电子-空穴对的复合得到抑制,这种优化的载流子传输路径有助于提高光催化反应的速率。此外,由于异质结引入了不同的材料和界面性质,

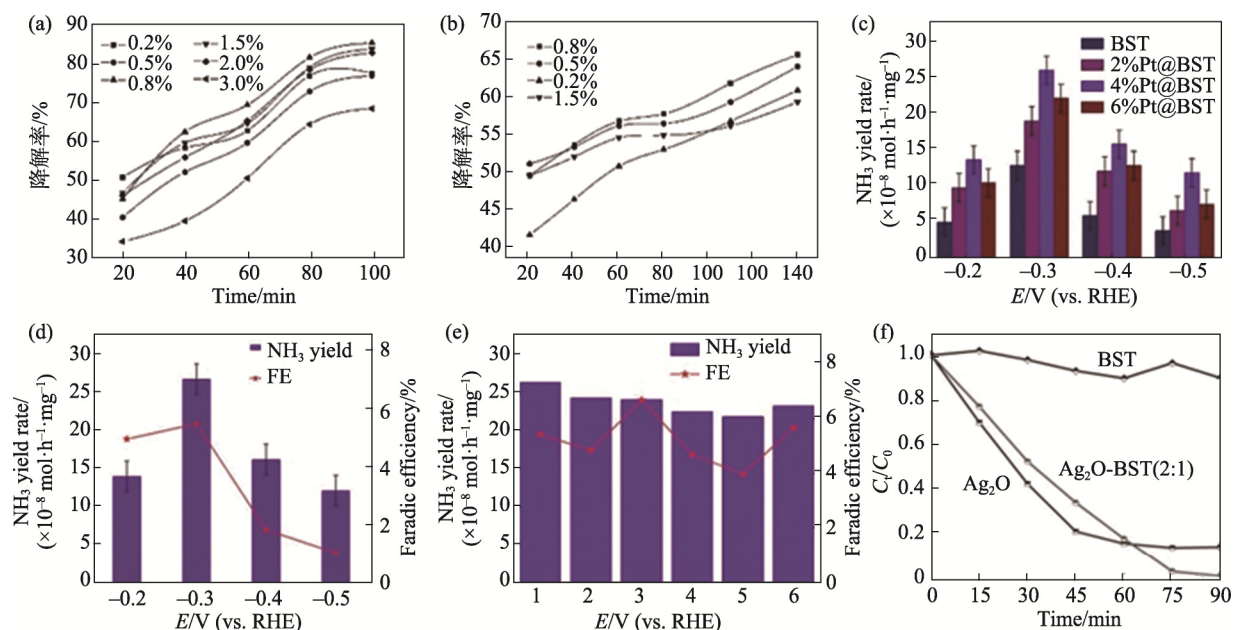


图 8 (a) La 掺杂量为 0.2%、0.5%、0.8%、1.5%、2.0%、3.0% 的 BST 样品对大红染料的降解率曲线^[30]; (b) Y 掺杂量为 0.8%、0.5%、0.2%、1.5% 的 BST 样品对大红染料的降解率曲线^[30]; (c) 不同含量 Pt 在不同电位下的光电催化平均产氢速率^[33]; (d) 4 wt.%Pt@BST 不同电位下的光电平均产氢速率和法拉第速率^[33]; (e) 4 wt.% Pt@BST 在 -0.3 V 下的光电催化稳定性测试^[33]; (f) 不同催化剂对罗丹明 B 的光催化降解率曲线^[35]

Fig. 8 (a) Degradation rate curves of the BST samples with 0.2%, 0.5%, 0.8%, 1.5%, 2.0%, and 3.0% La against Dahong dye^[30]. (b) Degradation rate curves of the BST samples with 0.8%, 0.5%, 0.2%, and 1.5% dopant^[30]. (c) Average photocatalytic hydrogen production rate of the samples with different Pt contents at different potentials^[33]. (d) Photocatalytic stability test of photoelectric average hydrogen production rate 4 wt.% Pt@BST and Faraday rate at different potentials^[33]. (e) Photocatalytic stability test at -0.3 V for Pt@BST 4 wt.%^[33]. (f) Photocatalytic degradation rate curves of Rhodamine B with different catalysts^[35]

可能会增加表面的活性位点数量或改变表面的化学性质,从而增强对特定反应物的吸附和活化能力。刘海波等^[35]采用水热法结合共沉淀法制备了 Ag_2O -BST 纳米复合材料。其中, Ag_2O 是窄带隙材料,可提升对可见光的响应,BST 纳米线自发极化产生的内建电场可促进光生载流子的分离。RhB 降解实验表明纯 BST 对 RhB 几乎没有降解作用,而 Ag_2O -BST 复合材料的降解性能优异,60 min 后的降解效率高于纯 Ag_2O ,最终 RhB 几乎全部被降解,如图 8(f)所示。通过窄带隙半导体与 BST 构建异质结为实现可见光高效催化提供新的方法。

Yan 等^[36]将 BST 薄膜与 SrTiO_3 结合构建异质结。发现 BST 薄膜在不同温度范围内的极化结构不同。在紫外光照射下, SrTiO_3 会产生电子-空穴对,温度较低时极化方向与 BST 薄膜的内场方向相反,空穴将被注入到 BST 薄膜中,增强了光生载流子的分离效率。随着温度的升高, BST 薄膜表现出金属导电性。而较高温度下, BST 薄膜进入准电态,空穴注入减弱,光生载流子分离率降低。故在构建异质结时需考虑极化温度对光生载流子在界面处迁移的影响。

Shen 等^[37]采用水热法制备了 $\text{BiOBr}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 复合光催化剂。 $0.8\text{BiOBr}/0.2\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 在 35°C 条件下,90 min 对湖蓝 B 染料的光催化降解率可达到 97%以上,比单独的 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 和 BiOBr 在 55°C 条件下的光催化降解效率分别高出近 1.5 倍和 1.3 倍。其在不同温度下光生载流子的迁移机理如图 9 所示。当环境温度低于居里温度(T_c)时, BST 形成的内部电场抑制了光生载流子的复合。而当环境温度高于 T_c 时, BST 内部不再产生

内建电场。根据极化方向的不同,异质结构界面处的能带结构也不同。当 BST 和 BiOBr 的能带沿复合界面向上弯曲时,如图 9(b)所示, BST 的自发极化有利于 h^+ 从 BiOBr 的价带迁移到 BST 的价带。而当 BST 和 BiOBr 的能带向下弯曲时,实现了 BST 和 BiOBr 导带间光生电子的快速转移,如图 9(c)所示。异质结构的形成和 BST 自身的压电效应相结合有效提高了光生载流子的分离效果。

Lei 等^[38]采用溶剂热法合成了 $\text{CdS}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$,发现光催化分解水制氢速率保持在 $1816.8 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。120 h 内氢的释放速率稳定,在不负载贵金属作为助催化剂的情况下表现出优异的活性和长期耐用性。异质结构的形成可使空穴流向 BST 的价带进而减轻 CdS 的光腐蚀。

Zhang 等^[39]采用静电纺丝法和共沉淀法成功制备了 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 纳米管并与 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ 组成 Z 型异质结。纯 BST 在 50 min 后对活性艳红 X-B 染料的降解效率为 20%,而 $\text{BST}/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ 的降解效率可达 92%。与纯 BST(带隙 3.21 eV)相比, $\text{BST}/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ 的带隙减小了 0.38 eV。添加 0.002 mol AgNO_3 时得到的异质结构产生的光生载流子的寿命为 1.86 ms,具有最佳的电子-空穴分离效率,其光催化机理如图 10 所示。BST 和 Ag_2O 同时受激发光生电子跃迁到导带上,中间的 Ag 作为电子输运介质,促进 BST 导带中的电子与 Ag_2O 价带中的空穴结合,有效地避免了电子和空穴在内部复合,使异质结获得了较高的还原电位和氧化电位。并且由于表面等离子体共振(SPR)效应,添加 Ag 可以增加可见光的吸收。对以上介绍的几种关于 BST 光催化领域的改性方法进行了汇总梳理,如表 2 所示。

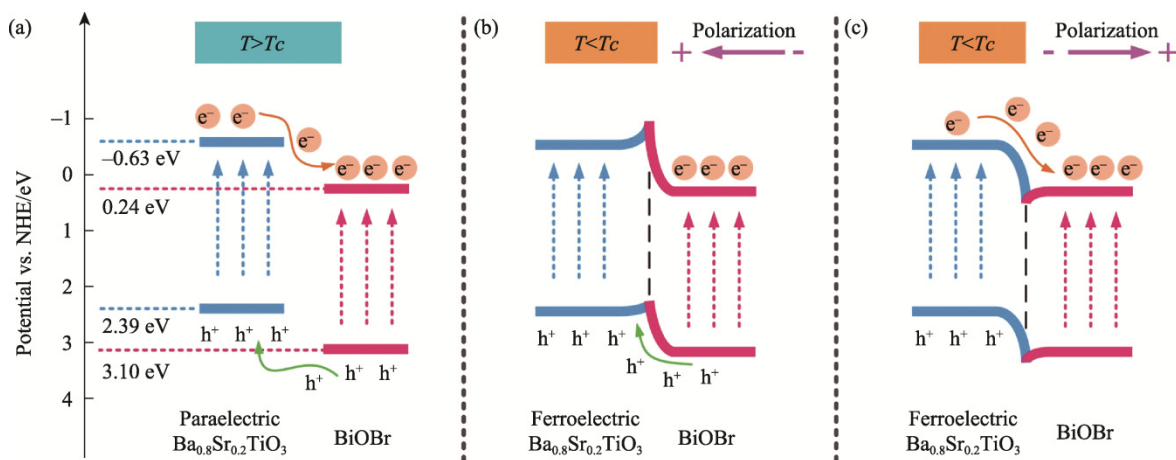


图 9 不同温度下铁电 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 极化调控光生载流子的机理模型^[37]

Fig. 9 Mechanism model of photo-generated charge carriers regulated by ferroelectric $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ polarization at different temperatures^[37]

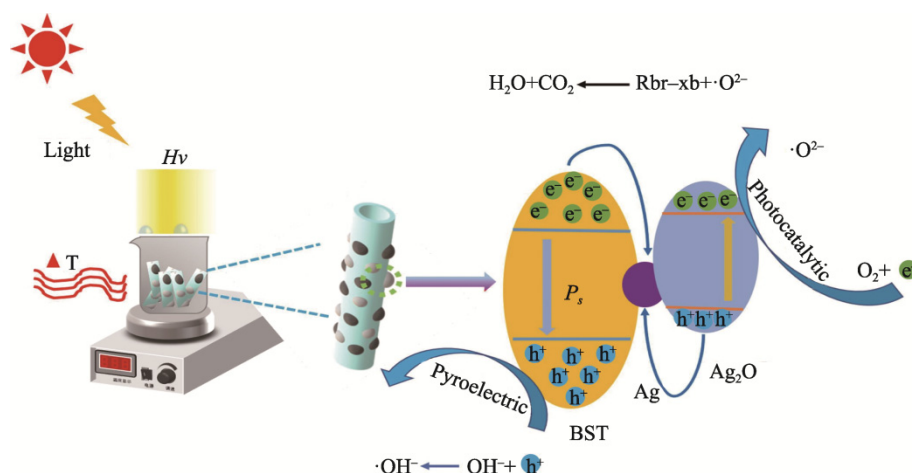
图 10 光催化作用下电子转移途径图^[39]Fig. 10 Diagram of electron transfer pathways in photocatalysis^[39]

表 2 钛酸锶钡改性方法汇总

Tab. 2 Modification methods for strontium barium titanate

Modification method	The principle of modification	Application field	Performance change	Refs.	
Photocatalysis and piezoelectric catalysis synergy	Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	Generate a self-built electric field to suppress photogenerated carrier recombination	Degraded of MB	65%→81%	[23]
	BST-BZT		Degraded of MB	70%→81%	[24]
	PDMS/BST		Degraded of RhB	20%→97.8%	[25]
Regulates composition	Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ (x: 0.2→0.3)	Change the lattice constant and surface-active sites	Photocatalytic production H ₂	39.59 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ →	[26]
	Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ (x: 0→0.5)		Photocatalytic production H ₂	92.05 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ → 10 μmol·h ⁻¹ → 229 μmol·h ⁻¹	[27]
Elemental doping	Doped with Y ³⁺	O ²⁻ are generated to capture holes	Degradation Texas Red Dye	- →65%	[30]
Cocatalyst modification	Pt@BST	Provide an active site and reduce the activation energy	Photocatalytic synthesis of ammonia	- →26 μmol·h ⁻¹ ·mg ⁻¹	[33]
Construct heterojunctions	Ag ₂ O-BST	Inhibits the recombination of electron-hole pairs	Degradation of RhB	10%→100%	[35]
	BST/Ag/Ag ₂ O		Degradation of Reactive brilliant red X-B	20%→92%	[39]

4.6 其他改性方法

Li 等^[40]发现搅拌含有 BST 纳米颗粒的悬浮液会提高其对染料降解能力。研究发现同时使用 4 根聚四氟乙烯搅拌棒的分解速率比仅使用 1 根搅拌的分解速率大很多,在搅拌 3 h 后对罗丹明 B 的分解效率可达 99%左右。同时随着搅拌速率和强度的降低,降解能力也逐渐下降。Li 等推断是 BST 纳米粒子中的电子和空穴是通过吸收摩擦中的机械能被激发的,4 根搅拌棒的总表面积较大,较大的表面积增强了摩擦作用,摩擦力的增加会显著提高分解效率。该研究为 BST 在分解染料废水方面提供了新的思路和方法。Yan 等^[41]研究了在不同孔径的阳极氧化铝模板上通过脉冲激光沉积法制得的 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 薄膜的光学带隙变化。结果表明:由于量子尺寸效应和薄膜的特殊结构,

当孔径从 400 nm 减小到 30 nm, BST 薄膜的光学带隙从 3.25 eV 扩大到 4.20 eV。BST 薄膜的光学带隙随着氧化铝模板(AAO)孔径的减小而发生蓝移,同时由于 BST 特殊的多孔六边形结构会导致表面能的变化,同样会使带隙发生蓝移。因此,可以通过利用不同孔径的 AAO 模板来改变 BST 的带隙。

5 结语及展望

将太阳光直接转化为化学能的光催化技术是目前可持续能源开发和环境修复的一个重点。然而,光激发产生的载流子重组复合的概率很大,目前的光催化效率还很低。为了解决这一问题,可以采用光压电协同催化、元素掺杂、构建异质

结等提高光催化材料 BST 的性能。随着对 BST 光催化过程的逐步探索和研究, 可以做出以下几个方面的改进:

(1) 实现暗态下的储能。随着对铁电材料光催化的不断理解和应用, 将光催化材料与储能材料复合, 如 WO_3 。使其在暗态下也能拥有良好的催化效率, 促进其在改善环境、发展可持续能源等领域方面的应用。

(2) 水波能量收集装置的应用。可以利用河流、湖泊和海洋的表面波动, 将收集到的能量供给光催化压电装置, 用于环境修复, 这将扩大光催化材料的应用范围。

(3) 引入热释电催化剂。催化剂内部的自发极化电场可有效促进光生载流子的分离, 从而提高光催化性能, 实现光催化技术的大规模工业应用。

综上所述, 光催化技术具有广阔的应用前景和发展空间, 将为光催化材料的未来发展带来更多可能性和机遇。此外, 为了更加充分发挥半导体材料的优异性能, 对施加超声振动频率, 极化电压等工艺的探索是未来研究的主要方向。同时应通过模拟计算全面了解光催化性能与材料性能之间的关系, 帮助研究者们更加深入地理解材料内部的结构与性能之间的协同关系, 为其更为广泛的应用奠定基础。

参考文献:

- [1] LIU C X, DAI Z H, FENG Y, et al. High energy storage characteristics for $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ (BST) doped $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.1}\text{NbO}_3$ (NBN) ceramics [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 109044.
- [2] SAKTHIVEL T, VENUGOPAL G, DURAIRAJ A, et al. Utilization of the internal electric field in semiconductor photocatalysis: A short review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 72: 18–30.
- [3] SHANDILYA M, KAUR G A, RAI R. Low temperature consequence on structural and impedance properties of BST ceramics via sol-hydrothermal method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 263: 124422.
- [4] 杨帅飞, 刘博, 刘志军, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料改性研究进展 [J]. *应用化工*, 2022, 51(5): 1423–1428.
YANG S F, LIU B, LIU Z J, et al. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(5): 1423–1428.
- [5] 林则东, 戴玉华, 李可心. 光电子寿命与介电常数的关系及其对光催化效果的影响 [J]. *大学化学*, 2016, 31(6): 72–79.
LIN Z D, DAI Y H, LI K X. *University Chemistry*, 2016, 31(6): 72–79.
- [6] 贾钦茹. BST 基陶瓷材料的制备及电学性能研究 [D]. 西安电子科技大学, 2022.
- [7] MOHANTY B, PARIDA B N, PARIDA R K. Structural, dielectric and magnetic behavior of BST modified rare earth ortho-ferrite LaFeO_3 [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16502–16509.
- [8] ARSHAD M, HUILING D, SUFYAN J M, et al. Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped BaTiO_3 ceramics [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(2): 2238–2246.
- [9] JIANG S L, LIU P, ZHANG X S, et al. Enhanced pyroelectric properties of porous $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ ceramics fabricated with carbon nanotubes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 636: 93–96.
- [10] TIAN J L. An overview of pyroelectric photodetector: Photoresponse mechanisms and applications [J]. *AIP Advances*, 2023, 13(5): 050701.
- [11] DEVI L R, SHARMA H B. Structural and optical parameters of sol-gel derived barium strontium titanate (BST) thin film [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 65: 2801–2806.
- [12] THONGCHANTHEP C, THOUNTOM S. The synthesis of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics prepared by sol-gel combustion method with urea as fuel [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: S95–S99.
- [13] ZHONG S Q, WANG P, CHEN Y, et al. A facile method for access to high efficient piezo-photocatalytic synergy of $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$ through tuning grain size, Curie temperature and energy band gap [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 967: 171710.
- [14] 曾涛, 白杨, 李浩, 等. 纳米网状结构钛酸锶钡的制备及其催化性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2015, 30(12): 1334–1338.
ZENG T, BAI Y, LI H, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(12): 1334–1338.
- [15] GHEZELBASH S, MESDAGHI S, KARGARRAZI M. Organic dye degradation by barium strontium titanate/kaolinite nanocomposites [J]. *Optik*, 2022, 262: 169293.
- [16] 祝捷. 基于水热法 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 薄膜的制备以及阻变特性研究 [D]. 华中科技大学, 2019.
- [17] SHANDILYA M, KAUR G A, RAI R. Low temperature consequence on structural and impedance properties of BST ceramics via sol-hydrothermal method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 263: 124422.
- [18] YUAN B W, WU J, QIN N, et al. Enhanced piezocatalytic performance of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ nanowires to degrade organic pollutants [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(9): 5119–5127.
- [19] 唐滋励, 夏浚淞, 尹航, 等. 熔盐辅助制备钛酸锶钡纳米粉体及其介电性能 [J]. *材料导报*, 2022, 36(11): 37–41.
TANG Z L, XIA J S, YIN H, et al. *Materials Reports*, 2022, 36(11): 37–41.
- [20] ZHAI Y L, XIE X, ZHOU R, et al. High performance room temperature ferroelectric barium strontium titanate ceramics by spark-plasma-sintering ultrafine nanocrystals [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 15526–15531.
- [21] GOUD J P, KUMAR G A, SANDEEP K, et al. Tunable microwave device fabrication on low-temperature crystallized $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films by an alternating deposition and laser

- annealing process [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(3): 2000905.
- [22] LIU S H, GUO Y T, LI J W, et al. Microstructure and dielectric properties of $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3/\text{PEEK}$ functional composites prepared via cold-pressing sintering [J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 219: 109228.
- [23] TIWARI S, GAUR A, VAISH R. Sonocatalysis and photocatalysis in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, 20(5): 3127–3139.
- [24] DUBEY S, GAUR A, IBRAHEEM A A, et al. Photo/piezocatalytic performance of $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramic [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 1666–1679.
- [25] XU S W, QIAN W Q, ZHANG D, et al. A coupled photo-piezo-catalytic effect in a BST-PDMS porous foam for enhanced dye wastewater degradation [J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105305.
- [26] LIU K F, MI L J, WANG H W, et al. Preparation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ by the sol-gel assisted solid phase method: study on its formation mechanism and photocatalytic hydrogen production performance [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(15): 22055–22064.
- [27] 江亚伟. 压电效应对光催化制氢的影响及其过程中载流子传输特性的研究[D]. 上海电力大学, 2022.
- [28] LIU H M, ZHAO G X, MENG X G, et al. Doping Ba into strontium titanate for enhanced photocatalytic oxygen evolution over its supported Au-based catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 99: 127–130.
- [29] SHAO W, WANG H, ZHANG X D. Elemental doping for optimizing photocatalysis in semiconductors [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(36): 12642–12646.
- [30] 孙玉凤, 苏会东. 稀土掺杂对钛酸锶钡光催化的影响[J]. *有色矿冶*, 2009, 25(1): 32–34.
SUN Y F, SU H D. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2009, 25(1): 32–34.
- [31] KELELE K G, TADESSE A, DESALEGN T, et al. Synthesis and characterizations of metal ions doped barium strontium titanate (BST) nanomaterials for photocatalytic and electrical applications: A mini review [J]. *International Journal of Materials Research*, 2021, 112(8): 665–677.
- [32] ATA S, SHAHEEN I, ASLAM H, et al. Barium and strontium doped La-based perovskite synthesis via sol-gel route and photocatalytic activity evaluation for methylene blue [J]. *Results in Physics*, 2023, 45: 106235.
- [33] 张静, 郭瑞霞, 浮建军, 等. $\text{Pt}@\text{BaSrTiO}_3$ 纳米材料的制备及其光电化学合成氨性能的研究[J]. *电化学*, 2022, 28(4): 40–50.
ZHANG J, GUO R X, FU J J, et al. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(4): 40–50.
- [34] ZHU Q H, LUO Y X, YANG K, et al. Construction of spinel/perovskite heterojunction for boosting photocatalytic performance for polyacrylamide [J]. *Catalysts*, 2023, 13(11): 1424.
- [35] 刘海波, 刘杰, 赵夷雯, 等. Ag_2O -钛酸锶钡的制备及内建电场调控可见光催化性能研究[J]. *云南化工*, 2020, 47(7): 34–36.
LIU H B, LIU J, ZHAO Y W, et al. *Yunnan Chemical Technology*, 2020, 47(7): 34–36.
- [36] YAN H, WANG J Y, ZHANG Z T, et al. Photoexcited-carrier transport in barium strontium titanate/strontium titanate heterostructures [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(11): 115307.
- [37] SHEN G D, PU Y P, CUI Y F, et al. Effect of ferroelectric $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ on the charge carrier separation of BiOBr at different temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 550: 149366.
- [38] LEI S L, YU J, BAO S K, et al. High-performance heterostructured $\text{CdS}/\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ system with unique synergism for photocatalytic H_2 evolution [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 493: 58–67.
- [39] ZHANG Z W, HAO H S, YANG H, et al. Direct Z-scheme $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ heterostructural nanotube with pyroelectric and photocatalytic synergy for enhanced catalytic performance [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2022, 279: 115678.
- [40] LI P C, WU J, WU Z, et al. Strong tribocatalytic dye decomposition through utilizing triboelectric energy of barium strontium titanate nanoparticles [J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103832–103832.
- [41] YAN H, WANG J Y, YANG B, et al. Tunability of band-gap in barium strontium titanate films on anodic aluminum oxide templates [J]. *Thin Solid Films*, 2018, 649: 187–191.

(编辑 王三海)