

Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 的形成机理及光催化产氢研究

东北大学秦皇岛分校 张馨怡¹, 郭子爽¹, 李欣怿¹, 刘可凡¹, 项骁¹, 王泽

祎¹, 张逸飞¹

(1. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北省 秦皇岛市 邮编: 066004)

本文于 2021 年在 JCR SCI 一区期刊 Ceramics International (IF=4.527) 发表

指导教师 王海旺 副教授 魏新芳 实验师

中文摘要: 钛酸锶钡(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, BST)具有介电常数高和光电性能优异等优点, 对其微观结构调控与光催化性能提高的基础科学探究具有重要的学术价值。但 Ba/Sr 比对 BST 组织结构的影响有待阐明, 对 BST 能带结构和光催化活性的调控缺乏系统研究。为探究钛酸锶钡在热处理过程中的形成机理以及 Ba/Sr 比对 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 微观结构和光催化活性的影响, 采用溶胶-凝胶辅助固相法制备了 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 并建立反应机理模型, 相较于固相法制备所需的温度要低 300-500 °C。用 SEM, XRD 表征发现, BST 的晶格常数随着 Ba 含量的增加而线性增加, 晶体尺寸也随之增大。光催化性能测试表示, Ba:Sr=7:3 时, BST 的带隙最小(E_g=3.027 eV), 相较于钛酸钡(3.300 eV)降低了 0.273 eV, 产氢速率最大(92.05 μmol/g/h), 约为钛酸钡最高产氢速率(43.74 μmol/g/h)的 2.1 倍。

英文摘要: Though the high dielectric constant and excellent photoelectricity, the influence of Ba/Sr ratio on BST microstructure, band structure and photocatalytic activity have not been clarified. A sol-gel assisted solid phase method was used to prepare BST (300-500 °C lower than solid phase method) and the reaction mechanism was established to explore the formation of BST and the microstructure and photocatalytic activity of BST. The lattice constant of BST and the crystal size increases linearly with the increase of Ba content. Photocatalytic performance test represented that when Ba:Sr=7:3, BST has the smallest band gap (E_g=3.027 eV) (0.273 eV lower than BTO) and the largest hydrogen production rate (92.05 μmol/g/h)(approximately 2.1 times the maximum of BTO).

关键词: 钛酸锶钡; Ba/Sr 比; 光催化性能; 溶胶-凝胶辅助固相法; 形成机理

一、绪论

光解水制氢被视为当前解决能源危机的有效方案之一^[1]。半导体光催化剂以其特殊的光电特性和良好的化学稳定性在光催化领域得到广泛的应用^[2]。钙钛矿型铁电材料因光生载流子复合率低可提高光解水效率而被认为是光催化的理想材料^[3]。

钛酸锶钡(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, BST)具有介电常数高和光电特性优异等特点^[4]。与 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 相比, Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 的带隙(3.0 eV-3.6 eV)、介电常数和居里温度更易随着 Ba/Sr 比的改变而发生变化^[5]。Yuan^[6]提出介电常数提高能够提升激子极化解离从而提高光催化性能。因此, BST 在光催化领域具有很大的发展潜力。

随着 Ba/Sr 比的变化, BST 的组织结构会随之发生改变^[7]。Gasidit^[8]发现随着 Sr 掺杂量的增加, 材料的晶格常数减小, 但 Ba/Sr 比并不影响 BST 的晶粒尺寸。Subarwanti^[9]制备了不同比例的 BST, 发现随着 Sr 含量的增加, 晶粒尺寸减小。而晶粒尺寸会影响材料的表面活性位点进而影响性能, 但目前不同的 Ba/Sr 比对 BST 晶粒尺寸的影响尚未明确。

性能方面, 选择合适的 Ba/Sr 比将使 BST 性能改善^[10]。Hamed^[11]改变 BST 中的 Sr 含量发现当 Ba:Sr=7:3 时 T_c 为 28.5 °C, 室温介电常数超过 1600, 远高于其他比例 BST。He^[12]发现随着 Sr 含量的增加, BST 降解甲基橙的能力增强, 而降解罗丹明 B 的能力降低。目前仍缺少 Ba/Sr 比对 BST 光解水产氢方面的研究。

综上所述, 目前仍存在两个科学问题: (1)Ba/Sr 比对 BST 组织结构的影响尚未统一。(2)Ba/Sr 比对 BST

作者简介: 刘可凡 (2000-), 男, 山东淄博人, 东北大学秦皇岛分校材料科学与工程专业, 2018 级, 主要从事功能陶瓷方向的研究。

能带结构和光催化活性的调控缺乏系统研究。对此，本工作采用此前提出的溶胶-凝胶辅助固相法来合成 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ^[13]，并系统研究了 Ba/Sr 比 BST 的组织结构、能带结构和光催化性能的影响。该研究对 BST 在光催化制氢中的应用有一定借鉴意义。

二、实验研究方法

将 13.9 g 钛酸丁酯与 37.5 mL 无水乙醇混合，在 35 °C 下搅拌 25 min，将 6x g $SrTiO_3$ 和 8(1-x) g $BaTiO_3$ (x=0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.5)加入该溶液，继续搅拌 25 min 后在 360 W 的超声中分散 90 min，称为溶液 A。将 6.5 mL 盐酸，150 mL 无水乙醇和 30 mL 水混合搅拌 25 min，称为溶液 B。将溶液 B 以 5 秒 1 滴的速度滴入溶液 A 中，当溶液变成溶胶状态时停止滴定。将溶胶陈化 3 h 以形成凝胶，在 90 °C 下干燥 10 h 得到干凝胶，以 5 °C/min 的速率加热到 t °C(t=500、600、700、800、900、1000、1100 °C)，保温 3 h 后研磨获得 BST 材料。将 0.06 g $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 分散在 60 ml 含 25 vol.% 三乙醇胺的水溶液中，加入 0.06 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 作为助催化剂，并在 100 W 超声下分散 5 min。使用 300 W 的氙气灯来模拟日光，并通过气相色谱仪测定每小时的产氢量。

三、结果与讨论

本节中，用“xBa-ySr, Z °C”表示样品的 Ba:Sr=x:y，热处理温度为 Z °C；“RT”表示热处理前的干凝胶。[论文用图详见附件。](#)

(一) BST 前驱体凝胶的结构和形貌分析

Fig.S1 (a)为 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 前驱体凝胶煅烧前后的 FT-IR 图像。7Ba-3Sr, RT 组中， $BaCO_3$ 和 $SrCO_3$ 中 C=O 的伸缩振动使其在 1755 cm^{-1} 处产生吸收峰^[13]。碳酸盐中 $[CO_3]^{2-}$ 的拉伸和弯曲振动则导致了 1452 、 858 和 692 cm^{-1} 处产生了吸收峰^[14]。此外，钛酸四丁酯中的 C-O-Ti 的振动在 1072 cm^{-1} 处形成了吸收峰^[15]。说明在煅烧前系统中没有发生化学反应。在 7Ba-3Sr, 700 °C 组中，含碳氧键的官能团吸收峰明显减弱，表明大量碳酸盐在该温度下分解。温度达到 1000 °C 时，碳和氧官能团的峰完全消失^[16]，并在 562 和 433 cm^{-1} 处出现了 Ti-O 键的伸缩振动峰^[14]。表明前驱体凝胶在此温度下完全反应形成纯 BST。由 Fig.S1 (b)7Ba-3Sr 组前体凝胶的 SEM 图像可知， TiO_2 凝胶均匀覆盖在 $BaCO_3$ 和 $SrCO_3$ 的表面，其 3D 模型如 Fig.S1 (c)所示。

(二) BST 凝胶在不同热处理温度下的微观形貌变化和热力学分析

由 Fig.S2 分析物相得，500 °C 时产物仍以 $BaCO_3$ 和 $SrCO_3$ 为主，并出现 $SrTiO_3(100)$ 晶面的微小衍射峰，表明在此温度下 $SrTiO_3$ 开始合成。当温度升高到 600-700 °C 时， $SrTiO_3$ 的衍射峰增强， $BaTiO_3$ 和 BST 的衍射峰开始出现。当温度由 900 °C 升高到 1000 °C 时， $SrTiO_3$ 和 $BaTiO_3$ 进一步固溶，BST(110)的晶面衍射角增加，而在 1100 °C 时不变，表明已经形成了纯 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 。通过对 XRD 图谱和前驱体凝胶的分析可以得出，由于 TiO_2 均匀包覆在碳酸盐的表面，增加了反应的接触面积，降低了反应所需的能量，其比固相法所需的温度低 300-500 °C^[13]。

Fig.S3 为 BST 在不同温度热处理后的 SEM 图像。对比 Fig.S3 (a)中未煅烧的前驱体凝胶和(b)中 600 °C 热处理后的形貌可知，600 °C 时的产物已经形成了 BST 晶核，推测 TiO_2 凝胶和碳酸盐在 600 °C 时开始固溶，并伴有大量含钛有机物的分解。当温度达到 700 °C 如 Fig.S3 (c)所示，由于形成钛酸盐时产生了浓度梯度，晶体沿着浓度下降的方向生长，产物中产生了晶须状结。此外，一些晶须状结构将发生断裂并作为新的形核中心进行生长。Fig.S3 (d)为 800 °C 时的微观形貌，此温度下形成了很多 BST 的初级晶粒，同时部分未断裂的剩余晶须发生固溶。

经测得 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3(110)$ 晶面的晶面间距为 0.284 nm，该测量结果与通过 Fig.S4 (d)的电子衍射图计算得到的晶格参数相同。Fig.S4 (e)为 7Ba-3Sr, 1000 °C 组的 SEM 图像及相应的 EDS 图谱。可以观察到 1000 °C 时形成了大量的 BST 立方体，四种元素(Ti、O、Ba 和 Sr)均匀分布在材料中。

由 Fig.S5 (a)BST 前驱体的 TG-DSC-DTG 曲线可得 133.3 °C 时吸附水的大量挥发产生了一个吸热峰并伴有材料的失重。269.2 °C 时，凝胶再次失重并伴随较大的放热峰，这表明大量含钛有机物在该温度下发生分解。644.0 °C-794.6 °C 时，材料的重量迅速下降，并观察到大量吸热，这是由于 SrCO₃ 和 BaCO₃ 与 TiO₂ 反应生成 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 并释放 CO₂ 造成的^[13]。通过对材料的重量变化计算发现前驱体凝胶在 600-800 °C 时因释放 CO₂ 而实际失重为 14.89 %与理论值的 15.27 %相近。当热处理温度达到 900 °C 以上，BST 的质量没有明显变化，但在 923.4 °C 时伴随有少量吸热，说明 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 在此温度下发生固溶，由于元素的扩散需要扩散激发能，因而该固溶过程为吸热的过程。在 1000 °C 反应后的 BST 质量为凝胶质量的 76 %。

通过热力学计算可知，在 500~1400 K 之间 SrCO₃ 和 BaCO₃ 直接分解生成 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 以及 CO₂ 的 ΔG 为正值，因此该反应无法自发进行。而当温度高于 700 K 时，碳酸盐和 TiO₂ 发生固溶直接形成钛酸盐和 CO₂ 的 ΔG 值为负，可以自发进行。这是因为 TiO₂ 的固溶增加了碳酸盐晶格中缺陷的数量，元素扩散更加便捷，从而提高了反应活性，降低了碳酸钡分解的自由能^[17]。因此，根据 XRD 物相分析、TG-DSC-DTG、以及热力学计算结果共同分析可知，热处理过程中 BST 的形成机理可用以下两个公式表示：

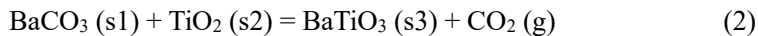
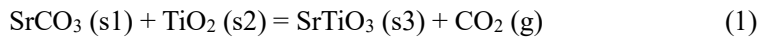


Fig.S5 (c)为 BST 在煅烧过程中的反应机理模型。总体而言，随着温度的升高，晶粒尺寸逐渐增大。温度较低时，前体凝胶(含 Ti)包覆在 BaCO₃ 和 SrCO₃ 上，形成核壳结构。随着温度的升高，BaCO₃/SrCO₃@TiO₂ 前驱体的核壳形成固溶体。700 °C 时，由于碳酸盐和二氧化钛反应形成钛酸盐时形成了元素的浓度梯度，晶体沿浓度下降的方向生长，形成了晶须状结构^[13]。此外，在此温度下部分晶须状结构发生断裂。破碎的晶须作为新的形核中心继续生长成小 BST 核。温度继续升高，BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 形成固溶体，形成纯相 BST。

(三) 1000 °C 下不同 Ba/Sr 比 BST 结构分析

(110)晶面衍射角(2θ)随 Ba 含量的变化如 Fig.S6 (c)所示。当 Ba 含量在 50 %到 80 %之间增加时，BST 的衍射角基本呈线性向低角度偏移。而 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 的晶格常数随着 Ba 含量的增加呈线性增加^[8]。

观察 Fig.S6 (d)-(g)发现所有组分的 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 的形貌均表现为立方颗粒，且颗粒的尺寸分布比较集中。根据 SEM 图中所观察到的全部颗粒，计算出 5Ba-5Sr、6Ba-4Sr、7Ba-3Sr 和 8Ba-2Sr 的粒度分布情况和平均粒径分别为 222 nm、278 nm、250 nm 和 342 nm。总体而言，随着 Ba 含量的增加，BST 的晶体尺寸逐渐增大，然而 7Ba-3Sr 组的粒径变化出现反常，其粒度分布向小尺寸发生偏移，并且其平均粒径也小于 6Ba-4Sr 组。颗粒尺寸的减小将会增大光催化剂的比表面积，进而增加催化剂的活性位点数。

(四) 不同 Ba/Sr 比的 BST 能带结构及光催化活性分析

Fig.S7 (a)-(d)为不同比例 BST 的 UV-Vis 漫反射光谱。每组样品的带隙(E_g)由式(3)计算得到。

$$E_g = 1240/\lambda \quad (\text{eV}) \quad (3)$$

其中 λ 为最大吸收波长。Fig.S7 (e)为不同比例的 BST 的带隙，当 Ba:Sr=7:3 时，带隙达到最低值，为 3.027 eV。Fig.S7 (f)为 7Ba-3Sr，1000°C 的 BST 的价带谱。价带顶是由离 0 点最近斜率最大的切线与 y=0 的交点确定的，为 1.419 eV。而导带底则是由式(4)计算得出的，为 -1.608 eV。

$$\text{CB} = \text{VB} - E_g \quad (4)$$

其中 CB 代表 BST 的导带，VB 代表 BST 的价带，E_g 是 BST 的带隙。

比较 Fig.S8 中每组样品的光致发光光谱峰值可定性地判断材料的电子-空穴复合率。研究发现，样品中 Sr²⁺的掺杂会引起晶格畸变，增强 BST 的内建电场，促进光生载流子的分离，所以随着 Sr 含量的增加，该光谱的峰值逐渐降低。

最后，本工作探究了不同 Ba/Sr 比 BST 的光催化产氢性能，如图 9 (a)-(b)所示。一般来说，随着 Ba 含量的增加，材料的电子-空穴复合率会逐渐升高，而随着 BST 粒径的增加，颗粒表面活性位点的数量会逐渐减少，这两种变化都会导致材料光催化产氢性能的降低。该实验使用氙灯来模拟阳光，其中 7Ba-3Sr 组的电子-空穴复合率相对较低，因此在阳光下的产氢性能优于其他组。

四、结论

(1)热处理的初始阶段, 二氧化钛凝胶和碳酸盐形成固溶体。600~700 °C时开始形成钛酸锶钡。923.4 °C时, SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 固溶形成钛酸锶钡。1000 °C 时, 得到纯钛酸锶钡相。

(2)随着 Ba 含量的增加, BST 的晶格常数线性增加。

(3)当 Ba:Sr = 7:3 时, 带隙取得极小值(3.027 eV), 可吸收波长小于 409.6 nm 的可见光。此时, 水的光解效率最高, 达到 92.05 μmol/g/h。

参考文献

- [1] Aregahegn D.A., Nasser A.I., Zhang Y., et al., A facile strategy for fabricating C@Cu₂O/CuO composite for efficient photochemical hydrogen production with high external quantum efficiency, [J].Appl. Surf. Sci. 2020,534.
- [2] Cui W., An W., Liu L., et al., Novel Cu₂O quantum dots coupled flower-like BiOBr for enhanced visible light photocatalytic activity, [J].J. Hazard. Mater. 2014,280:417-427.
- [3] Wu H., Ling H., Zhang Z., et al, Research Progress of Photocatalytic Activity of Ferroelectric Materials, [J].Acta. Phys. Sin-Ch. Ed. 2017,66(16):277-286.
- [4] Mustapha T., Malika Z., Mohamed K., et al., First-principles effective Hamiltonian calculations of the electrocaloric effect in ferroelectric Ba_xSr_{1-x}TiO₃, [J].Phys. Lett. A. 2020,384(4).
- [5] Teng H.P., Hsu H.W., Lu F.H., Formation of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films on TiN-coated substrates by plasma electrolytic oxidation, [J].Ceram. Int. 2017,43:S584-S590.
- [6] Yuan J.L., Tang Y.H., Yi X.Y., et al., Crystallization, cyanamide defect and ion induction of carbon nitride: Exciton polarization dissociation, charge transfer and surface electron density for enhanced hydrogen evolution, [J].Appl. Catal. B-Environ. 2019,251:206-212.
- [7] Wu T., Pu Y., Gao P., et al., Influence of Sr/Ba ratio on the energy storage properties and dielectric relaxation behaviors of strontium barium titanate ceramics, [J].J. Mater. Sci-Mater. El. 2013,24(10):4105-4112.
- [8] Gasidit P., Hathaikarn M., Morphological and structural properties of barium strontium titanate nanopowders synthesized via a sol-gel method, [J].Ferroelectrics. 2020,554(1):30-37.
- [9] Subarwanti Y., Safitri R.D., Supriyanto A., et al., Variation of Strontium (Sr) in the Ferroelectric Material Barium Strontium Titanate (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) by Co precipitation Method, [J].IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017,176.
- [10] Dong H., Lu G., Jin D., et al., Enhanced tunability of sandwich-like structural barium strontium titanate thin films on stainless steel substrates, [J].J. Mater. Sci. 2016,51(18):8414-8421.
- [11] Gatea H.A., Naji I.S., The effect of Ba/Sr ratio on the Curie temperature for ferroelectric barium strontium titanate ceramics, [J].Jad. 2020,10.
- [12] He Y.Q., Ji M.W., Wang J., et al. Impact of ferroelectricity on photodegradation of charged dye species: significance of polarity match, [J].J. Mater. Chem. C. 2018,6(29):7745-7749.
- [13] Ma Y., Wu Z., Wang H., et al., Synthesis of nanocrystalline strontium titanate by a sol-gel assisted solid phase method and its formation mechanism and photocatalytic activity, [J].CrystEngComm. 2019,21(26):3982-3992.
- [14] Selvarajan S., Malathy P., Suganthi A., et al., Fabrication of mesoporous BaTiO₃/SnO₂ nanorods with highly enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants, [J].J. Ind. Eng. Chem. 2017,53:201-212.
- [15] Tan G., Hu X., Wang S., et al., A process for fabrication of Li₂TiO₃ ceramic pebbles with high mechanical properties via non-hydrolytic sol-gel method, [J].Ceram. Int. 2020,46(17):27686-27694.
- [16] Hemeda O.M., Salem B.I., Mostafa M., Structural and electric properties of strontium barium titanate prepared by tartrate precursor method, [J].Eur. Phys. J. Plus. 2020,135(1).
- [17] Kambale K.R., Kulkarni A.R., Venkataramani N., Grain growth kinetics of barium titanate synthesized using conventional solid state reaction route, [J].Ceram. Int. 2014,40(1):667-673.

[论文用图详见附件](#)