

引用:范保艳,杨爽,赵妍,等. $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{TiO}_3\text{-CuO}$ 异质结压电光催化协同增强可见光催化性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(1): 84-93.

Citation:FAN Baoyan, YANG Shuang, ZHAO Yan, LIU Haibo, GUO Xiaoyu, WANG Zonghua. Study on the piezo-photo-catalytic synergy in $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{TiO}_3\text{-CuO}$ heterojunction for enhanced visible-light catalytic performance[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(1): 84-93.

文章编号 1672-6634(2026)01-0084-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025090001

$\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{TiO}_3\text{-CuO}$ 异质结压电光催化协同增强可见光催化性能研究

范保艳^{1,2}, 杨爽², 赵妍², 刘海波², 郭孝宇², 王宗花¹

(1. 青岛大学 化学化工学院, 山东 青岛 266071; 2. 重庆科技大学 材料与新能源学院, 重庆 401331)

摘要 针对传统压电材料压电催化活性低和对可见光不响应的问题,通过构建压电材料 $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{TiO}_3$ (BST)与窄带隙半导体(CuO)的 III 型异质结构,利用 BST 在机械应力下产生动态内建电场有效驱动光生载流子的定向分离;同时窄带隙半导体将压电材料的光吸收范围拓宽至可见光区,实现压电效应与光催化作用的协同。采用水热法结合湿化学法合成 BST-CuO 复合材料。通过相结构及微观形貌表征,发现随着 CuO 负载量的增加,CuO 纳米片团聚在 BST 表面。在超声-可见光协同作用下,组分 BST-CuO2 复合材料光催化性能最优,在 150 min 内对罗丹明 B(RhB)的降解率为 59%,较纯 BST 提升了 1.6 倍,较避光超声和光照搅拌条件下分别提升 3.3 和 2.7 倍。基于活性物种、光电流及电化学阻抗等测试结果,发现窄带隙 CuO 能够显著拓宽复合材料光吸收范围(200~800 nm),超声诱导 BST 压电动态内建电场持续促进光生载流子分离,实现复合材料光催化性能提升,本研究为压电-光催化协同机制的研究提供了新思路。

关键词 压电光催化;异质结构;载流子分离;能带工程

中图分类号 O643.36;O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on the piezo-photocatalytic synergy in $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{TiO}_3\text{-CuO}$ heterojunction for enhanced visible-light catalytic performance

FAN Baoyan^{1,2}, YANG Shuang², ZHAO Yan², LIU Haibo²,
GUO Xiaoyu², WANG Zonghua¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. College of Materials and New Energy, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract To address the issues of low piezoelectric catalytic activity and visible light nonresponse of traditional piezoelectric materials, a type III heterostructure was constructed between the piezoelectric $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{TiO}_3$ (BST) and the narrow-bandgap semiconductor CuO. This structure utilizes the dynamic

收稿日期:2025-09-02

基金项目:国家自然科学基金项目(52202129);浙江省博士后科研项目择优资助(ZJ2023110);重庆科技大学硕士研究生创新计划项目(YKJCX2421608)资助

通信作者:范保艳,女,汉族,博士,教授,研究方向:功能复合材料,E-mail:baoyanfan@cqust.edu.cn;王宗花,女,汉族,博士,教授,博士生导师,泰山学者特聘专家,研究方向:纳米复合材料,E-mail:wangzonghua@qdu.edu.cn.

built-in electric fields generated by BST under mechanical stress to effectively drive separation of photo-generated charge carriers. Meanwhile, the CuO with narrow-bandgap broaden the photoabsorption range of the piezoelectric material into the visible spectrum, thereby achieving synergistic effects between the piezoelectric response and photocatalytic activity. The BST-CuO photocatalysts were fabricated using a combination of hydrothermal and wet chemical methods. Phase structure and microstructure characterization reveal that CuO nanosheets agglomerated on the BST surface with the increase of CuO loading. Under the synergistic action of ultrasound and visible light, the BST-CuO₂ heterojunction achieves 59% rhodamine B degradation in 150 min, which was 1.6 times higher than that of pure BST. Notably, this efficiency was 3.3 times and 2.7 times higher than the degradation rates obtained under ultrasonication in the dark and stirring with light irradiation, respectively. Based on the comprehensive analysis of the active species, photocurrent spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy, the incorporation of CuO with a relatively narrow bandgap extends the optical absorption edge to the full-spectrum solar spectrum (200~800 nm). The ultrasound-activated dynamic built-in electric field induced by BST sustainably drives photo-induced charge carrier separation, thereby achieving optimized photocatalytic performance in BST-CuO. This study provides a novel approach for understanding the synergy mechanism of piezoelectricity and photocatalysis.

Keywords piezo-photocatalysis; heterostructure; charge carrier separation; band engineering

0 引言

新兴的压电催化技术可以将环境中收集机械能(如声波、振动或磁场)转化为化学能/电能,并通过驱动/助力化学反应,在水污染处理、水分解制氢等环境能源领域具有巨大应用潜力^[1-2]。然而,利用压电效应将机械能转化为电能的效率低,仍然是目前压电材料在催化领域应用面临的挑战之一^[3]。近年来,将压电效应与光催化技术相结合的策略受到广泛关注,即利用压电材料在机械应力下产生的内建电场可定向驱动光生电子-空穴的分离,从而显著提升催化性能^[4-5]。然而,如何设计兼具高效压电响应及光吸收特性的复合催化材料,并深入研究压电-光协同作用机制是该领域研究的重点。

对具有非中心对称结构的压电材料(如 BaTiO₃、ZnO、BiFeO₃ 和过渡金属二卤化物等)施加力场,材料内部正负电荷发生相对位移诱发极化进而产生压电电势,因极化导致材料表面产生正负电荷可直接用于催化称为压电催化^[6-9]。具有高压电系数($d_{33}=190$ pC/N)的 BaTiO₃,其压电催化活性较低,主要受限于载流子复合率高及居里温度远离室温^[10]。此外,其宽禁带(3.14 eV)使其在紫外光区仅表现出微弱的光生载流子分离效率,且对可见光波段基本无响应,导致其压电催化及光催化活性较差^[11]。为了提高该类压电材料的催化活性,可以通过构建异质结^[12]、原子掺杂^[13]、缺陷工程^[14]及复合材料设计^[15-16]等,改善光吸收性能,同时提升载流子分离效率。通过将压电材料与窄带系半导体进行复合,既能将压电材料因极化产生的电势能作为促进载流子定向分离的驱动力,促使更多的载流子与目标反应物发生氧化还原反应,又能利用窄带系半导体对可见光的响应特性,扩展材料的可见光吸收范围。

氧化铜(CuO)因其窄带隙(1.7 eV)、对可见光响应、电导率高及稳定性优异等优点而被广泛研究,然而其存在光生载流子易复合及自身易发生光腐蚀等缺点^[17]。已有研究报道 CuO/ZnO^[7,18]、BaTiO₃/CuO^[19]和 CuO/PbTiO₃^[20]等复合材料可以用于有机污染物光催化降解、空气净化等领域。Dien 等人^[18]在 CuO 纳米片上负载 ZnO 纳米粒子形成 p-n 异质结,在界面处产生内建电场,促使光生电子(e⁻)向 ZnO 的导带迁移,同时空穴(h⁺)富集于 CuO 的价带,从而降低了载流子复合率。Liu 等人^[7]制备了 ZnO/CuO 纳米复合材料,利用 ZnO 的压电效应(搅拌)产生压电场,促进 CuO 中光生载流子分离,在 120 min 时对四环素的降解效率达到 98%。Yu 等人^[19]采用水热法与湿浸渍法制备了 BaTiO₃/CuO 异质结,发现在超声振动与紫外光协同激发下对甲基橙(MO)的降解速率常数达到单一光催化的 6.1 倍和单一压电催化的 7 倍。Reddy 等^[20]通过浸渍法成功构建了新型 CuO/PbTiO₃ p-n 异质结光催化剂,其产生的内建电场促进了光生电子-空穴对的定向迁移,有效抑制了光生电荷的复合,同时拓宽了光响应范围,提升了光催化活性。尽管以上证实

了压电化对光催化性能的促进作用,但仍然存在一些问题,如 PbTiO_3 有毒不利于绿色光催化技术的发展, $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ 体系需要紫外光激发,未拓展至可见光等。

尽管 BaTiO_3 在压电材料中展现出优异的压电性能,但其居里温度($T_c = 120\text{ }^\circ\text{C}$)显著高于室温,导致晶格畸变结构在常温难以触发动态极化,显著降低了压电催化性能^[21-22]。Zhao 等人^[23]通过 Sn^{2+} 离子替换晶格中的 Ti^{4+} 位点,成功将 $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ 的 T_c 调控至 $40\text{ }^\circ\text{C}$,其压电催化降解罗丹明 B(RhB)及催化产氢效率得到显著提高。在前期研究中^[24]采用 Sr^{2+} 替代 Ba^{2+} 得到了 $(\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{TiO}_3)$,其 T_c 降低至 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 。基于此,本文采用 $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{TiO}_3$ (BST)为基体材料,将其与窄带隙半导体 CuO 复合,得到压电光催化复合材料 BST-CuO。不仅利用了两界面处因 BST 独有的自发极化特性,产生内建电场驱动光生电子-空穴的有效分离,而且通过引入窄带隙半导体 CuO 拓宽光吸收范围,增强了对可见光的吸收能力,最终利用压电与光催化协同作用实现了光催化性能的增强。

1 实验部分

1.1 实验部分

1.1.1 BST 纳米线的制备。采用两步水热法制备 BST 纳米线。首先合成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (NTO)纳米线模板:将锐钛矿型 TiO_2 粉末超声分散在 25 mL NaOH (10 mol/L)溶液中,将反应釜置于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 48 h 一步水热合成 NTO 模板,后经冷却、清洗、离心和干燥等步骤获得 NTO 纳米线备用。其次合成 BST 纳米线:将 NTO 纳米线超声分散至 30 mL 去离子水中,随后按照化学计量比加入 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 后,转移至 50 mL 反应釜中进行水热合成($80\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h)。待冷却后,用去离子水洗至中性,离心后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 制得 BST 纳米线。

1.1.2 BST-CuO 复合光催化材料的制备。采用共沉淀法制备 BST-CuO 复合光催化材料,首先将 BST 超声分散至 150 mL 去离子水中,按不同 $m(\text{BST}) : m(\text{CuO})$ ($1 : 1$, $1 : 2$, $1 : 3$),称取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解至上述混合溶液中,通过加入过量的 NaOH 得到的沉淀,经洗涤、烘干、研磨和煅烧($200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$)得到 BST-CuO 复合材料。将不同 $m(\text{BST}) : m(\text{CuO})$ ($1 : 1$, $1 : 2$ 和 $1 : 3$)对应的样品依次命名为 BST-CuO1、BST-CuO2、BST-CuO3。另外,采用相同的工艺条件,在不添加 BST 纳米线的情况下制备纯 CuO 用作对比实验。

1.2 材料微结构及光催化性能表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab-9, Japan)和扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F, Japan)表征样品的相结构和微观形貌。采用气体吸附分析仪(Aytorb-IQ-MP, USA)表征样品的比表面积(Brunauer-Emmett-Teller: BET)和孔结构。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, U-3900, Japan)测得样品的漫反射光谱(DRS),计算其能带间隙。采用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB Xi+, USA)分析样品的表面元素组成和化学环境。采用电化学工作站(Autolab, Switzerland)分析材料的电化学阻抗谱(EIS)。

以 RhB(10 mg/L)为目标污染物,研究 BST-CuO 复合光催化材料的催化降解活性。光催化性能测试在避光超声、光照搅拌以及光照超声三种条件下进行。光照超声条件下的催化反应过程为:首先将样品分散于 RhB 溶液中,混合溶液在黑暗中搅拌 30 min 以达到吸附平衡,搅拌速率为 200 r/min 。取 2 mL 混合溶液标记为 0 min ,然后将混合溶液置于超声波清洗器(LC-DMS-H, 50 Hz , China)中,置于模拟太阳光源(7-IV100S, China, 300 W)下进行催化实验,每 30 min 取溶液一次。将溶液离心后,通过 UV-Vis 分光光度计(UV-Vis, T10, China)测量上清液的吸光度。

为进一步确定降解 RhB 的主要活性物种,通过在目标溶液中加入捕获剂,分析不同捕获剂对光催化活性的影响,判断光催化反应中产生的活性物种。本实验选用异丙醇(IPA, 1 mmol/L)、对苯醌(BQ, 1 mmol/L)和草酸铵(AO, 1 mmol/L)分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 的清除剂。

2 结果与讨论

2.1 BST-CuO 光催化复合材料合成、结构与形貌

采用两步水热和共沉淀法制备 BST-CuO 复合光催化材料,其制备工艺流程如图 1 所示。首先以锐钛

矿型 TiO₂ 粉末为钛源一步水热法合成 NTO 纳米线模板,随后将 NTO 纳米线超声分散在去离子水中,通过添加钡源 Ba(OH)₂·8H₂O 和锶源 Sr(OH)₂·8H₂O 经二次水热反应制得 BST 纳米线。在 BST 纳米线的分散液中添加不同质量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O,随后引入 NaOH 得到 BST-Cu(OH)₂ 的中间产物,经高温退火获得 BST-CuO 样品。

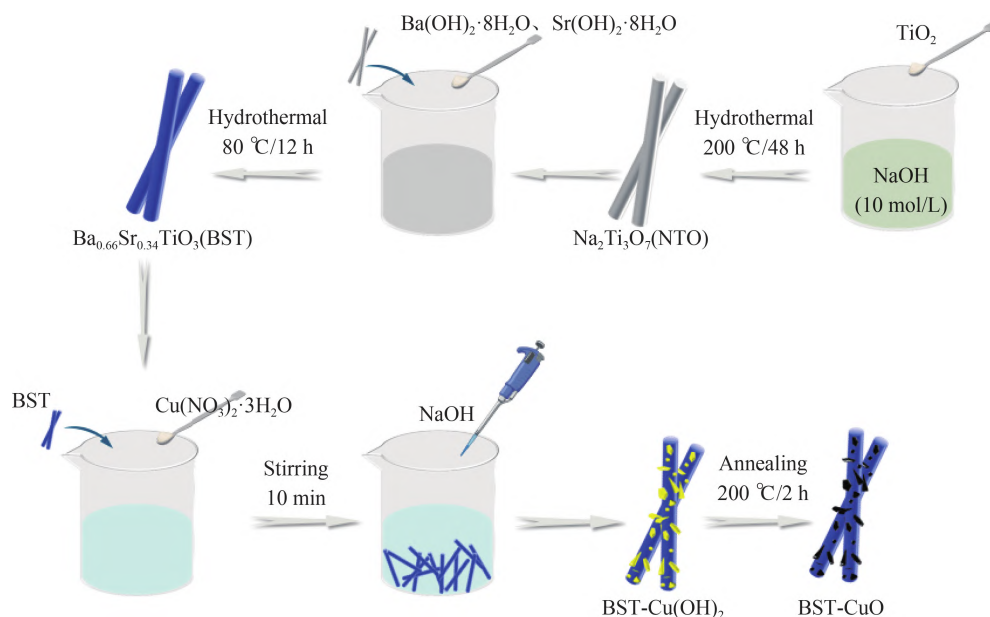
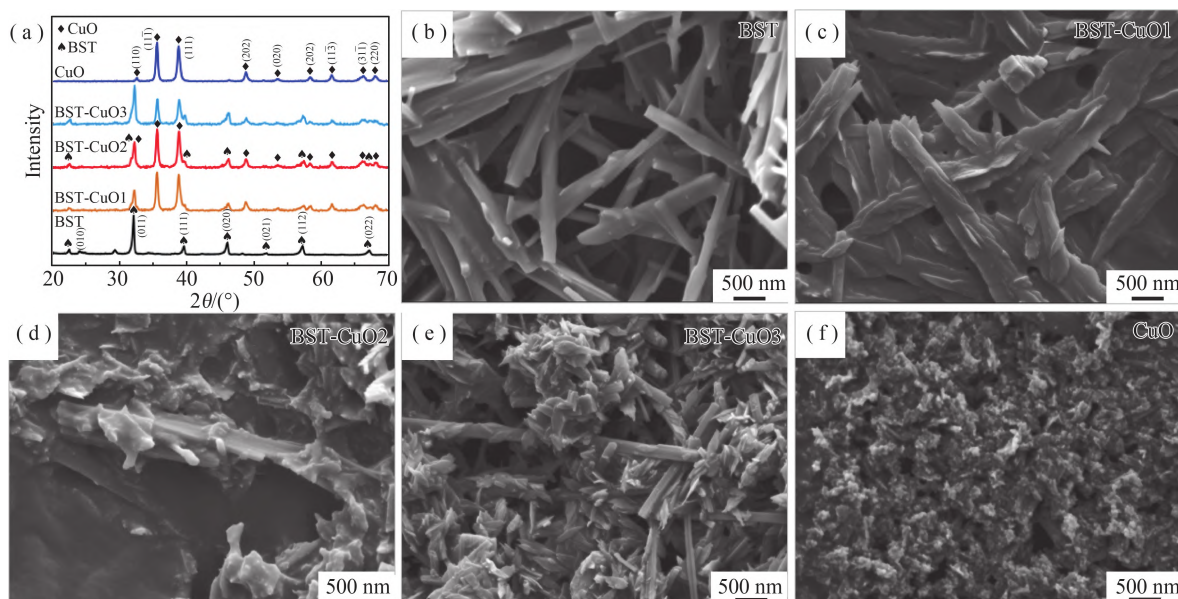


图 1 BST-CuO 复合材料制备流程图

Fig. 1 The preparation process of BST-CuO composites

为确定 BST-CuO 复合材料的微结构和形貌,利用 XRD、SEM、TEM、XPS 及 N₂ 吸附-脱附试验等表征手段对样品的微结构、表面形貌及比表面积(BET)进行了表征。图 2(a)为 BST-CuO 复合材料及其纯相的 XRD 图谱,从图中可以看出,BST-CuO 复合材料包含 BST 与 CuO 的特征峰,分别对应于四方相 BST(JCPDS 05-4150)及斜方晶系 CuO(JCPDS 48-1548)的特征峰,相应的 2θ 未发生明显偏移,也未检测到第二相杂峰,表明 BST-CuO 复合材料、纯相 CuO 和 BST 被成功合成,两者的复合并未改变物相结构,表明成功构建了两者的异质结构。

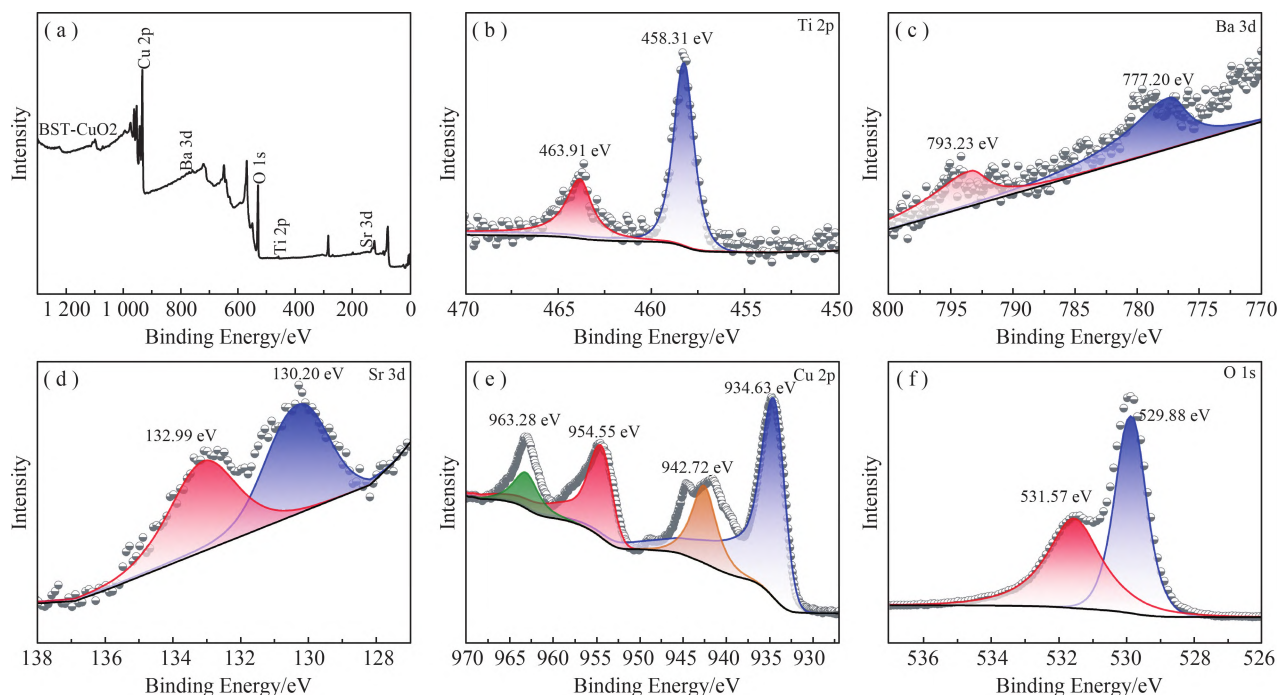


注:样品的(a) XRD 图谱和(b~f) SEM 图像。

图 2 BST、CuO 和 BST-CuO 复合材料的 XRD 图谱及 SEM 图像

Fig. 2 XRD patterns and SEM images of the BST, CuO and BST-CuO composites

图 2(b~f) 为 BST-CuO 复合材料及纯相 CuO 和 BST 的 SEM 图像。如图 2(b) 所示, BST 呈现纳米线状, 长度为 200~500 nm, 存在自发极化^[25]。图 2(c~e) 为 BST-CuO 复合光催材料的形貌图, 可以清晰地观察到 CuO 纳米片负载在 BST 纳米线上。当 CuO 负载量较少时[图 2(c)], CuO 均匀地分散在 BST 纳米线上; 随着其负载量的增加, CuO 逐渐开始在 BST 纳米线上发生团聚, 当 CuO 与 BST 质量比为 3:1 时[图 2(e)], CuO 开始大量团聚。图 2(f) 中所示的纯 CuO 呈现不规则的纳米片状形貌, 这与其高的比表面积和优异的吸附性能相一致。此外, BST 纳米线上负载 CuO 含量及其分布直接影响比表面积的大小和光催化活性位点的数量, 进而影响复合材料的光催化性能。



注: 样品的 (a) 全谱; (b) Ti 2p; (c) Ba 3d; (d) Sr 3d; (e) Cu 2p; (f) O 1s。

图 3 BST-CuO₂ 复合材料的 XPS 光谱

Fig. 3 XPS spectra of BST-CuO₂ composite

为进一步确定 BST-CuO 复合材料的表面组成和化学态, 选用 BST-CuO₂ 进行了 XPS 光谱分析, 如图 3 所示。图 3(a) 所示的 XPS 总谱表明复合材料由 Ti、Ba、Sr、Cu 与 O 元素构成。通过对 Ti 2p 的 XPS 典型峰拟合曲线, 图 3(b) 中位于 458.31 与 463.91 eV 的结合能分别对应于 Ti 2p_{1/2} 与 Ti 2p_{3/2} 轨道; 图 3(c) 中结合能位于 793.23 与 777.20 eV 的特征峰分别对应于 Ba 3d_{3/2} 和 Ba 3d_{5/2} 轨道; 图 3(d) 中结合能位于 132.99 与 130.20 eV 的特征峰分别对应于 Sr 3d_{3/2} 和 Sr 3d_{5/2} 轨道; 图 3(e) 中结合能位于 954.55 与 934.63 eV 的特征峰分别对应于 Cu 2p_{1/2} 与 Cu 2p_{3/2} 轨道, 且在 963.28 与 942.72 eV 处还出现两个卫星震荡峰, 表明 Cu 元素以 Cu²⁺ 氧化态形式存在于化合物中; 图 3(f) 中结合能位于 531.57 和 529.88 eV 的特征峰分别对应 BST 和 CuO 中的 O。XPS 与 XRD 的结果分析表明成功制备了 BST-CuO 复合材料^[26]。

光催化材料的表面形貌直接影响着吸附性能。图 4 为 BST-CuO 复合材料及纯相的 N₂ 吸附-脱附等温曲线, 所有材料均表现出 IV 型等温线且具有 H3 型滞后环, 表明复合材料均具有介孔结构。表 1 列出了 BST-CuO 复合材料及纯相的比表面积、孔容以及孔径数据。结果表明, 纯 BST 具有最小的比表面积

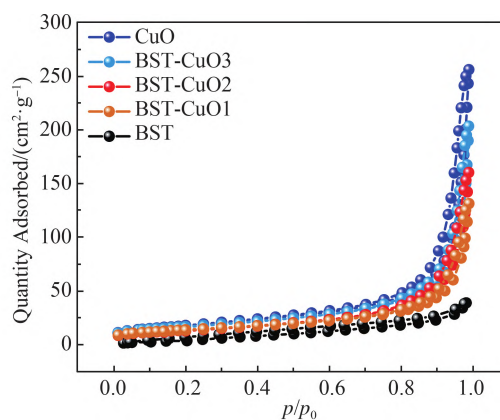


图 4 BST、CuO 和 BST-CuO 复合材料的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

Fig. 4 N₂ adsorption desorption isotherms of BST, CuO and BST-CuO composites

(14.587 m² · g⁻¹),而复合材料的比表面积因 CuO 引入而增大,纯 CuO 具有最大的比表面积(63.380 3 m² · g⁻¹)。

表 1 BST、CuO 和 BST-CuO 复合材料的比表面积、孔容及孔径

Tab. 1 Specific surface areas, pore volumes, and pore sizes of BST, CuO and BST-CuO composites

样品	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	孔容/(cm ³ · g ⁻¹)	孔径/nm
BST	14.587 0	0.047 140	11.990 4
BST-CuO1	49.772 3	0.200 063	18.499 4
BST-CuO2	48.716 2	0.249 288	19.819 3
BST-CuO3	60.013 1	0.313 344	21.695 9
CuO	63.380 3	0.397 565	23.071 1

2.2 CuO 含量对复合材料光学性能的影响

复合材料的光吸收性能对其催化降解效率有着重要影响,图 5 为 BST-CuO 复合材料及其纯相的 UV-Vis DRS 光谱。由图 5(a)可知,纯 BST 在可见光区域(390~780 nm)几乎无响应,只对 λ<400 nm 范围的光有吸收,而纯 CuO 对 200~800 nm 的光吸收较好。复合材料均表现出与 CuO 相似的光吸收性能,且光吸收性能随 CuO 负载量的增加而逐渐增强,表明 CuO 颗粒负载在 BST 表面能够拓宽其光吸收范围。基于 UV-Vis DRS 光谱,根据公式(1)计算光催化材料的带隙(E_g)

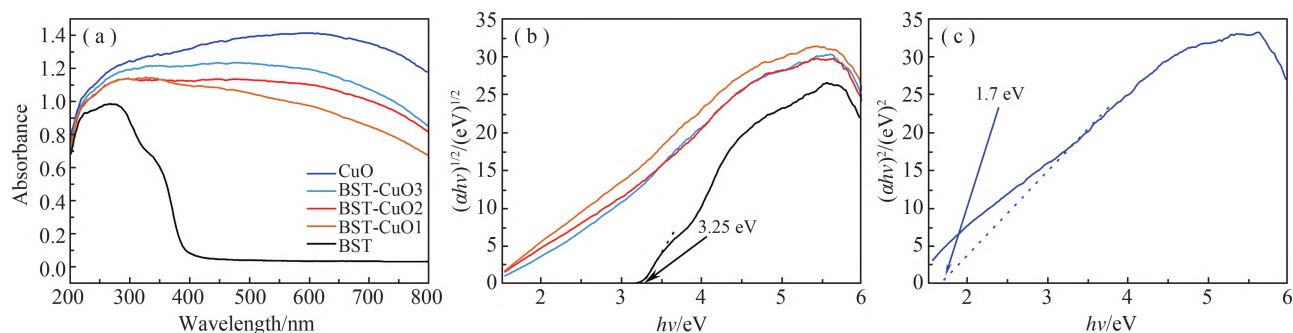
$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中,α、h、ν 和 A 分别为吸收常数、普朗克常数、入射光的频率和比例常数;直接半导体和间接半导体 n 分别取 1/2 和 2,CuO 在计算带隙时 n 取 1/2^[27-28]。经计算[图 5(b, c)],纯 BST 和纯 CuO 的 E_g 分别为 3.25 和 1.70 eV。价带电势(E_{VB})和导带电势(E_{CB})可根据以下公式计算

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g, \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g, \quad (3)$$

其中,X 为半导体的绝对电负性,E_{VB} 和 E_{CB} 分别为半导体的 VB 和 CB 电势,E_e 是氢自由电子尺度上的能量(4.5 eV)。经计算,BST 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别是 0.01 和 -3.19 eV,CuO 的分别是 2.16 和 0.46 eV。



注:(a) UV-Vis DRS 光谱图;(b) BST 和 BST-CuO 以及(c) CuO 的(αhν)^{1/n}-hν 曲线。

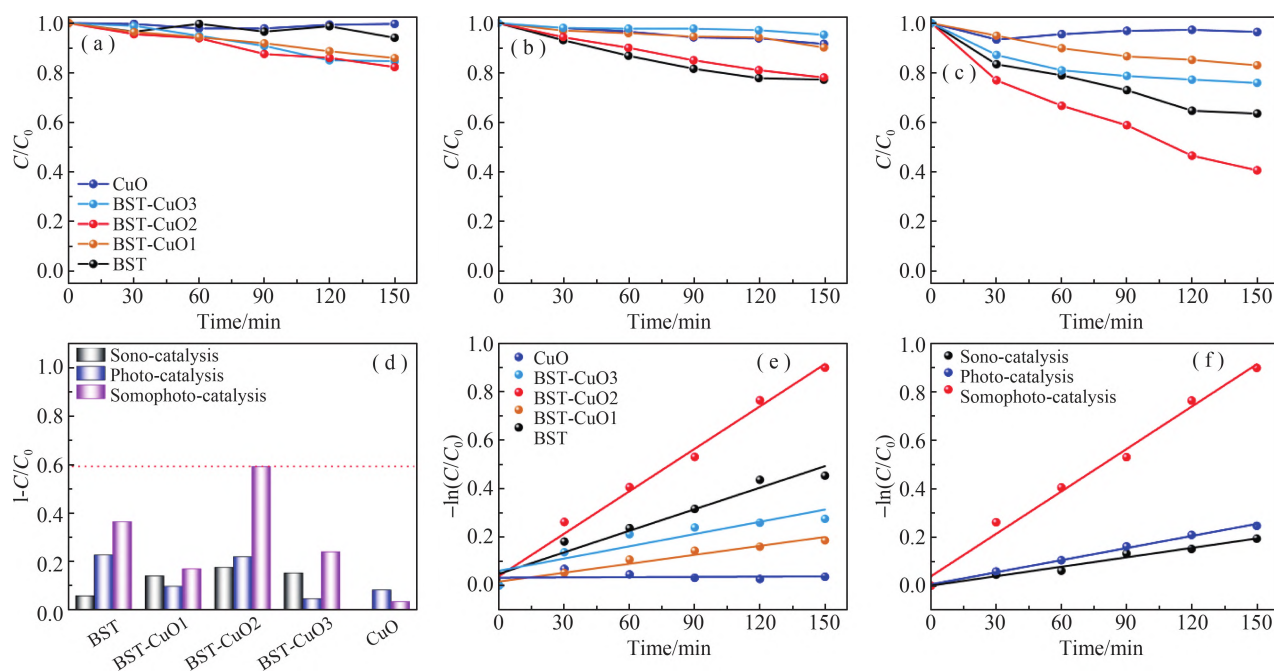
图 5 BST、CuO 和 BST-CuO 复合材料的 UV-Vis-DRS 光谱图和(αhν)^{1/n} 曲线

Fig. 5 UV-Vis-DRS spectra and (αhν)^{1/n} plots of BST, CuO and BST-CuO composites

2.3 CuO 含量及外场对复合材料光催化性能的影响

以 15 mg/L、30 mL RhB 作为目标降解污染物,在避光超声、光照搅拌以及光照超声三种条件下,测试了 BST-CuO 复合材料的光催化性能。如图 6(a)所示,在避光超声下,纯 BST 对 RhB 的降解效率仅为 6%,这源于 BST 自发极化产生的压电催化,而纯 CuO 因不具有压电特性难以产生光生载流子,对 RhB 降解效率为零。BST-CuO 复合材料中随着 CuO 含量的增加,降解效率先增大后减小。BST-CuO2 最优(18%),此时复合材料在黑暗超声环境中对 RhB 的降解率略大于 BST,这可能与电催化过程有关,即具有压电性能的 BST 在超声波作用下可周期性吸收/释放溶液中的自由电子,而 CuO 作为电催化电极在其表面发生电催化过程进而降解 RhB^[29]。如图 6(b)所示,在光照搅拌条件下,CuO 的降解效率从 0%提升至 8%,BST 的降解效率由 6%增加至 23%,这源于模拟太阳光源中紫外光激发所产生的光生载流子的贡献。此外,相比于超

声,搅拌施加的外力较弱,无法充分诱导 BST 产生动态内建电场,因此 BST-CuO₂ 复合材料最高降解效率仅略微增加至 22%。如图 6(c)所示,在光照超声作用下,BST 的降解效率提升至 37%,源于光生载流子及压电催化的协同效应,而纯 CuO 变化较小,表明超声对激发 CuO 光生载流子效果不明显。通过对比不同条件下的污染物降解效率[图 6(d)],发现复合材料中随着 CuO 含量增加,降解效率先增大后减小,且 BST-CuO₂ 的降解效率较优(59%),相较于纯 BST 提升了 1.6 倍,相较于避光超声和光照搅拌条件下分别提升 3.3 和 2.7 倍。通过准一级动力学拟合图谱图 6(e~f)发现,复合材料 BST-CuO₂ 在光催化及压电催化协同作用时其降解速率常数(k)可达 0.005 8,光催化降解性能最优。



注:(a) 避光超声;(b) 光照搅拌;(c) 超声光照;(d) 不同 CuO 含量 150 min 的降解效率;(e) 超声/光照条件下的准一级动力学拟合图谱;(f) BST-CuO₂ 复合材料不同降解条件下的准一级动力学拟合图谱。

图 6 BST、CuO 和 BST-CuO 复合材料在不同条件下降解效率图和动力学拟合图谱

Fig. 6 Graphs of degradation efficiency and kinetic fitting curves of BST, CuO and BST-CuO composites under different conditions

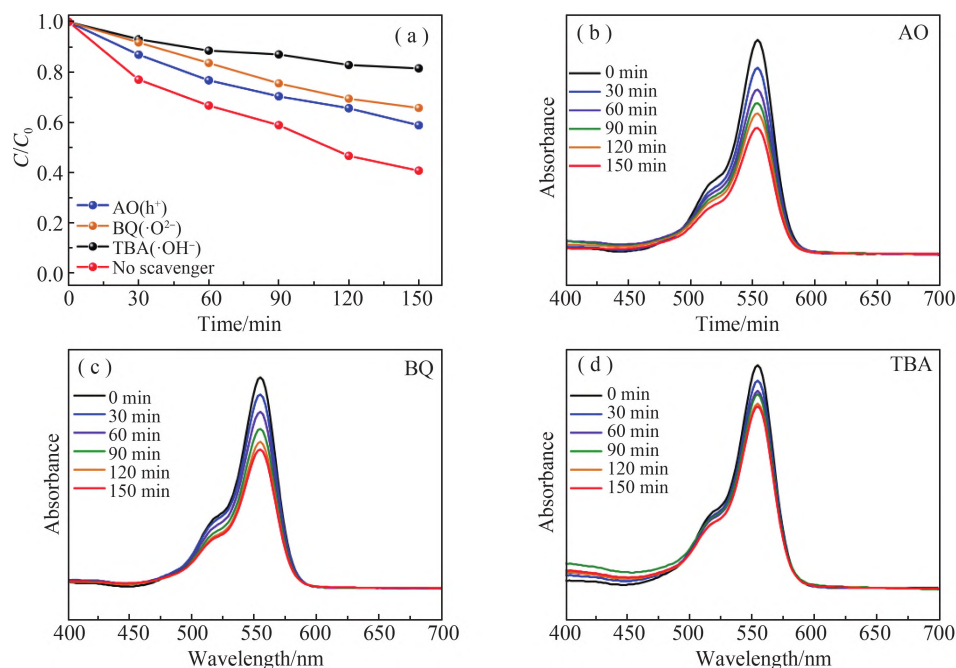
2.4 BST-CuO 复合材料的光催化机理分析

为进一步探究复合材料的光催化机理,以 BST-CuO₂ 为光催化材料,在反应体系中加入不同自由基捕获剂,分析超声光照下光催化反应的主要活性物质,测试结果如图 7 所示。发现添加 AO 和 BQ 后,催化降解效率分别下降至 41%与 34%,表明 h^+ 与 $\cdot O_2^-$ 参与了光催化反应。而加入 IPA 后,光催化效率迅速下降至 19%,表明 $\cdot OH$ 是复合材料 BST-CuO₂ 催化降解过程中的主要活性物质。

本文以铂片作为对电极、AgCl 为参比电极搭建三电极体系测量复合材料的光电流强度及电化学阻抗谱,进而研究其界面电荷迁移能力。图 8(a)为 BST-CuO 复合材料及纯相的光电流图谱,发现宽禁带使 BST 对可见光不响应,其在外加 0.2 V 偏压下光电流最小($0.0066 \mu A \cdot cm^{-2}$),而窄带隙 CuO 对可见光响应,表现出最大的光电流($1.379 \mu A \cdot cm^{-2}$)。复合材料中随着 CuO 含量的增加光电流密度先增加后降低,BST-CuO₂ 最大光电流密度为 $0.334 \mu A \cdot cm^{-2}$ 。图 8(b)为黑暗环境中的电化学阻抗图谱,相较于纯相 BST 和 CuO,BST-CuO 复合材料具有相对较小的奈奎斯特曲线半径,其电化学阻抗较低,有利于界面电子转移,提升光催化降解效率。其中 BST-CuO₂ 的电化学阻抗最小表明其电荷迁移能力最好,更好的解释了其光催化性能较为优异的原因。

为了更好地解释 BST-CuO 复合材料的光催化反应机理,图 9(a)给出了 CuO 和 BST 的能带结构图。发现 CuO 的 E_{CB} (0.46 eV)高于 $O_2/\cdot O_2^-$ 标准氧化还原电势(-0.33 eV),表明导带上的电子不能将 O_2 还原为 $\cdot O_2^-$;而价带电位比 $OH^-/\cdot OH$ 标准氧化还原电势(1.99 eV)高,CuO 价带中的 h^+ 能够将吸附的 OH 转化为 $\cdot OH$,进一步证明了 $\cdot OH$ 是 BST-CuO 复合材料光催化过程中的主要活性物质,其能带结构

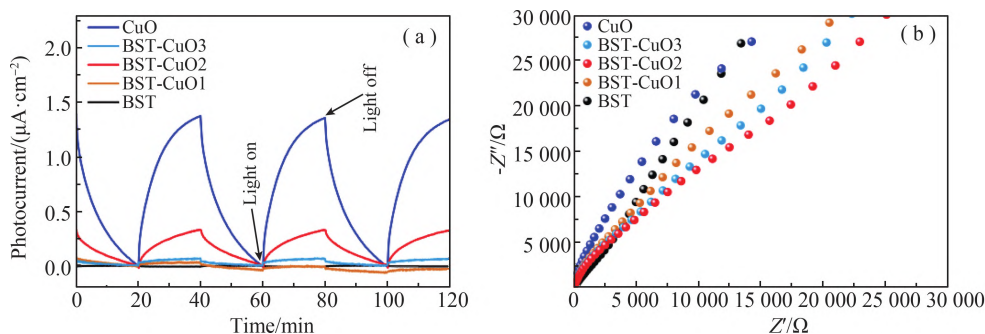
与自由基捕获实验结果相一致。由于导带电位 CuO 低于 BST,两者复合形成的 III 型异质结不能促使电子-空穴迁移和分离,对提升复合材料光催化降解效率无效。此外,BET 测试结果表明光催化效率的提升受比表面积影响较小,进一步证明了 BST-CuO 复合材料光催化效率的提升源于超声驱动 BST 构建的动态内建电场对光生载流子的分离作用。BST-CuO 复合材料的压电光催化机理如图 9(b)所示,宽带隙 BST 对可见光不响应,但是其特有的自发极化特性在材料表面产生束缚电荷并形成内建电场;窄带隙 CuO 对可见光响应,但其存在光生电子-空穴对复合率高的问题。通过在 BST 表面引入可见光响应的 CuO,其光生电子和空穴分别吸附在 BST 的正负电荷表面,从而促进了电子和空穴的有效分离。随着光生电子和空穴不断向 BST 表面聚集,所形成的静态电场会被光生电荷完全屏蔽,限制了其对光催化效率的进一步提升。通过施加周期性外场打破电荷屏蔽将会持续促进光生电子-空穴对的分离。本文通过超声波形成周期性力场实时打破电荷屏蔽,当在 BST 上持续施加周期性的循环力场,其自发极化强度发生动态变化,被束缚电荷吸引在表面的光生电子和空穴周期性地聚集或释放,从而持续不断地为光生载流子分离提供驱动力,提升了 BST-CuO 复合材料的光催化效率。



注:(a) 不同捕获剂对 RhB 的降解效率的影响和(b~d) UV-Vis DRS 图谱。

图 7 不同捕获剂条件下 BST-CuO₂ 对 RhB 降解性能的影响及相应的 UV-Vis DRS 光谱

Fig. 7 The effects of different scavengers on the RhB degradation efficiency of BST-CuO₂ and the corresponding UV-Vis spectra under ultrasound irradiation conditions



注:(a) 光电流强度;(b) 电化学阻抗谱。

图 8 BST、CuO 和 BST-CuO 复合材料的光电流和电化学阻抗谱

Fig. 8 Photocurrent and electrochemical impedance of BST, CuO and BST-CuO composites

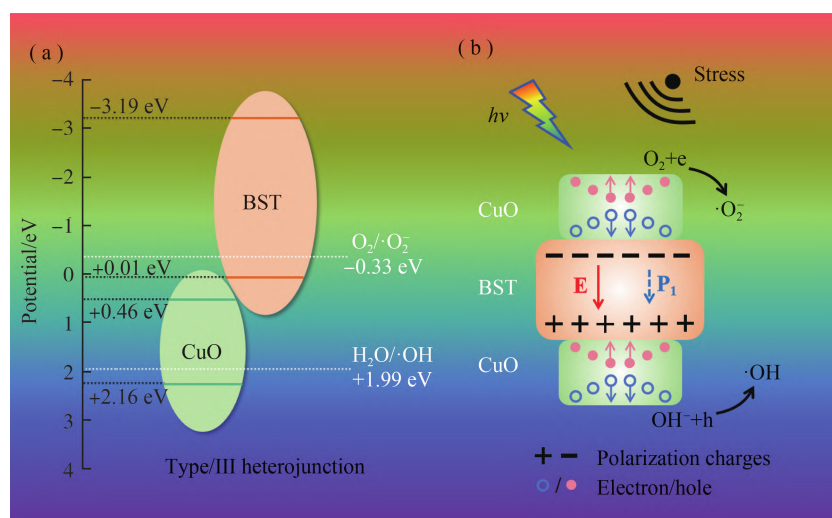


图9 超声光照条件下 BST-CuO 复合材料降解 RhB 机理示意图

Fig. 9 Possible mechanism for the photodegradation of RhB with BST-CuO composites under ultrasound irradiation conditions

3 结论

本文采用水热法结合湿化学法合成了 BST-CuO 复合光催化材料。通过对相结构和微观形貌表征,发现 CuO 纳米片负载在 BST 表面。通过光催化性能表征, BST-CuO₂ 复合材料光催化性能最优, 超声光照同时作用下, 在 150 min 内对 RhB 的降解率为 59%, 较纯 BST 提升了 1.6 倍, 较避光超声和光照搅拌条件下分别提升 3.3 和 2.7 倍。基于活性物种、光电流及电化学阻抗等测试结果, 通过能带结构分析, 发现窄带隙 CuO 能够显著拓宽复合材料的光吸收范围, 超声诱导压电 BST 产生的动态内建电场可持续促进光生载流子分离, 从而提升复合材料的光催化性能。

参 考 文 献

- [1] PAN L, SUN S C, CHEN Y, et al. Advances in piezo-phototronic effect enhanced photocatalysis and photoelectrocatalysis[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(15): 2000214.
- [2] 周安航, 蔡廷涛, 许玉鑫, 等. 轻稀土 Pr 基立方 Laves 相超磁致伸缩材料的超高压合成及其磁弹性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2023, 36(3): 90-95.
- [3] WU J, QIN N, BAO D H. Effective enhancement of piezocatalytic activity of BaTiO₃ nanowires under ultrasonic vibration[J]. Nano Energy, 2018, 45: 44-51.
- [4] ZHENG H J, WANG Y L, LIU J S, et al. Recent advancements in the use of novel piezoelectric materials for piezocatalytic and piezo-photocatalytic applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 341: 123335.
- [5] JING L Q, XU Y G, XIE M, et al. Piezo-photocatalysts in the field of energy and environment: designs, applications, and prospects[J]. Nano Energy, 2023, 112: 108508.
- [6] WU J, XU Q, LIN E Z, et al. Insights into the role of ferroelectric polarization in piezocatalysis of nanocrystalline BaTiO₃[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(21): 17842-17849.
- [7] ZHU L Y, LI H, LIU Z R, et al. Synthesis of the 0D/3D CuO/ZnO heterojunction with enhanced photocatalytic activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(17): 9531-9539.
- [8] GU S L, ZHOU X X, ZHENG F G, et al. Improved photocathodic performance in Pt catalyzed ferroelectric BiFeO₃ films sandwiched by a porous carbon layer[J]. Chemical Communications, 2017, 53(52): 7052-7055.
- [9] JIA S F, SU Y P, ZHANG B P, et al. Few-layer MoS₂ nanosheet-coated KNbO₃ nanowire heterostructures: piezo-photocatalytic effect enhanced hydrogen production and organic pollutant degradation[J]. Nanoscale, 2019, 11(16): 7690-7700.
- [10] TINA G A, PUNETHA P, DAS ADHIKARY G, et al. Simultaneous increase in piezoelectric response and Curie point in BaTiO₃ based Pb-free piezoceramic[J]. Scripta Materialia, 2024, 243: 115994.
- [11] ZHONG S Q, WANG P, CHEN Y, et al. A facile method for access to high efficient piezo-photocatalytic synergy of Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO₃ through tuning grain size, Curie temperature and energy band gap[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 967: 171710.
- [12] 王惠, 王颖, 王玉怡, 等. 双光电极光催化燃料电池降解亚甲基蓝及同步产电[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2025, 39(6): 852-860.

- [13] SHENOY U S, BANTAWAL H, BHAT D K. Band engineering of SrTiO₃: effect of synthetic technique and site occupancy of doped rhodium[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(48): 27567-27574.
- [14] BANTAWAL H, SHENOY U S, BHAT D K. Tuning the photocatalytic activity of SrTiO₃ by varying the Sr/Ti ratio: unusual effect of viscosity of the synthesis medium[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(34): 20027-20033.
- [15] FAN B Y, LIU H B, WANG Z H, et al. Ferroelectric polarization-enhanced photocatalytic performance of heterostructured BaTiO₃@TiO₂ via interface engineering[J]. Journal of Central South University, 2021, 28(12): 3778-3789.
- [16] 王敏, 方敬红, 冯建光, 等. 二维红碳-石墨相氮化碳复合光催化剂对水中污染物的光催化降解研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(4): 554-564.
- [17] NIU F, CHEN D, QIN L S, et al. Facile synthesis of highly efficient p-n heterojunction CuO/BiFeO₃ composite photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. ChemCatChem, 2015, 7(20): 3279-3289.
- [18] DIEN N D, THU HA P T, VU X H, et al. Developing efficient CuO nanoplate/ZnO nanoparticle hybrid photocatalysts for methylene blue degradation under visible light[J]. RSC Advances, 2023, 13(35): 24505-24518.
- [19] YU C Y, TAN M X, TAO C D, et al. Remarkably enhanced piezo-photocatalytic performance in BaTiO₃/CuO heterostructures for organic pollutant degradation[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2022, 11(3): 414-426.
- [20] REDDY K H, PARIDA K, SATAPATHY P K. CuO/PbTiO₃: a new-fangled p-n junction designed for the efficient absorption of visible light with augmented interfacial charge transfer, photoelectrochemical and photocatalytic activities[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(38): 20359-20373.
- [21] ZHANG Q C, JIA Y M, WU W W, et al. Review on strategies toward efficient piezocatalysis of BaTiO₃ nanomaterials for wastewater treatment through harvesting vibration energy[J]. Nano Energy, 2023, 113: 108507.
- [22] YAO Y D, JIA Y M, ZHANG Q C, et al. Piezoelectric BaTiO₃ with the milling treatment for highly efficient piezocatalysis under vibration[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 905: 164234.
- [23] ZHAO Q, XIAO H Y, HUANGFU G, et al. Highly-efficient piezocatalytic performance of nanocrystalline BaTi_{0.89}Sn_{0.11}O₃ catalyst with T_c near room temperature[J]. Nano Energy, 2021, 85: 106028.
- [24] FAN B Y, YANG G, LI M Y, et al. Lead-free Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ ceramics for room-temperature pyroelectric energy conversion[J]. Ceramics International, 2018, 44(7): 8270-8276.
- [25] POLKING M J, HAN M G, YOURDKHANI A, et al. Ferroelectric order in individual nanometre-scale crystals[J]. Nature Materials, 2012, 11(8): 700-709.
- [26] PAL S, MAITI S, MAITI U N, et al. Low temperature solution processed ZnO/CuO heterojunction photocatalyst for visible light induced photo-degradation of organic pollutants[J]. CrystEngComm, 2015, 17(6): 1464-1476.
- [27] SAID M I, OTHMAN A A, ABDELHAKHEEM E M. Structural, optical and photocatalytic properties of mesoporous CuO nanoparticles with tunable size and different morphologies[J]. RSC Advances, 2021, 11(60): 37801-37813.
- [28] PARVATHIRAJA C, SHAILAJHA S. Bioproduction of CuO and Ag/CuO heterogeneous photocatalysis-photocatalytic dye degradation and biological activities[J]. Applied Nanoscience, 2021, 11(4): 1411-1425.
- [29] LI H D, SANG Y H, CHANG S J, et al. Enhanced ferroelectric-nanocrystal-based hybrid photocatalysis by ultrasonic-wave-generated piezophototronic effect[J]. Nano Letters, 2015, 15(4): 2372-2379.

(责任编辑:蒲锡鹏)