碱土金属羟基锡酸盐及衍生物光催化研究进展

廖子芳,梁彩琳,莫鑫华,黄洪晨,朱梅萍*

广西大学资源环境与材料学院,省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室,广西 南宁 收稿日期:2024年9月4日;录用日期:2024年10月8日;发布日期:2024年10月21日

摘要

光催化技术因利用可再生太阳能,具有清洁节能的特点而被认为是解决能源和环境问题的理想途径。然 而,氧化物半导体光催化剂的性能受到了光吸收、光生载流子分离以及稳定性问题的严重阻碍。钙钛矿 结构羟基锡酸盐富含表面羟基,为促进强氧化性物种羟基自由基产生并维持稳定性提供了有利条件。其 中的碱土金属羟基锡酸盐及其衍生物因其低成本、低毒性以及强催化氧化能力逐渐引起了关注。文章全 面综述了碱土金属羟基锡酸盐及其衍生物在光催化领域的研究进展,并对其未来的发展趋势进行了展望。

关键词

光催化剂,羟基锡酸盐及衍生物,碱土金属

Research Progress on Alkaline Earth Metal Hydroxystannate and Their Derivatives Photocatalysis

Zifang Liao, Cailin Liang, Xinhua Mo, Hongchen Huang, Meiping Zhu*

State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-Cycle Safety for Composite Structures, School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning Guangxi

Received: Sep. 4th, 2024; accepted: Oct. 8th, 2024; published: Oct. 21st, 2024

Abstract

Photocatalytic technology is considered as an ideal way to solve energy and environmental issues

*通讯作者。

due to its clean and energy-saving features by utilizing renewable solar energy. However, the performance of oxide semiconductor photocatalysts is severely hindered by light absorption, photogenerated carrier separation, and stability problems. Perovskite hydroxystannates possess abundant surface hydroxyl groups, which provide favorable conditions for promoting the generation of hydroxyl radicals of strongly oxidizing species and maintaining stability. Among them, the alkaline earth metal hydroxystannates and their derivatives have gradually garnered attention owing to their cost-effectiveness, low toxicity, and strong catalytic oxidation ability. This paper provides a comprehensive review on recent advancements in alkaline earth metal hydroxystannates and their derivatives in the field of photocatalysis, and provides insights into their future development prospect.

Keywords

Photocatalyst, Hydroxystannates and Their Derivatives, Alkaline Earth Metal

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

近年来,随着社会经济和工业现代化的高速发展,化石能源枯竭和环境污染问题不断加剧,清洁可 再生新能源的开发利用迫在眉睫。太阳能利用技术在可持续能源和环境保护方面展示出极大的发展潜力, 为同时解决能源和环境问题提供了可行的途径。其中,太阳能电池[1][2]、光解水制氢[3]-[5]、光催化能 源转换[6][7]、光催化水污染处理[8][9]以及光催化净化大气污染物[10][11]等新型太阳能利用技术已成 为目前研究热点。

以二氧化钛为代表的过渡金属氧化物半导体光催化材料因具有低成本、绿色低毒和良好的光催化活性等特点被广泛研究应用。但其宽带隙、光吸收范围窄、光生载流子容易复合、活性位点不足以及中毒失活不稳定等问题阻碍了其进一步发展[12][13]。因此,开发低成本且高效稳定的光催化材料具有重要意义。羟基锡酸盐(MSn(OH)₆)作为过渡金属氢氧化物材料之一,是一类表面吸附能力强[14]、光电转换效率高的典型钙钛矿结构化合物,被广泛用于阻燃抑烟、气敏传感、生物抗菌和锂离子电池等领域。特别的是,羟基锡酸盐表面含有的大量羟基可在光催化过程中捕获空穴生成羟基自由基(·OH)活性物种[15]。羟基自由基是光催化降解有机污染物过程中的重要活性物种,因而羟基锡酸盐表现出较高的光催化活性和较好的稳定性[16]。其中,自从 2009 年 Fu 等[17]报道了首例羟基锡酸盐光催化材料(ZnSn(OH)6)对大气中苯污染物的治理后,ZnSn(OH)₆光催化材料得到了广泛的关注和迅速的发展[18][19]。

与ZnSn(OH)₆相比,碱土金属羟基锡酸盐(MSn(OH)₆,M=Mg、Ca、Sr和Ba)在应用经济性和安全 性方面更具有优势。主要因为锌族元素的氢氧化物的碱性较弱,在溶液中容易水解。而具有较强碱性的 碱土金属的氢氧化物通常不水解,减少对生态环境和人体直接毒性影响[20]。最近,碱土金属羟基锡酸盐 在光催化领域的应用研究逐渐引起关注,并且其衍生物作为光催化剂也受到了广泛关注,然而专门针对 碱土金属羟基锡酸盐及其衍生物用于光催化研究的综述几乎没有。因此,本文全面综述了近年来四种碱 土金属羟基锡酸(MSn(OH)₆,M=Mg、Ca和Sr和Ba)材料及其衍生物在光催化领域的研究进展,并分析 了其在未来应用中面临的困难挑战和前景,旨在推动碱土金属羟基锡酸盐及其衍生物作为光催化剂的发 展。

2. 碱土金属羟基锡酸盐光催化研究进展

2.1. 羟基锡酸镁(MgSn(OH)6)及其衍生物



Figure 1. (a) i) HRTEM image of the SnO_x-MgHS sample prepared at pH 4; ii) The charge density difference and Planaraveraged electron density difference (blue line) for SnO₂-MgSH; iii) Schematic illustration of the grafting SnO_x onto MgHS and the brief photocatalytic process [27]; (b) i) PL analysis of MgSn(OH)₆ nanophotocatalysts: Sono-Prec, Sono-PrecSolvo, Sono-Prec-Hydro and Prec-Hydro. ii) iii) Reaction pathway for synthesis of MgSn(OH)₆ nanophotocatalyst: Sono-Prec-Hydro [30] **21**. (a) i) pH = 4 时 SnO_x-MgHS 样品的 HRTEM 图像; ii) SnO₂-MgSH 的电荷密度差和平面平均电子密度差(蓝线); iii) SnO_x 接枝到 MgHS 上的示意图及光催化过程[27]; (b) i) MgSn(OH)₆ 纳米光催化剂的反应途径: Sono-Prec-Hydro [30]

	改性 筆略	材料	光催化反应类型	催化活性	反应物浓度及光照	参考
MgSn(OH) 6及其衍生 物	无改性	MgSn(OH) ₆	降解气态苯	89%	250 ppm, UV	[22]
		MgSnO ₃	葡萄糖异构化为果 糖	29.80%	5 wt%, UV	[32]
		MgSnO ₃	降解邻苯二甲酸二 甲酯、邻苯二甲酸二 乙酯	75%、79%	10 ppm, Vis	[23]
	构建 异质 结	立方 MgSn(OH)6 外延接枝 SnOx	降解气态苯	96%	200 ppm, UV	[27]
		Type-II 型 MgSn(OH)6/SnO2 异 质结	降解罗丹明 B	99%	10 ppm, UV	[21]
		多面体 Mg2SnO4/SnO2 异质结	降解亚甲基蓝	100%	20 ppm, UV	[29]
	形貌 调控	立方体/菜花状 MgSn(OH)6	降解罗丹明 B 和酸 性橙 7	96%、93%	50 ppm, UV	[30]
		不同形貌、尺寸 MgSn(OH)6	降解气态苯	68%	800 ppm, UV	[33]
CaSn(OH)6 及其衍生 物	无改 性	纳米立方 CaSnO3	降解偶氮染料(酸蓝 92 和酸棕 14)	67%、77%	20 ppm, UV	[35]
		新型微立方体 CaSnO3	降解罗丹明 B	99%	$1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L},$	[41]
	缺陷 调控	2.7-CaSnO ₃	降解亚甲基蓝染料、 结晶紫	93.9% 89.6%	10 ppm, Vis	[42]
	形貌 调控	不同形态的 CaSnO3	降解亚甲基蓝染料	100%	2×10^{-5} mol/L, UV	[43]
	掺杂	立方体 Sn-CaSn(OH)6	降解甲醛	79%	100 ppm, UV	[37]
		Pd/CaSn(OH) ₆	降解亚甲基蓝染料	99%	100 ppm, UV	[36]
	构建 异质 结	CaSnO ₃ /g-C ₃ N ₄	降解亚甲基蓝染料	95%	10 ppm, Vis	[44]
		Ag@AgCl/CaSn(OH)6复合材料	降解双酚 A、罗丹明 B	98.7%、 97.0%	20 ppm (BPA)/10 ppm (RhB), Vis	[39]
	无改 性	SrSnO ₃	降解雷马唑黄染料	80%	10 ppm, UV	[57]
SrSn(OH)。 及其衍生 物		SrSn(OH) ₆	降解气相苯、液相罗 丹明 B	31%、97%	280 ± 20 ppm (C ₆ H ₆)/10 ppm (RhB), UV	[45]
	形貌 调控	大板大粒径 SrSn(OH)6	降解气相 NO	79.60%	600 ppb, UV	[47]
		六边形缺陷的 Sr _{1-x} Sn(OH) ₆	降解气相甲苯	73.04%	40-50 ppm, UV	[48]
		不同微结构的 SrSnO3 纳米晶体	降解亚甲基蓝	75%	500 ppm, UV	[55]
	掺杂	稀 有 金 属 (La/Nd) 掺 杂 SrSn(OH) ₆	降解液相结晶紫	100%	10 ppm, UV	[49]
		Eu 掺杂 SrSnO3	降解雷马唑黄染料	100%	10 ppm, UV	[56]
	构筑 异 结	氮硫共掺杂 SrSnO3	降解液相罗丹明 B/ 亚甲基蓝/橙黄 Ⅱ 号	100%、 96%、60%	10 ppm, Vis	[57]
		II型ZnSn(OH) ₆ /SrSn(OH) ₆ 异质结	降解气相甲苯	86.55%	75 ppm, UV	[51]
		表面负载 Ag/Ag2O 助催化剂 SrSn(OH)6	降解 NO	45.10%	550 ppb, Vis	[53]

Table 1. The summary of typical alkaline earth metal stannates and their derivatives photocatalysts 表 1. 典型的碱土金属锡酸盐及其衍生物光催化剂的综述

续表						
BaSn(OH)。 及其衍生 物	形貌 调控	高结晶 n型 BaSnO3 纳米粒子	降解亚甲基蓝和结 晶紫染料	96.49%、 95.38%	10 ppm, Vis	[61]
		孔隙丰富的 BaSnO3	降解邻苯二甲酸二 乙酯	91.80%	10 ppm, Vis	[62]
	掺杂	Zn ²⁺ 掺杂 BaSnO3	降解甲苯	85.38%	50 ppm, UV	[63]
		Eu 掺杂 BaSnO3	降解亚甲基蓝	99%	10 ppm, Vis	[60]
	构建 异质 结	BiVO ₄ /BaSnO ₃	降解亚甲基蓝	94.10%	20 ppm, Vis	[64]
		Li2MnO3/BaSnO3	降解阿特拉津	100%	50 ppm, Vis	[65]
		BaSnO ₃ /PDDA/MXene	降解对 4-硝基苯酚	98.80%	15 ppm, UV	[66]

在 MgSn(OH)₆ 的晶体结构中,金属离子与氢氧根离子八面体配位形成了 Mg (OH)₆和 Sn(OH)₆多面 体,通过氧原子的共享相互连接构成整个晶体结构。然而由于它们具有不同的离子半径,MgSn(OH)。表 现出多重晶体对称性[21]。早在 2015 年, Huang 等[22]发现在一系列水热合成的羟基锡酸盐 MSn(OH)。(M = Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn)中, 只有 MgSn(OH)₆和 ZnSn(OH)₆展现出显著且稳定的降解气态苯(C₆H₆)的光 催化活性。同时, MgSn(OH)₆和 ZnSn (OH)₆的活性远高于商用 TiO₂ (P25), 主要归因于它们具有可以促 进活性自由基(·OH 和·O2⁻)产生的羟基结构和能带结构。Ye [23]等合成了具有钙钛矿结构的 MgSn(OH)6 的衍生物(MgSnO3)用于光催化降解有机污染物。研究结果表明, MgSnO3相比于类似结构的 CaSnO3具有 较大的比表面积、更丰富的氧空位和氧缺陷。这不仅有利于氧的吸附、转移和活化,还使 MgSnO3 具有 更好的光吸收性能和光诱导载流子的分离效率。因此,MgSnO3在可见光照射下对邻苯二甲酸二甲酯、邻 苯二甲酸二乙酯的降解效率显著高于 CaSnO3。然而,单一 MgSn(OH)6 及其衍生物作为光催化剂存在光 生电子和空穴快速复合和反应活性位点较少等缺点,限制了其光催化降解应用[24]。构建异质结是提高光 催化降解效率的有效手段,通过使两种不同半导体之间形成界面,加速载流子的转移且降低光生载流子 的重组速率,从而显著提高光催化性能[25] [26]。Li 等[27]采用水热法但在弱酸性(约 pH 4)溶液中实现了 SnO_x在立方MgSn(OH)₆上的外延接枝(如图1(a)-i)₆SnO_x与MgSn(OH)₆之间通过化学键形成强相互作用, SnOx 作为光活性位点提供光诱导电荷载体(电子和空穴), MgSn(OH)6则提供多羟基结构的表面来加强和 维持·OH 介导的光催化降解过程。如图 1(a)-ii 所示,第一性原理计算结果证实了界面处电子的转移形成 了从 SnOx 指向 MgSn(OH)6的内置电场。接枝的 SnOx 不仅加速了光诱导空穴从 SnOx 向 MgSn(OH)6的转 移,还促进了 MgSn(OH)。上甲苯的吸附(如图 1(a)-iii)。因此, SnOx和 MgSn(OH)。的协同作用有效提升了 双酚 A 溶液和苯气体的光催化降解性能和稳定性。Li 等[21]同样通过水热法原位制备了一种 II 型异质结 光催化剂(MgSn(OH)₆/SnO₂),此异质结为光生电子和空穴的有效转移和分离提供了有利条件[28]。最优复 合比例制备的 MgSn(OH)₆/SnO₂ 异质结在紫外光照射 60 min 后对四环素的光降解效率高达 91%。Qin [29] 等采用水热法制备了高结晶 MgSn(OH)6 并通过煅烧获得了多面体 Mg2SnO4/SnO2 纳米颗粒,异质结构使 光催化带隙红移,大量的氧空位和更高的比表面积抑制电子 - 空穴对的复合,有利于污染物的吸附。因 此,多面体 Mg₂SnO₄/SnO₂ 纳米颗粒具有优异的催化活性。

此外,材料合成方法、条件以及工艺流程对 MgSn(OH)₆的光催化活性也有一定的影响。Hessam Addin Nadernia 等[30]研究了不同合成方法组合(超声 - 共沉淀、超声 - 共沉淀 - 溶剂热、超声 - 沉淀 - 水热、沉淀 - 水热)对 MgSn(OH)₆的形貌、结构和降解有机染料光催化性能的影响。如图 1(b)所示,相比于菜花状结构,立方状形貌在光催化过程更具有优势。光致发光(PL)光谱证实了超声 - 沉淀 - 水热法获得的立方晶体结构样品比其他菜花状样品具有较低的载流子复合率。这使其展现出了较好的罗丹明 B、酸性橙7、甲基橙和亚甲基蓝光催化降解性能,分别为 96、93、60 和 40%。此外,陶等[31]通过改变反应时间

(10、15 和 20 h)制备了高度结晶氢氧化物 MgSn(OH)₆多面体颗粒。其中,15 h 制得的 MgSn(OH)₆具有较高的比表面积和较好的光学性质,在紫外光照射下降解甲基橙(MO)的降解率高达 97.5%。

综上所述, MgSn(OH)₆ 的羟基结构和能带结构可以促进活性自由基物种产生,相比其他过渡金属羟基锡酸盐和商用 TiO₂具有光催化活性和稳定性优势。如表1 所示,单一 MgSn(OH)₆ 的光催化性能主要受限于光生载流子快速复合问题。通过与 SnO₂等半导体复合构建异质结、改变合成方法和工艺条件进行形貌和晶体结构的调控可进一步提升 MgSn(OH)₆ 及其衍生物对不同有机污染物光催化降解性能的提高。因此, MgSn(OH)₆ 及其衍生物催化剂仍然存在着广阔的研究前景。

2.2. 羟基锡酸钙(CaSn(OH)₆)及其衍生物

CaSn(OH)₆具有 pn-3 空间基的正交钙钛矿结构,其中 Ca²⁺和 Sn⁴⁺分别占据不同的位置,每个 Sn⁴⁺离 子被六个 OH⁻离子以八面体方式配位,而每个 Ca²⁺离子则被十二个 OH⁻离子以十二面体方式配位,形成 了两种不同的多面体结构。由于 Ca²⁺和 Sn⁴⁺的离子半径不同,这种差异导致了晶体结构的多重对称性, 这种高对称性的结构有利于改善材料的光学和电学性能。

早在 2011 年, Meng 等[34]通过声化学方法合成了一种具有中下垂微立方形态且各个微立方体表面 有中间凹陷的 CaSn(OH)₆ 光催化剂。在空气平衡和 O₂饱和条件下,产生的活性物种(·O₂⁻、H₂O₂以及·OH) 在光催化过程起到了促进作用。该 CaSn(OH)₆ 光催化剂对气态苯(C₆H₆)表现出较 P25 高的光催化活性和 稳定性,以及良好的液相甲基橙光催化降解性能(紫外光照射 100 min 后甲基橙的光催化转化率高达 98.7%)。Moshtaghi 等[35]采用共沉淀法以结构复杂的钙为前驱体合成了 CaSnO₃ 纳米立方体并首次用于 光催化降解偶氮染料(酸性蓝 92 和酸性棕色 14)。结果表明 CaSnO₃ 纳米立方体表现出了良好的光催化性能。

掺杂是一种有效的改性手段,通过引入不同的元素可以提高光催化剂的光响应能力,从而提升光催化活性。E.S. Baeissa [36]通过改进的声化学方法制备了 Pd/CaSn(OH)。纳米复合材料,并采用光辅助沉积法将 Pd 元素固定在 CaSn(OH)。表面。研究发现在不同掺杂比材料中,0.3 wt% Pd/CaSn(OH)。的光催化剂中 Pd 分布均匀性最高(如图 2(a))。因此,其在紫外光照射下对亚甲基蓝表现了最高的光催化活性。除了掺杂外来元素,自掺杂也会影响 CaSn(OH)。的光催化性能。Wang 等[37]在 Sn 自掺杂的 CaSn(OH)。立方体上,通过选择性断裂反应中间体 HCOOH 中的 C-H 键来实现气态甲醛光催化。相比 CaSn(OH)。,掺杂Sn 的 CaSn(OH)。改变了电子转移方向,诱导表面电子重排,提高电荷分离效率; Sn-CaSn(OH)。缩小了带隙,扩大了光吸附范围。如图 2(b)所示,DRIFTS 分析证实了 HCOOH 中的 C-H 键断裂有利于光催化氧化。

与 MgSn(OH)₆类似,构建异质结可以获得更高的载流子分离效率,从而诱导更多的光生空穴产生·OH [38]。Liang 等[39]通过超声辅助沉积 - 光还原法合成了 Ag@AgCl/CaSn(OH)₆材料,在可见光照射下分解 单个染料、多个染料以及无色有机污染物(如四环素(TC)和双酚 A 丙烷(BPA))。研究发现 Ag@AgCl(20.5 wt%)/CaSn(OH)₆复合材料表现出最佳的光催化活性,对四环素的最佳降解率高达 94.2%,约是单一催化 剂降解率的 5 倍。自由基捕获实验阐明了 Ag@AgCl/CaSn(OH)₆ 催化剂光催化性能增强的可能机制(如图 2(c))。这可能归因于引入的 Ag@AgCl 纳米粒子的表面等离子体共振(SPR)效应有效抑制了光诱导载流子 的 复合。Liu 等[40] 首次采用水热法制备出 CaSn(OH)₆/SnO₂ 异质结, 具有立方对称性结构的 CaSn(OH)₆/SnO₂ 异质结(Ca/Sn 摩尔比为 0.8)对甲基蓝溶液表现出了最佳的降解率。此外,他们还研究了 Fe³⁺离子掺杂 CaSn(OH)₆/SnO₂ 异质结(FSCH)的光催化性能。如图 2(d)-i所示,紫外 - 可见吸收光谱结果显示:相比于其他 FCSH 样品的光吸收特性,0.8CSH 的吸收光谱出现了红移并且在可见光区域吸收增加。Fe³⁺含量越高,红移程度越大。光催化降解率结果(如图 2(d)-ii)显示掺杂 Fe³⁺含量的增加迅速提高了 FCSH 样品的光催化效率。图 2(d)-iii提出了紫外或可见光照射下 CaSn(OH)₆-SnO₂ 和 FCSH 样品的能级图和电荷 转移过程。综上所述,单一 CaSn(OH)₆ 及其衍生物的载流子分离效率问题可以通过构建异质结得到改善。

此外,调控外来元素和自身元素的掺杂浓度均可以增强 CaSn(OH)₆的光吸收能力和电荷分离效率,有利于促进 CaSn(OH)₆的光催化性能的进一步提升(如表 1)。



Figure 2. (a) TEM images of CaSn(OH)₆ and Pd/CaSn(OH)₆ nanocomposites [36]; (b) i) In situ DRIFTS for photocatalytic destruction of HCHO under UV irradiation. ii) Schematic for photocatalytic oxidation of FA through selective breakage of C-H in intermediate species (HCOOH) on the surface of Sn self-doped CaSn(OH)₆ [37]; (c) The schematic for the mechanism of degradation of the organic contaminants over the Ag@AgCl/CSH composite [39]; (d) i) UV-Vis absorption spectra of different FCSH samples; ii) Variation of MB solution concentration against irradiation time using 0.8 CSH and different FCSH samples under visible light irradiation; iii) The photogenerated electron-hole separation and transport processes in CaSn(OH)₆-SnO₂ heterojunction and FCSH samples under UV light or visible light irradiation [40]

图 2. (a) Sn (OH)₆ 和 Pd/CaSn(OH)₆ 纳米复合材料的 TEM 图像[36]; (b) i) 紫外光照射下 HCHO 光催化破坏的原位漂 移; ii) Sn 自掺杂 CaSn(OH)₆ 表面中间体(HCOOH)中 C-H 选择性断裂光催化氧化 FA 的原理图[37]; (c) Ag@AgCl/CSH 复合材料降解有机污染物的机理示意图[39]; (d) i) 不同 FCSH 样品的紫外-可见吸收光谱; ii) 0.8 CSH 和不同 FCSH 样品在可见光照射下 MB 溶液浓度随照射时间的变化; iii) 紫外和可见光照射下 CaSn(OH)₆-SnO₂ 异质结和 FCSH 样品的光生电子空穴分离和输运过程[40]

2.3. 羟基锡酸锶(SrSn(OH)₆)及其衍生物

羟基锡酸锶(SrSn(OH)₆)属于六方钙钛矿型结构,具有高度对称性,其中 Sr²⁺离子和 Sn⁴⁺离子分别占 据不同位置,OH⁻离子构成八面体结构围绕着 Sn⁴⁺离子,这种结构使 SrSn(OH)₆具有良好的化学稳定性和 热稳定性,有利于其光催化过程中的重复使用。此外,SrSn(OH)6的层状结构有助于光生电子和空穴的有 效分离,从而提高光催化效率。早在2016年,Luo等[45]在较低 pH 值下通过均相沉淀法合成的 SrSn(OH)。 对降解苯和罗丹明 B 具有较好的光催化活性,且 SrSn(OH)6的光催化活性和耐久性比商用 TiO2 (P25)高 近3倍。如图3(a)-i所示,光电流响应图证明了在pH=9.2下合成的SrSn(OH)6光电子-空穴对分离效率 更高,光电子 - 空穴对寿命更长。DMPO 捕获谱图(图 3(a)-ii)证实了·O2⁻和·OH 自由基的生成,其中·OH 自由基是降解苯和罗丹明 B 中最重要的活性自由基(图 3(a)-iii)。通过对 SrSn(OH)。材料进行形貌调控能 够进一步优化 SrSn(OH)。催化剂的性能、提高催化活性、降低带隙、增强稳定性和可重复使用性。Xue 等 [46]采用低温水热法合成了 SrSn(OH)6 纳米花, 而 Zhang 等[47]采用化学沉淀法合成了一种大板大粒径 SrSn(OH)6。SrSn(OH)6纳米花和大板大粒径 SrSn(OH)6均表现出良好的稳定性,并且分别具有光催化降解 龙胆紫、NO 污染物的优异光催化活性。除了形貌结构调控,缺陷工程也有利于提升 SrSn(OH)。的光催化 性能。He 等[48]采用可扩展法合成了六方缺陷 Sr1-xSn (OH)6用于光催分解化甲苯并实现了完全矿化。其 中,本征 Sr 缺陷作为活性位点有效促进了负电荷物质的活化。在紫外光的激发下, Sr_{1-x}Sn (OH)₆体系的 晶格羟基与H结合形成H2O逸出形成的二次羟基缺陷,有助于持续地中间活化和光催化甲苯矿化。如图 3(b)-i所示, 低温固态 EPR 谱图表明了 SrSn(OH)6中的羟基缺陷是由紫外光引起的。长期稳定性和循环实 验图 3(b)-ii 证明了 Sr1-xSn (OH)6的 Sr 和羟基双缺陷可以有效地分解中间体,防止催化剂表面被堵塞。图 3(b)-iii解释了 Sr_{1-x}Sn (OH)₆体系中的双缺陷(Sr 和羟基)的对中间体的活化和完全氧化作用,体现了 Sr_{1-x}Sn (OH)6在光催化方向的重要潜力。Deng 等[49]和 Tao 等[50]均采用水热法对 SrSn(OH)6进行掺杂改性,都 实现了污染物的完全降解,元素掺杂改性对提高光催化活性效果明显。Deng 等合成了不同掺杂剂含量的 稀有金属(La 或 Nd)掺杂 SrSn(OH),,稀有金属掺杂的 SrSn(OH),具有低的电荷转移阻力和高效的电荷分 离能力,光催化性能增强明显。研究发现 2 wt.%稀有金属掺杂的六羟基锡酸锶在紫外光照射下 120 min 可以完全降解结晶紫溶液。Tao 等制备了 Rb (Dy)掺杂的六羟基锡酸锶, Rb (Dy)离子可以有效阻止电子/ 空穴对的复合,降低 SrSn(OH)₆的带隙,扩大光响应范围,掺入 Rb (Dy)的 SrSn(OH)₆的光吸收能力大大 增强,在紫外光照射 150 min (2 wt% Rb 掺杂)和 90 min (2 wt% Dy 掺杂)的 SrSn(OH)₆均可完全降解龙胆 紫,其光催化活性优于单一 SrSn(OH)6。构建异质结或复合材料界面也是改善 SrSn(OH)6光催化性质的重 要方法之一。Fu 等[51]通过水热法制备了 ZnSn (OH)6/SrSn(OH)6 钙钛矿结构异质结,在紫外光下降解甲 苯,异质结的界面效应改善电子传输和扩大光吸收范围,从而提高光催化效率。最佳样品 20% ZnSn(OH)₆/SrSn(OH)₆ 比单一 SrSn(OH)₆ 和 ZnSn(OH)₆ 的降解率均有提高。Zhang 等[52]以醋酸镧和 SrSn(OH)。纳米棒为原料,通过水热法制备了 La₂O₃/SrSn(OH)。复合纳米棒。La₂O₃的加入使 La₂O₃/SrSn(OH)₆具有更低的带隙值,表现出更高的反应速率,大大提高了 SrSn(OH)₆纳米棒对结晶紫染 料的光催化活性。此外, Yang 等[53]通过在 SrSn(OH)₆纳米线表面负载 Ag/Ag₂O 催化剂,提高电子 - 空 穴对的分离效率以提高其在可见光照射下去除 NO 的效率,反应过程避免了有毒中间体 NO2 的累积,实 现了 NO 气体的安全净化。Faisal 等[54]研究了聚苯胺-SrSnO3 (PANI/SrSnO3)纳米复合材料对亚甲基蓝染 料的光降解性能,不同 PANI 含量的 PANI/SrSnO3 材料的光催化效率均优于 SrSnO3,其中 5%的 PANI/SrSnO3 材料在紫外光照射下对亚甲基蓝染料的降解率达 83%,比纯 SrSnO3 高 4 倍。综上, SrSn(OH)。 及其衍生物在染料和气体污染物光催化领域表现出了潜在的优势。通过晶体形貌控制、元素掺杂、缺陷 工程和构建异质结等改性方法可以极大地提高 SrSn(OH)。及其衍生物光催化性能(如表1)。



Figure 3. (a) i) Transient photocurrent responses $SrSn(OH)_6$ synthesized at different pH value under a UV-light source; ii) ESR signals of the DMPO-·OH in different pH values of $SrSn(OH)_6$ and P25 with irradiation; iii) Photocatalytic degradation of RhB over $SrSn(OH)_6$ in the different conditions exposed to UV light [45]; (b) i) Solid state EPR spectra of SSOH-80-4 and P25; ii) The mineralization and degradation performance the longtime stability test of SSOH-80-4 and cycle tests of toluene removing over synthesized SSOH-80-4; iii) The photocatalytic toluene mineralization process and ring-open pathway on $Sr_{1-x}Sn(OH)_6$ [48]

图 3. (a) i)紫外光照射下不同 pH 值合成 SrSn(OH)₆的瞬态光电流响应; ii) 不同 pH 合成的 SrSn(OH)₆和 P25 在辐照 下 DMPO-·OH 的 ESR 信号; iii)不同紫外光照射条件下 SrSn(OH)₆对 RhB 的光催化降解曲线[45]; (b) i) SSOH-80-4 和 P25 的固态 EPR 光谱; ii) SSOH-80-4 的矿化降解长期稳定性试验和合成 SSOH-80-4 的脱甲苯循环试验; iii) Sr₁-xSn(OH)₆光催化甲苯矿化过程及开环途径示意图[48]

2.4. 羟基锡酸钡(BaSn(OH)₆)及其衍生物



Figure 4. (a) i) XRD pattern and SEM images of the barium tin hydroxide/tin dioxide nanorods; ii) Transmission electron microscopy images of the barium tin hydroxide/tin dioxide nanorods: TEM and HRTEM; iii) Tauc plot of the barium tin hydroxide/tin dioxide nanorods; iv) Hydrothermal growth process schematic of the barium tin hydroxide/tin dioxide nanorods [58]

图 4. (a) i)氢氧化锡钡/二氧化锡纳米棒的 XRD 图谱和 SEM 图像; ii) 氢氧化锡钡/二氧化锡纳米棒的 TEM 和 HRTEM 透射电镜图像; iii)氢氧化锡钡/二氧化锡纳米棒的图; iv)氢氧化锡钡/二氧化锡纳米棒的水热生长工艺示意图[58]

BaSn(OH)₆是一种具有层状结构的化合物,由于其独特的层状结构,BaSn(OH)₆能有效地吸收光能, 其带隙结构适合于光催化应用。然而,为了提高其光催化效率,通常需要对其进行改性,例如通过掺杂、 形成复合材料或构建异质结构等方式来优化其电子结构和表面活性(如表 1)。2021年 Tao 等[58]通过水热 法合成 BaSn(OH)₆/SnO₂ 纳米棒用于紫外光催化降解龙胆紫,其降解效率可达 93.2%。合成的 BaSn(OH)₆/SnO₂ 由单斜相 BaSn(OH)₆ 和正交相 SnO₂ 组成,大量纳米棒的簇状纳米结构紧密排列成束阵 列(如图 4(a)-i,图 4(a)-ii),固体紫外 - 可见漫反射光谱图 4(a)-iii证明了 BaSn(OH)₆/SnO₂ 纳米棒可以有效 地吸收紫外光,并且在多次使用后具有较好稳定性和重复使用潜力。BaSn(OH)₆/SnO₂ 纳米棒的水热生长 过程如图 4(a)-iv 所示。Wang 等[59]采用水浴法通过改变 Ba²⁺和 Sn⁴⁺的添加顺序制备了富缺陷(BSOH-Sn) 和贫缺陷(BSOH-Ba)光催化剂。由于降低缺陷浓度可以抑制电子 - 空穴对在缺陷位置的络合从而促进电 荷分离,贫缺陷光催化剂对甲苯具有更高、更稳定的矿化能力。杨[60]将铕(Eu)掺杂到 BaSnO₃ 中,调节 了 BaSnO₃ 的带隙,使其吸收光谱扩展至可见光区域,提高了对太阳光的利用率。而且 Eu 具有两种价态 (三价和二价),在特定条件下能够实现价态之间的转换,特别是二价 Eu 可以通过热辐射的方式消耗电子,提高载流子的分离效率,从而增强光催化活性,对亚甲基蓝染料的最佳降解率大于 99%。

3. 结语

光催化技术因利用可再生太阳能具有清洁、节能和高效的特点对解决能源和环境问题展示出了广阔 前景。相比于常见的氧化物半导体光催化剂,羟基锡酸盐钙钛矿材料的表面富含羟基,在光催化过程具 有产生强氧化性羟基自由基维持高稳定性的天然优势,而其衍生物锡酸盐材料因具有较高的电子迁移率 和优异的热稳定性使其适用于各种环境条件下的光催化应用。其中,碱土金属作为一种成本低、毒性低、 高丰度的金属,不同碱土金属的羟基锡酸盐(MSn(OH)6,M = Mg、Ca、Sr和Ba)及其衍生物在光催化领 域具有独特优势。然而,单一碱土金属羟基锡酸盐及其衍生物仍存在光吸收和光生载流子快速复合问题, 限制了其光催化性能。通过构建异质结构、元素掺杂和形貌调控等改性策略,可以有效提高碱土金属羟 基锡酸盐的光催化性能。目前碱土金属羟基锡酸盐的光催化应用方向还较为单一,主要集中在光催化降 解领域,需要研究者们拓展其在光催化产氢和光催化还原 CO₂等能源转换领域的应用。此外,考虑到实 际应用的需求,未来还需要关注材料的大规模制备、长期稳定性和环境安全性等方面的研究。如何构建 晶体结构和光催化性能的构效关系是碱土金属羟基锡酸盐目前研究的关键,需要进一步的研究投入。

项目基金

"创新创业训练计划"广西自治区级创新训练项目(S202210593289);广西自然科学基金 (2021GXNSFBA220074)。

参考文献

- Lewis, N.S. (2016) Research Opportunities to Advance Solar Energy Utilization. Science, 351, aad1920. <u>https://doi.org/10.1126/science.aad1920</u>
- [2] Aslam, A., Ahmed, N., Qureshi, S.A., Assadi, M. and Ahmed, N. (2022) Advances in Solar PV Systems; a Comprehensive Review of PV Performance, Influencing Factors, and Mitigation Techniques. *Energies*, 15, Article 7595. <u>https://doi.org/10.3390/en15207595</u>
- Liu, G., Xu, J. and Wang, K. (2017) Solar Water Evaporation by Black Photothermal Sheets. *Nano Energy*, 41, 269-284. <u>https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.005</u>
- [4] Wang, P. (2018) Emerging Investigator Series: The Rise of Nano-Enabled Photothermal Materials for Water Evaporation and Clean Water Production by Sunlight. *Environmental Science: Nano*, 5, 1078-1089. <u>https://doi.org/10.1039/c8en00156a</u>
- [5] Guo, L., Burda, C. and Liu, M. (2020) Special Section Guest Editorial: Advanced Materials and Devices for Solar Driven Liquid Fuel and Hydrogen Production. *Journal of Photonics for Energy*, 10, Article ID: 023501. <u>https://doi.org/10.1117/1.jpe.10.023501</u>
- [6] Roy, N., Suzuki, N., Terashima, C. and Fujishima, A. (2019) Recent Improvements in the Production of Solar Fuels: From CO₂ Reduction to Water Splitting and Artificial Photosynthesis. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 92, 178-192. https://doi.org/10.1246/bcsj.20180250
- [7] Chen, X., Zhao, J., Li, G., Zhang, D. and Li, H. (2022) Recent Advances in Photocatalytic Renewable Energy Production.

Energy Materials, 2, Article ID: 200001. https://doi.org/10.20517/energymater.2021.24

- [8] Dominguez, J.R., Gonzalez, T., Cuerda-Correa, E.M. and Muñoz-Peña, M.J. (2019) Combating Paraben Pollution in Surface Waters with a Variety of Photocatalyzed Systems: Looking for the Most Efficient Technology. *Open Chemistry*, 17, 1317-1327. <u>https://doi.org/10.1515/chem-2019-0133</u>
- Shah, Z., Arshad, T., Shaheen, K., Khan, S.B., Salman, S.M. and Uddin, A. (2021) Recent and Future Prospective of Various Photo-Catalysts for Environmental Pollution and Energy Production: A Review. *Surface Review and Letters*, 28, Article ID: 2130002. <u>https://doi.org/10.1142/s0218625x21300021</u>
- [10] Boonen, E. and Beeldens, A. (2014) Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium. *Coatings*, 4, 553-573. <u>https://doi.org/10.3390/coatings4030553</u>
- [11] 吕鲲, 张庆竹. 纳米二氧化钛光催化技术与大气污染治理[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3): 852-861.
- [12] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y. (2001) Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. Science, 293, 269-271. <u>https://doi.org/10.1126/science.1061051</u>
- [13] Kong, M., Li, Y., Chen, X., Tian, T., Fang, P., Zheng, F., et al. (2011) Tuning the Relative Concentration Ratio of Bulk Defects to Surface Defects in TiO₂ Nanocrystals Leads to High Photocatalytic Efficiency. Journal of the American Chemical Society, 133, 16414-16417. <u>https://doi.org/10.1021/ja207826q</u>
- [14] 曹周明. 羟基锡酸盐微纳材料的合成及其催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2016.
- [15] Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Zeng, G., Tu, W., Sheng, C., et al. (2017) Plasmonic Bi Nanoparticles and Biocl Sheets as Cocatalyst Deposited on Perovskite-Type ZnSn(Oh)₆ Microparticle with Facet-Oriented Polyhedron for Improved Visible-Light-Driven Photocatalysis. Applied Catalysis B: Environmental, 209, 543-553. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.024
- [16] 潘睿. 羟基锡酸锶及其复合物光催化降解甲苯的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆工商大学, 2021.
- [17] Fu, X., Wang, X., Ding, Z., Leung, D.Y.C., Zhang, Z., Long, J., et al. (2009) Hydroxide ZnSn(Oh)₆: A Promising New Photocatalyst for Benzene Degradation. Applied Catalysis B: Environmental, 91, 67-72. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.007
- [18] Wang, L., Tang, K., Liu, Z., Wang, D., Sheng, J. and Cheng, W. (2011) Single-Crystalline ZnSn(Oh)₆ Hollow Cubes via Self-Templated Synthesis at Room Temperature and Their Photocatalytic Properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 4352-4357. <u>https://doi.org/10.1039/c0jm03734f</u>
- [19] Lu, Y., Huang, Y., Cao, J., Li, H., Ho, W. and Lee, S.C. (2019) Constructing Z-Scheme SnO₂/N-Doped Carbon Quantum Dots/ZnSn(OH)₆ Nanohybrids with High Redox Ability for NO_x Removal under VIS-NIR Light. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 15782-15793. <u>https://doi.org/10.1039/c9ta03504d</u>
- [20] 徐少东,李栋,郭学益,等. Ca-Al-Cl 型层状双金属氢氧化物用于强碱性溶液中六价硒的去除[J]. 中国有色金属 学报(英文版), 2019, 29(8): 1763-1775.
- [21] Li, Y., Tian, X., Wang, Y., Yang, Q., Diao, Y., Zhang, B., et al. (2019) In Situ Construction of a MgSn(OH)₆ Perovskite/SnO₂ Type-II Heterojunction: A Highly Efficient Photocatalyst Towards Photodegradation of Tetracycline. Nanomaterials, 10, Article 53. <u>https://doi.org/10.3390/nano10010053</u>
- [22] Huang, D., Fu, X., Long, J., Jiang, X., Chang, L., Meng, S., et al. (2015) Hydrothermal Synthesis of MSn(OH)₆ (M = Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn) and Their Photocatalytic Activity for the Destruction of Gaseous Benzene. Chemical Engineering Journal, 269, 168-179. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.133</u>
- [23] Ye, Q., Liu, C., Wu, P., Wu, J., Lin, L., Li, Y., et al. (2022) Insights into Photocatalytic Degradation of Phthalate Esters over MsNo₃ Perovskites (M = Mg, Ca): Experiments and Density Functional Theory. Journal of Environmental Management, **307**, Article ID: 114511. <u>https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114511</u>
- [24] Li, M., Tang, Y., Shi, W., Chen, F., Shi, Y. and Gu, H. (2018) Design of Visible-Light-Response Core-Shell Fe₂O₃/CuBi₂O₄ Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity towards the Degradation of Tetracycline: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism Insight. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5, 3148-3154. https://doi.org/10.1039/c8qi00906f
- [25] Kudo, A. and Miseki, Y. (2009) Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, 38, 253-278. <u>https://doi.org/10.1039/b800489g</u>
- [26] Zhou, P., Yu, J. and Jaroniec, M. (2014) All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems. Advanced Materials, 26, 4920-4935. <u>https://doi.org/10.1002/adma.201400288</u>
- [27] Li, X., Xu, M., Shen, J., Wang, J., Zhu, L., Zhao, X., et al. (2023) Epitaxial-grafting Strategy to Boost Inert Hydroxide Photocatalytic Performance: A Case Study of SnO_x-MgSn(OH)₆. Journal of Catalysis, **428**, Article ID: 115145. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115145
- [28] Li, Q., Guan, Z., Wu, D., Zhao, X., Bao, S., Tian, B., et al. (2017) Z-scheme BiOCL-Au-CdS Heterostructure with Enhanced Sunlight-Driven Photocatalytic Activity in Degrading Water Dyes and Antibiotics. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5, 6958-6968. <u>https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01157</u>

- [29] Qin, Y., Xiong, J., Zhang, W., Liu, L., Cui, Y. and Gu, H. (2015) Facile Synthesis and Photocatalytic Performance of Mg2SnO4/SnO2 Heterostructures. *Journal of Materials Science*, **50**, 5865-5872. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9136-4
- [30] Nadernia, H.A., Haghighi, M. and Shabani, M. (2022) Textural/Structural Evolution of Cube/Cauliflower-Like MgSn(OH)₆ Nanophotocatalyst with Excellent Photocatalytic Degradation of Toxic Dye Pollutants. *Ceramics International*, 48, 17385-17399. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.003</u>
- [31] Tao, J., Sun, Z., Zhang, M., He, G. and Chen, X. (2017) Hydroxide MgSn(OH)₆: A Promising New Photocatalyst for Methyl Orange Degradation. *Electronic Materials Letters*, 13, 339-343. <u>https://doi.org/10.1007/s13391-017-6192-8</u>
- [32] Wang, P., Xue, W., Ye, J., Zhang, R., Kumar, R., Cai, W., et al. (2024) Efficient Glucose Isomerization to Fructose Using Photoregenerable MgSnO₃ Catalyst with Cooperative Acid-base Sites. ChemSusChem, 17, e202400637. https://doi.org/10.1002/cssc.202400637
- [33] 赖日裕. 多面体羟基锡酸盐 MSn(OH)₆(M=Zn, Mg)的可控合成及其催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2013.
- [34] Meng, S., Li, D., Sun, M., Li, W., Wang, J., Chen, J., et al. (2011) Sonochemical Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of a Novel Cube-Shaped CaSn(OH)₆. Catalysis Communications, 12, 972-975. <u>https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.02.026</u>
- [35] Moshtaghi, S., Gholamrezaei, S. and Salavati Niasari, M. (2017) Nano Cube of CaSnO₃: Facile and Green Co-Precipitation Synthesis, Characterization and Photocatalytic Degradation of Dye. *Journal of Molecular Structure*, **1134**, 511-519. <u>https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.098</u>
- [36] Baeissa, E.S. (2014) Novel Pd/CaSn(OH)₆ Nanocomposite Prepared by Modified Sonochemical Method for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye. *Journal of Alloys and Compounds*, **590**, 303-308. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.131</u>
- [37] Wang, H., Dong, X., Tang, R., Li, J., Sun, Y., Wang, Z., et al. (2020) Selective Breakage of C H Bonds in the Key Oxidation Intermediates of Gaseous Formaldehyde on Self-Doped CaSn(OH)₆ Cubes for Safe and Efficient Photocatalysis. Applied Catalysis B: Environmental, 277, Article ID: 119214. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119214
- [38] Kong, H.J., Won, D.H., Kim, J. and Woo, S.I. (2016) Sulfur-Doped G-C₃N₄/BiVo₄ Composite Photocatalyst for Water Oxidation under Visible Light. *Chemistry of Materials*, 28, 1318-1324. <u>https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04178</u>
- [39] Liang, C., Niu, C., Wen, X., Yang, S., Shen, M. and Zeng, G. (2017) Effective Removal of Colourless Pollutants and Organic Dyes by Ag@AgCl Nanoparticle-Modified CaSn(OH)₆ Composite under Visible Light Irradiation. *New Journal* of Chemistry, **41**, 5334-5346. <u>https://doi.org/10.1039/c7nj00162b</u>
- [40] Liu, T., Ma, X., Yang, L., Li, H., Li, H., Lee, S.W., *et al.* (2017) Highly Enhanced Photocatalytic Activity of CaSn(OH)₆ through Tuning CaSn(OH)₆/SnO₂ Heterostructural Interaction and Optimizing Fe³⁺ Doping Concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, **217**, 256-264. <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.080</u>
- [41] Wang, W., Bi, J., Wu, L., Li, Z. and Fu, X. (2009) Hydrothermal Synthesis and Catalytic Performances of a New Photocatalyst CaSnO₃ with Microcube Morphology. *Scripta Materialia*, **60**, 186-189. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.10.001
- [42] Li, H., Gao, Y., Gao, D. and Wang, Y. (2019) Effect of Oxide Defect on Photocatalytic Properties of MsNo₃ (M = Ca, Sr, and Ba) Photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 428-437. <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.076</u>
- [43] Wang, J., Asakura, Y., Hasegawa, T. and Yin, S. (2022) Morphology and Facet Tailoring of CaSnO₃ Assembled in Molten Salt with Defect-Mediated Photocatalytic Activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, Article ID: 108169. <u>https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108169</u>
- [44] Venkatesh, G., Palanisamy, G., Srinivasan, M., Vignesh, S., Elavarasan, N., Pazhanivel, T., et al. (2022) CaSnO3 Coupled G-C₃N₄S-Scheme Heterostructure Photocatalyst for Efficient Pollutant Degradation. *Diamond and Related Materials*, 124, Article ID: 108873. <u>https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108873</u>
- [45] Luo, Y., Chen, J., Liu, J., Shao, Y., Li, X. and Li, D. (2016) Hydroxide SrSn(OH)₆: A New Photocatalyst for Degradation of Benzene and Rhodamine B. *Applied Catalysis B: Environmental*, **182**, 533-540. <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.051</u>
- [46] Xue, Z., Li, F., Yu, C., Huang, J., Tao, F., Cai, Z., et al. (2022) Low Temperature Synthesis of SnSr(OH)₆ Nanoflowers and Photocatalytic Performance for Organic Pollutants. *International Journal of Materials Research*, 113, 80-90. <u>https://doi.org/10.1515/ijmr-2021-8333</u>
- [47] Zhang, W., Wang, Y., Wang, Y., Liang, Y. and Dong, F. (2022) Highly Efficient Photocatalytic NO Removal and in Situ DRIFTS Investigation on SrSn(OH)₆. *Chinese Chemical Letters*, 33, 1259-1262. <u>https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.07.065</u>

- [48] He, W., Li, J., Hou, X., Chen, P., Wang, H., Dong, X., et al. (2022) Light-Induced Secondary Hydroxyl Defects in Sr₁. xSn(OH)₆ Enable Sustained and Efficient Photocatalytic Toluene Mineralization. *Chemical Engineering Journal*, 427, Article ID: 131764. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131764</u>
- [49] Deng, A., Yu, C., Xue, Z., Huang, J., Pan, H. and Pei, L. (2022) Rare Metal Doping of the Hexahydroxy Strontium Stannate with Enhanced Photocatalytic Performance for Organic Pollutants. *Journal of Materials Research and Tech*nology, 19, 1073-1089. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.104
- [50] Tao, F., Xue, Z., Huang, J., Li, F., Cai, Z. and Pei, L. (2022) Rb(Dy)-Doped SrSn(OH)₆ for the Photodegradation of Gentian Violet. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **33**, 17343-17360. https://doi.org/10.1007/s10854-022-08612-z
- [51] Fu, M., Kang, H., Zhao, D., Ren, H., He, Y., Bai, J., *et al.* (2023) Constructing ZnSn(OH)₆/SrSn(OH)₆ Perovskite-Structured Hydroxide Heterojunction to Enhance Photocatalytic Degradation of Toluene. *Journal of Alloys and Compounds*, 953, Article ID: 170113. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170113</u>
- [52] Pei, L., Zhang, Y., Zhuang, L., Tao, F. and Xue, Z. (2023) Facile Synthesis and Enhanced Photocatalytic Properties of La₂O₃/SrSn(OH)₆ Nanorods. *Current Nanoscience*, **19**, 449-458. <u>https://doi.org/10.2174/1573413718666220701150802</u>
- [53] Yang, L., Yu, Y., Yang, W., Li, X., Zhang, G., Shen, Y., et al. (2021) Efficient Visible Light Photocatalytic NO Abatement over SrSn(OH)₆ Nanowires Loaded with Ag/Ag₂O Cocatalyst. Environmental Research, 201, Article ID: 111521. <u>https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111521</u>
- [54] Faisal, M., Harraz, F.A., Ismail, A.A., Alsaiari, M.A., Al-Sayari, S.A. and Al-Assiri, M.S. (2019) Novel Synthesis of Polyaniline/SrSnO₃ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Ceramics International*, 45, 20484-20492. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.027</u>
- [55] Zhang, X., Hu, J., Cao, Y., Xie, J., Jia, W., Wang, S., *et al.* (2018) Insights into Crystal Facets of Perovskite SrSnO₃ as High-Performance Photocatalysts toward Environmental Remediation. *Chemistry—A European Journal*, 24, 14111-14118. <u>https://doi.org/10.1002/chem.201803244</u>
- [56] Chantelle, L., Menezes de Oliveira, A.L., Kennedy, B.J., Maul, J., da Silva, M.R.S., Duarte, T.M., *et al.* (2020) Probing the Site-Selective Doping in SrSnO₃: Eu Oxides and Its Impact on the Crystal and Electronic Structures Using Synchrotron Radiation and DFT Simulations. *Inorganic Chemistry*, **59**, 7666-7680. <u>https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00664</u>
- [57] 黄秋锋,肖含兵,张晓凤,等. 氮硫共掺杂 SrSnO₃的制备及光催化降解染料研究[J]. 功能材料,2016,47(2):2219-2223.
- [58] Tao, F., Li, F., Huang, J., Xue, Z., Yu, C., Cai, Z., et al. (2021) A General Hydrothermal Growth and Photocatalytic Performance of Barium Tin Hydroxide/Tin Dioxide Nanorods. Crystal Research and Technology, 57, Article ID: 2100156. <u>https://doi.org/10.1002/crat.202100156</u>
- [59] Wang, X., Zhou, X., Jin, R., Tan, T., Ma, H., Fang, R., et al. (2023) Defect-Poor BaSn(OH)₆ Enhanced Charge Separation for Efficient Photocatalytic Degradation of Toluene. Journal of Environmental Sciences, 134, 86-95. <u>https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.10.036</u>
- [60] 杨莹. Eu 离子掺杂对 BaSnO3 在水中光催化产氧性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2020.
- [61] Bimli, S., Mulani, S.R., Choudhary, E., Manjunath, V., Shinde, P., Jadkar, S.R., et al. (2024) Perovskite BaSnO₃ Nanoparticles for Solar-Driven Bi-Functional Photocatalytic Activity: PEC Water Splitting and Wastewater Treatment. International Journal of Hydrogen Energy, 51, 1497-1507. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.163
- [62] 叶权运, 李想, 马晓蕊, 等. BaSnO3 钙钛矿光催化降解邻苯二甲酸二乙酯的机理研究[J]. 中国环境科学, 2023, 43(3): 1208-1215.
- [63] 王雪梅. 锡酸钡基钙钛矿材料光催化降解甲苯的性能与机理研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆工商大学, 2023.
- [64] Chen, X., Dong, Q., Chen, S., Zhang, Z., Zhang, X., Di, Y., et al. (2023) Halloysite Nanotubes Supported BiVo₄/BaSnO₃ P-N Heterojunction Photocatalysts for the Enhanced Degradation of Methylene Blue under Visible Light. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 664, Article ID: 131143. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131143
- [65] Baoum, A.A. and Ismail, A.A. (2023) Enhanced Photocatalytic Efficiency of Highly Effective and Stable Perovskite BaSnO₃ with Monoclinic Li₂MnO₃ Nanoparticles: Atrazine a Case Study of Herbicide. *Ceramics International*, 49, 23227-23237. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.152</u>
- [66] Chen, S., Liu, R., Kuai, Z., Li, X., Lian, S., Jiang, D., *et al.* (2022) Facile Synthesis of a Novel BaSnO₃/MXene Nanocomposite by Electrostatic Self-Assembly for Efficient Photodegradation of 4-Nitrophenol. *Environmental Research*, 204, Article ID: 111949. <u>https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111949</u>