

Al 掺杂 SrTiO₃ 的合成调控及其光催化全分解水性能

罗雅玲^{a,b} 庄展洋^{a,b} 范峰滔^{*,a} 李灿^{*,a,b}

(^a 中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室 洁净能源国家实验室(筹) 大连 116023)

(^b 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 Al 掺杂钛酸锶(SrTiO₃:Al)是目前唯一表观量子效率可接近 100%的粉末光催化全分解水体系。深入研究其高效光生电荷分离与表面反应效率的作用机制,对于合理设计高性能光催化剂、推进规模化太阳能制氢具有重要意义。可控合成光催化全分解水性能优异的 SrTiO₃:Al 模型体系,是揭示其高效光生电荷利用机制的基础。本研究系统地探讨了熔盐法制备 SrTiO₃:Al 过程中合成温度、Al₂O₃ 种类与添加量以及前驱体 SrTiO₃ 的性质对样品光催化全分解水性能的影响。研究表明, SrTiO₃:Al 的最优合成温度为 1423 K; 适宜的 Al₂O₃ 源为 γ -Al₂O₃ 和含有 80% α 相的 Al₂O₃; 对于水热合成的 SrTiO₃ 前驱体, 最优 Al₂O₃ 添加量为 1 mol%(相对于 SrTiO₃); 而对于固相合成的 SrTiO₃, 最优 Al₂O₃ 添加量为 1~2 mol%。其中, 结晶性较高的固相法合成的 SrTiO₃ 是制备最优光催化性能的 2%-SrTiO₃:Al 的理想前驱体。

关键词 铝掺杂钛酸锶; 光催化全分解水; 熔盐法; 粉末光催化剂

Synthesis Control of Al-Doped SrTiO₃ and Its Photocatalytic Performance for Overall Water Splitting

Luo, Yaling^{a,b} Zhuang, Zhanyang^{a,b} Fan, Fengtao^{*,a} Li, Can^{*,a,b}

(^a State Key Laboratory of Catalysis, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

(^b University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Al-doped SrTiO₃ (SrTiO₃:Al) is currently the only known particulate photocatalyst that achieves near-unity apparent quantum efficiency (AQE) for overall water splitting. The underlying mechanism by which Al doping enhances photocatalytic performance has attracted widespread attention, as uncovering how photogenerated charges are efficiently utilized is critical for the rational design of high-performance photocatalysts. Such insights are essential for advancing scalable solar-to-hydrogen conversion technologies. Developing SrTiO₃:Al model photocatalysts with well-defined structures and high activity is therefore fundamental to elucidating the mechanisms behind their exceptional charge separation and surface reaction efficiencies. In this work, we systematically investigate the effects of various synthesis parameters on the photocatalytic performance of SrTiO₃:Al prepared via a flux method. The parameters studied include the temperature, the phase and amount of Al₂O₃ dopant, and the morphology and crystallinity of the SrTiO₃ precursor. The photocatalytic activity of SrTiO₃:Al exhibits a volcano-type dependence on the synthesis temperature, with the highest activity achieved at 1423 K. The crystal structure of the Al₂O₃ dopant also plays a critical role: γ -Al₂O₃ and partially crystalline α -Al₂O₃ (with 80% α -phase) lead to markedly improved performance. The optimal amount of Al₂O₃ added depends strongly on the type of precursor, 1 mol% for hydrothermally synthesized precursors and 1~2 mol% for those prepared via solid-state synthesis. At a fixed Al₂O₃ content of 2 mol%, the properties of the precursor significantly affect the final particle morphology, size distribution, and crystallinity. The best-performing sample exhibits high crystallinity and a narrow particle size distribution centered around 200 nm. Al doping in SrTiO₃:Al not only repairs lattice defects and suppresses excessive grain growth but also promotes the exposure of high-index facets. These findings suggest that multiple synthesis parameters synergistically govern the doping concentration and spatial distribution of Al, ultimately modulating lattice quality, particle structure, and charge separation efficiency—thereby determining the overall water splitting activity of SrTiO₃:Al.

Keywords Al doped SrTiO₃; photocatalytic overall water splitting; flux method; particulate photocatalyst

1 引言

随着化石能源的急剧消耗与全球能源需求之间矛盾的日益加剧, 以及一次能源利用与消耗过程中带来的

日益严重的环境污染问题, 发展可持续的清洁能源迫在眉睫^[1-2]。太阳能作为一种取之不尽、清洁环保的可再生能源, 对其高效利用被视为缓解能源危机、实现“零碳”排放的重要发展方向。其中, 通过粉末光催化体系

* E-mail: ftfan@dicp.ac.cn; canli@dicp.ac.cn; Tel.: +86-411-84379027 (F.F.); +86-411-84379070 (C.L.); Fax: +86-411-84694447.

Received May 8, 2025; published May 23, 2025.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22088102).

项目受国家自然科学基金(No. 22088102)资助。

实现太阳能驱动的全分解水规模化生产绿色氢能(“绿氢”)是高效利用太阳能的关键技术路径之一,具有广阔的发展前景^[3-6].

钙钛矿型 SrTiO_3 因其优异的化学稳定性和合适的能带结构,成为紫外区经典的全分解水粉末光催化剂之一^[7]. 早在 1980 年, Domen 等^[8]首次报道了以 NiO 为助催化剂的 SrTiO_3 体系实现了光催化全分解水,开启了 SrTiO_3 基光催化全分解水体系的研究. 光催化全分解水体系的效率主要由光生电荷分离效率和表面反应效率共同决定^[4,9], 因此,围绕这两个核心环节,研究者们采取了多种策略以提升 SrTiO_3 体系中的光生电荷利用率. 一方面,通过暴露 SrTiO_3 的非对称晶面,利用晶面间内建电场促进电荷分离^[10-11]; 另一方面,通过调控 SrTiO_3 的尺寸与形貌,构建多孔结构以缩减光生载流子的迁移距离并增加表面反应位点^[12]. 此外,利用 SrTiO_3 边角、棱与面心之间的电荷分离效应,选择性地负载氧化与还原助催化剂,使之在空间上分离,可进一步提升光生电荷分离效率,从而提升光催化活性^[13-15]. 与此同时,利用掺杂工程调控 SrTiO_3 的缺陷分布与类型,抑制作为复合中心的缺陷,也可增强光生载流子的利用率^[11,16]. 其中,对 SrTiO_3 进行 Al 掺杂被证实是极大提升该体系光生电荷利用率的有效策略之一^[17-18]. 采用熔盐法制备 Al 掺杂的 SrTiO_3 ($\text{SrTiO}_3\text{:Al}$), 在负载有 $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3\text{-CoOOH}$ 双助催化剂的条件下,其在 360 nm 波长处可实现高达 95.6% 的表观量子效率^[9], 这意味着该体系中几乎所有的光生电子和空穴均参与到光催化全分解水反应中. $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 光催化全分解水体系极高的光生电荷利用效率引起了研究者们对背后电荷分离与利用机制的广泛关注^[20-25].

制备高效光催化全分解水性能的 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 是研究其高效电荷利用率的基础. 然而, $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 在高温熔盐制备过程中,其形貌、尺寸、结晶性和缺陷状态等会受到多种因素的影响,进而显著影响其光催化全分解水性能及相关机理研究的可重复性与可靠性. 因此,系统研究熔盐过程中各关键合成参数对 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 结构与光催化全分解水性能的影响,对实现可控合成高活性模型 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 催化剂,进而深入研究该体系中高效电荷分离与表面反应机制,具有重要的科学意义.

在本工作中,我们系统地考察了熔盐制备 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 过程中,合成温度、 Al_2O_3 种类与添加量、以及前驱体类型等因素对材料形貌、结晶性及其光催化全分解水性能的影响. 结果表明, $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化全分解水活性与熔盐处理温度呈现典型的“火山型”关系,其中熔盐的最优温度为 1423 K. 不同 Al_2O_3 源对 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化性能存在显著影响,其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和含有 80% α 相的 Al_2O_3 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0.8)$) 作为 Al 源时表现最佳. 前驱体 SrTiO_3 的类型会影响 Al_2O_3 的最优添加量: 对于水热合成的 SrTiO_3 而言,最优 Al_2O_3 添加量为 1 mol%(相对

于 SrTiO_3); 而当前驱体为固相合成的 SrTiO_3 时,最优 Al_2O_3 添加量为 1~2 mol%. 进一步研究表明,结晶性较高的固相法合成的 SrTiO_3 是实现 2%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 优异光催化性能的理想前驱体. 此外,我们发现熔盐掺 Al 可有效修复 SrTiO_3 的晶格、提高结晶质量,并可抑制颗粒过度生长,利于高指数晶面的暴露. 这可能是提升 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 中光生电荷的分离与反应效率,从而显著提升其光催化全分解水性能的原因之一.

2 结果与讨论

2.1 熔盐温度对 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 光催化性能的影响

考虑到刚玉坩埚在高温熔盐过程中可作为额外的 Al 源对 SrTiO_3 实现 Al 掺杂,我们以水热合成的十八面体 SrTiO_3 为前驱体,首先探究在未额外添加 Al_2O_3 的条件下,熔盐反应温度对 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 光催化全分解水性能的影响. 如图 1a 所示,样品的光催化活性随着合成温度先上升后下降,与熔盐温度呈现出一个火山型关系,最优活性对应的合成温度为 1423 K. 图 1b 展示了该组 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 样品的 X 射线衍射图(XRD),图 1c 是该组样品(111)面对应衍射峰的放大图(为了便于比较,后续样品 XRD 放大区域皆为此衍射峰). 由图可知,所有样品均呈现良好的 SrTiO_3 晶相,仅在 1473 K 条件下合成的样品衍射峰向高角度轻微偏移,表明该样品的晶格发生轻度收缩. 该现象可能归因于较高温下 Al^{3+} 取代 Ti^{4+} 的比例增加^[17,22-24],或者温度升高诱导氧空位增加^[26-29]. 从对应的扫描电子显微镜图(SEM)(图 1d~1g)可知,样品粒径集中在 200~400 nm 之间,随着熔盐温度升高, $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 立方体顶角高指数晶面区域比例先变大后变小. 这说明在此温度区间,熔盐温度对粒径的影响较小,但是会调节高指数晶面区域与(001)面的比例,这可能是影响其光催化全分解水性能的因素之一.

在此基础上,我们进一步引入 1 mol% 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为外源 Al 源,考察在不同熔盐温度下所得的 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化活性(图 2a). 结果显示,1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化活性同样与熔盐温度呈现火山型关系,最优光催化活性样品所对应的反应温度仍为 1423 K,与文献报道相一致^[19,30-31]. XRD 衍射图(图 2b, 2c)表明,1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 样品在所有温度下均保持良好结晶性. 在 1273 K 时,衍射峰向高角偏移,这可能是高温过程中氧空位的生成引起的晶格收缩. 随着温度逐渐升高,Al 掺杂逐渐增强,尽管 Al^{3+} 取代 Ti^{4+} 同样会引起晶格收缩,但其在一定程度上也可抑制氧空位的形成,有助于晶格修复^[20]. 因此,1423~1473 K 下样品的晶格间距相比 1273 K 样品更接近于 SrTiO_3 本身的晶格. Al 掺杂对晶格的修复和缺陷的钝化可能是提升 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 电荷分离效率,从而增强其光催化活性的原因之一. 如图 2d~2i 所示,1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 样品的粒径范围依然集中在

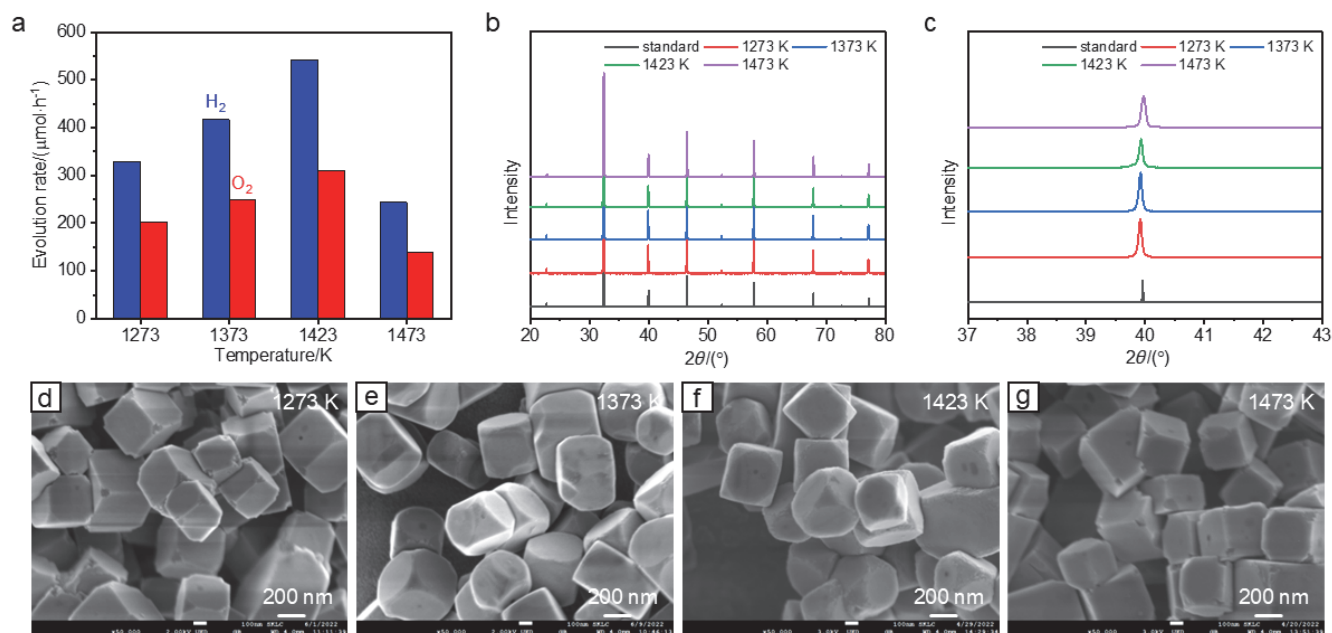


图 1 (a)未添加 Al_2O_3 时不同温度下熔盐制备 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化活性图; (b)对应样品的 XRD 图; (c)是(b)中部分区域的放大 XRD 图; (d~g)是该组 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 样品对应的 SEM 图; 光催化活性测试条件: 100 mg 光催化剂分散于 100 mL 去离子水中, 助催化剂的负载为 0.1% (w) Rh-0.05% (w) Cr_2O_3 -0.05% (w) CoOOH

Figure 1 (a) Photocatalytic overall water splitting activities of $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ synthesized via the flux method at various temperatures without Al_2O_3 addition. (b) XRD patterns of the corresponding samples. (c) Enlarged XRD patterns in (b). (d~g) SEM images of the corresponding $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ samples. Photocatalytic reaction conditions: 100 mg of photocatalyst loaded with 0.1% (w) Rh, 0.05% (w) Cr_2O_3 , 0.05% (w) CoOOH, dispersed in 100 mL deionized water

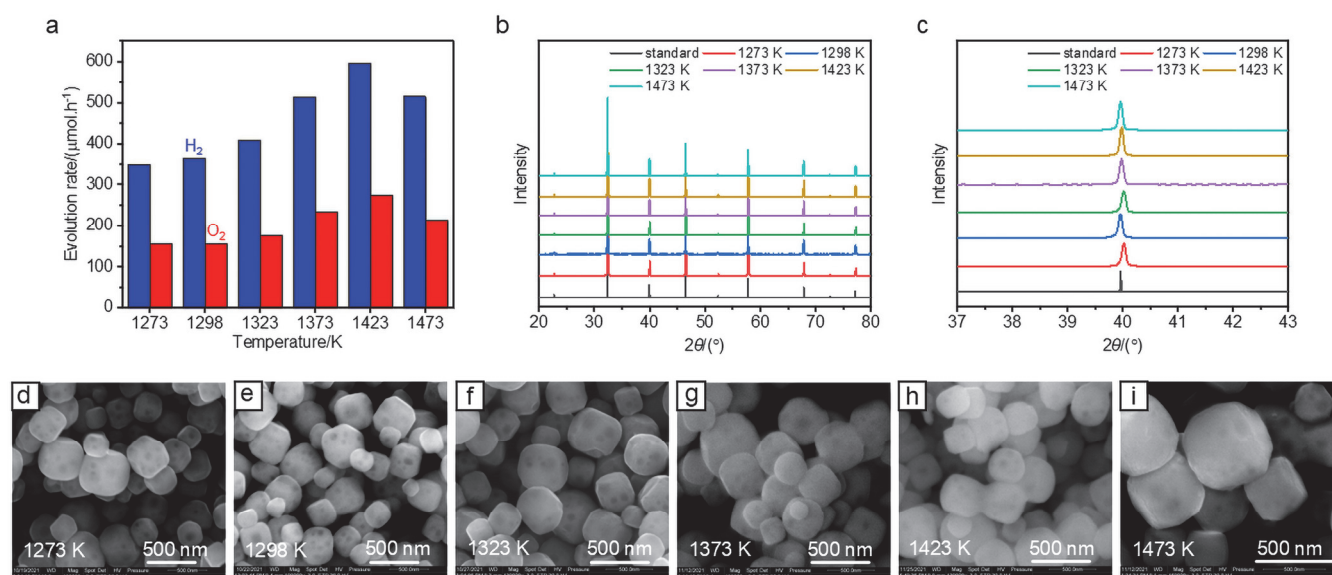


图 2 (a)添加 1 mol% 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时不同温度下熔盐制备 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化全分解水活性(a)和对应的 XRD 衍射图(b); (c)是图(b)部分区域的放大 XRD 图; (d~i)不同熔盐温度下制备 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的 SEM 图; 光催化活性测试条件: 100 mg 光催化剂分散于 100 mL 去离子水中, 助催化剂的负载为 0.1% (w) Rh-0.05% (w) Cr_2O_3 -0.05% (w) CoOOH

Figure 2 (a) Photocatalytic overall water splitting activities of 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ synthesized via the flux method at various temperatures with the addition of 1 mol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (b) XRD patterns of the corresponding samples in (a). (c) Enlarged XRD patterns in (b). (d~i) SEM images of 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ synthesized via the flux method at various temperatures with the addition of 1 mol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Photocatalytic reaction conditions: 100 mg of photocatalyst loaded with 0.1% (w) Rh, 0.05% (w) Cr_2O_3 , 0.05% (w) CoOOH, dispersed in 100 mL deionized water

200~400 nm 之间, 立方体顶角和棱边处的高指数晶面区域暴露的比例明显高于未额外添加 Al_2O_3 的对比样品, 颗粒形貌也表现出更加“圆润”的特征. 这表明, 在

相同熔盐温度条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的引入并未显著改变 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的粒径与整体形貌, 但是会促进高指数晶面的形成, 之前文献也证实了这一点^[23].

2.2 Al_2O_3 的类型对 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 光催化性能的影响

为了探索不同晶相的 Al_2O_3 前驱体对熔盐法制备 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的影响, 我们选取 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、80% α 相的 Al_2O_3 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0.8)$) 以及纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为 Al 源, 控制其添加量均为 1 mol%, 以水热合成的十八面体 SrTiO_3 为前驱体, 在 1423 K 下通过熔盐法制备了系列 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 样品, 其光催化全分解水活性如图 3a 所示. 结果表明, 在相同合成条件和 Al_2O_3 添加量下, 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化性能明显受到 Al_2O_3 晶相的影响, 其中, 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0.8)$ 为 Al 源所得的样品表现出相近的高活性; 而使用纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为 Al 源时, 所制备的 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 样品的光催化活性显著降低. 进一步的结构与形貌分析显示(图 3b~3f), 所有样品均具有良好的结晶性, 粒径集中分布在 200~400 nm 之间, 并且粒子的棱角区域显示出较高比例的高指数晶面暴露. 上述结果表明, Al 源的晶相并未显著影响 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 结晶性或者宏观形貌. 因此, 其性能差异更可能源于不同 Al_2O_3 晶相在掺杂过程中的反应性质差异, 进而导致 Al 在 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 晶体中的实际掺杂浓度或者空间分布存在差异, 影响了光生电荷分离与反应, 最终导致光催化活性的变化.

2.3 Al_2O_3 的添加量对 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 光催化性能的影响

我们以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为单一添加 Al 源, 系统地考察了不同 Al_2O_3 添加量对 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 光催化全分解水性能的影响.

结果显示, 当以水热合成的十八面体 SrTiO_3 为前驱体时, 添加 1 mol% 的 Al_2O_3 所得的 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 光催化全分解水性能最佳, 进一步增加 Al_2O_3 的添加量会导致其光催化性能显著下降(图 4a). XRD 衍射图(图 4b, 4c)表明, 熔盐掺 Al 后生成的 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 相较于未掺杂的十八面体 SrTiO_3 前驱体, 对应衍射峰向高角偏移, 峰型更加尖锐, 表明熔盐掺 Al 诱导了晶格收缩, 且提高了晶体质量. 图 5a~5e 展示了十八面体 SrTiO_3 及不同 Al_2O_3 添加量下合成的 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的 SEM 图. 所有样品的粒径均集中在 200~400 nm 范围, 形貌差异较小. 然而, 与前驱体 SrTiO_3 相比, $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 立方体顶角高指数晶面区域的暴露比例有所提高. 这表明, 在以十八面体 SrTiO_3 为前驱体的条件下, Al_2O_3 添加量的变化不会显著影响 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的宏观形貌或尺寸, 其对光催化性能的调控更可能是通过影响 Al 的实际掺杂量或其在晶格中的分布, 从而影响光生载流子的分离与反应.

当前驱体更换为固相合成的 SrTiO_3 后, Al_2O_3 的添加量为 2 mol% 时对应 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化活性仅较 1 mol% 略有提升; 但当 Al_2O_3 添加量进一步提升至 3 mol% 及以上时, $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化全分解水性能则明显下降(图 4d). XRD 衍射图(图 4e, 4f)显示, 相较于水热合成的前驱体, 固相合成的 SrTiO_3 的衍射峰更接近标准参考位置, 表明其结晶性更优. 随着 Al_2O_3 添加量的改

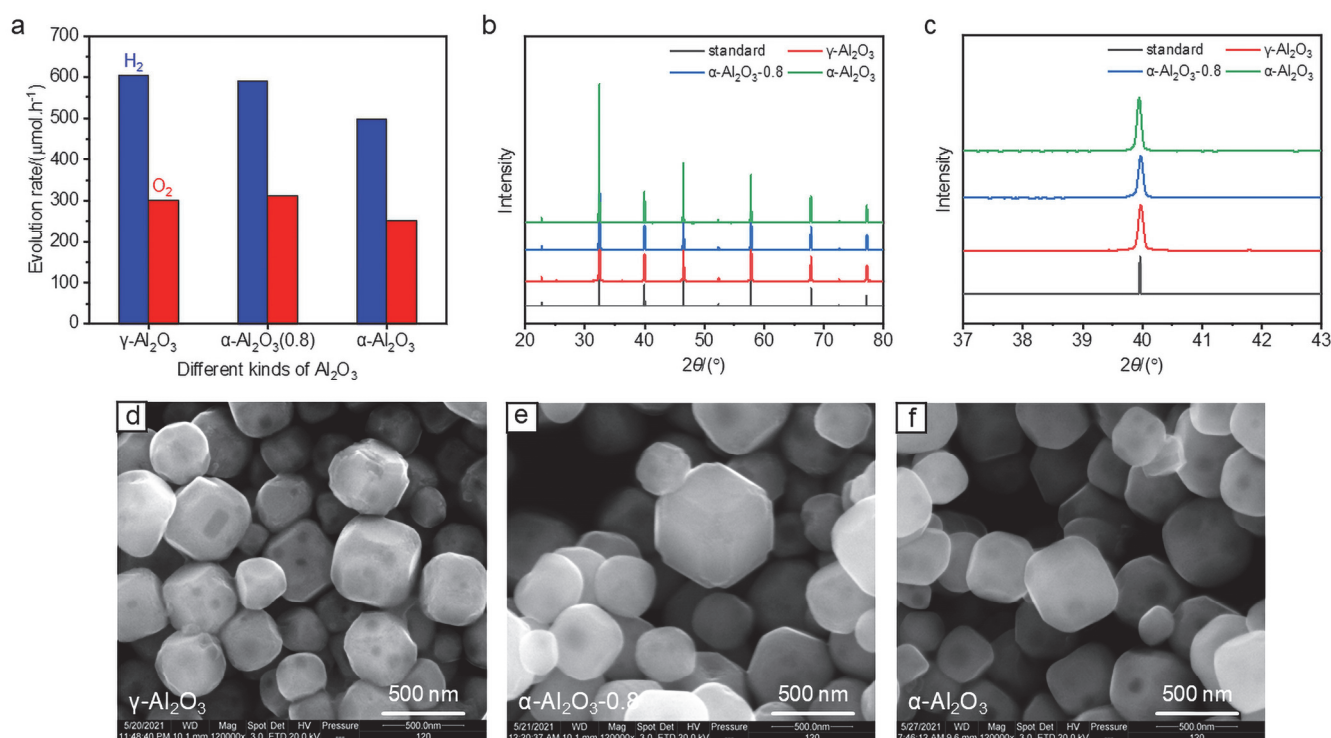


图 3 添加量为 1 mol%, Al 源分别为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0.8)$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 合成 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的光催化活性(a)与对应的 XRD 衍射图(b); (c) 是图(b)部分区域的放大 XRD 图; (d~f) 是对应 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的 SEM 图; 光催化活性测试条件: 100 mg 光催化剂分散于 100 mL 去离子水中, 助催化剂的负载为 0.1% (w) Rh-0.05% (w) Cr_2O_3 -0.05% (w) CoOOH

Figure 3 (a) Photocatalytic overall water splitting activities of 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ synthesized via the flux method with the addition of 1 mol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0.8)$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectively. (b) XRD patterns of the 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ in (a). (c) Enlarged XRD patterns in (b). (d~f) SEM images of the corresponding 1%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ samples. Photocatalytic reaction conditions: 100 mg of photocatalyst loaded with 0.1% (w) Rh, 0.05% (w) Cr_2O_3 , 0.05% (w) CoOOH, dispersed in 100 mL deionized water

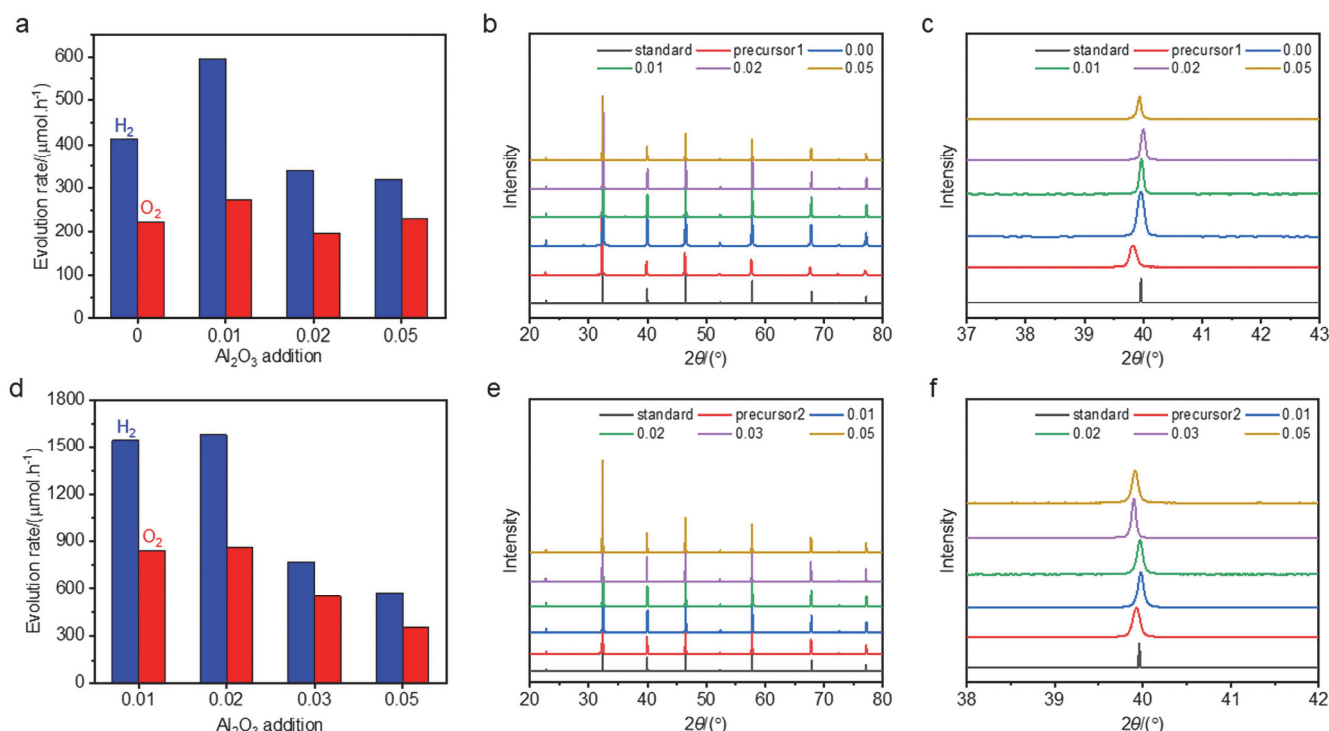


图4 以十八面体 $SrTiO_3$ 为前驱体调节 $\gamma-Al_2O_3$ 的添加量合成 $SrTiO_3:Al$ 的光催化活性(a)与 XRD 衍射图(b); (c)是图(b)部分区域的放大 XRD 图; (a)中的光催化活性测试条件: 100 mg 光催化剂分散于 100 mL 去离子水中, 助催化剂的负载为 0.1% (w) Rh-0.05% (w) Cr_2O_3 -0.05% (w) CoOOH; 以固相合成的 $SrTiO_3$ 为前驱体调节 $\gamma-Al_2O_3$ 的添加量合成 $SrTiO_3:Al$ 的光催化活性(d)与 XRD 衍射图(e); (f)是图(e)部分区域的放大 XRD 图; (d)中的光催化活性测试条件: 130 mg 光催化剂分散于 100 mL 去离子水中, 助催化剂的负载为 0.1% (w) Rh-0.05% (w) Cr_2O_3 -0.05% (w) CoOOH

Figure 4 (a) Photocatalytic overall water splitting activities of $SrTiO_3:Al$ synthesized via the flux method with varying addition amounts of $\gamma-Al_2O_3$ using 18-facet $SrTiO_3$ as the precursor. (b) XRD patterns of $SrTiO_3:Al$ samples in (a). (c) Enlarged XRD patterns in (b). Photocatalytic reaction conditions in (a): 100 mg of photocatalyst loaded with 0.1% (w) Rh, 0.05% (w) Cr_2O_3 , 0.05% (w) CoOOH, dispersed in 100 mL deionized water. (d) Photocatalytic overall water splitting activities of $SrTiO_3:Al$ synthesized via the flux method with varying addition amounts of $\gamma-Al_2O_3$ using solid-state-derived $SrTiO_3$ as the precursor. (e) XRD patterns of $SrTiO_3:Al$ samples in (d). (f) Enlarged XRD patterns in (e). Photocatalytic reaction conditions in (d): 130 mg of photocatalyst loaded with 0.1% (w) Rh, 0.05% (w) Cr_2O_3 , 0.05% (w) CoOOH, dispersed in 100 mL deionized water

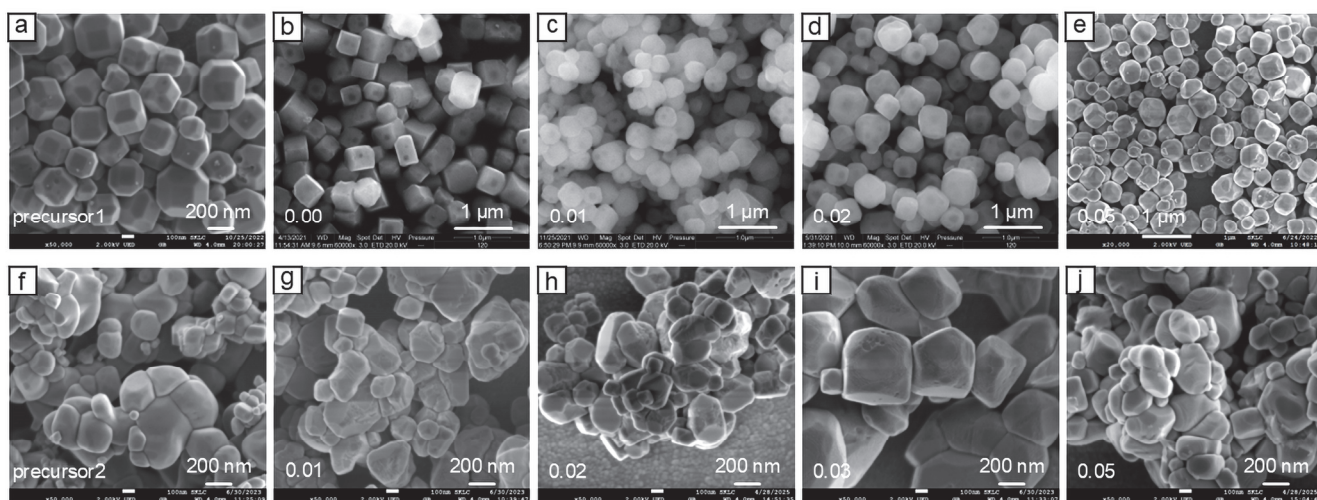


图5 (a~e)十八面体 $SrTiO_3$ 与以其为前驱体在对应 Al_2O_3 添加量下合成的 $SrTiO_3:Al$ 的 SEM 图; (f~j)固相合成的 $SrTiO_3$ 与以其为前驱体在对应 Al_2O_3 添加量下合成的 $SrTiO_3:Al$ 的 SEM 图

Figure 5 (a~e) SEM images of 18-facet $SrTiO_3$ and the corresponding $SrTiO_3:Al$ samples with various Al_2O_3 additions. (f~j) SEM images of $SrTiO_3$ prepared via solid-state reaction and the corresponding $SrTiO_3:Al$ samples synthesized with various Al_2O_3 additions

变, $SrTiO_3:Al$ 的衍射峰位置仅在参考峰附近发生微小偏移, 表明晶格间距的变化较小. 图 5f~5j 展示了不同 Al_2O_3 添加量下所得的 $SrTiO_3:Al$ 与其固相合成前驱体的

SEM 图. 结果显示, 当 Al_2O_3 的添加量为 1 mol%、2 mol%和 5 mol%时, $SrTiO_3:Al$ 的粒径和形貌相较于前驱体并没有显著的差异; 而当添加量为 3 mol%时,

SrTiO₃:Al 的粒径明显增大, 分布趋于集中, 但并未在相应的光催化活性上体现增益。

综上所述, Al₂O₃ 的添加量对 SrTiO₃:Al 的光催化活性具有显著影响, 且该影响与前驱体类型相关。在本工作中, 水热合成的十八面体 SrTiO₃ 前驱体对应的最优 Al₂O₃ 添加量为 1 mol%; 而对于固相合成的 SrTiO₃, 最优 Al₂O₃ 添加量在 1~2 mol% 之间。前驱体结晶性的差异可能会影响 Al 的掺杂效率与分布状态, 从而导致最优 Al₂O₃ 添加量的差异。

2.4 前驱体的形貌与结晶性对 SrTiO₃:Al 光催化性能的影响

我们在恒定 γ -Al₂O₃ 添加量为 2 mol% 的条件下, 考察了不同形貌与结晶性的 SrTiO₃ 前驱体对熔盐法合成 SrTiO₃:Al 光催化性能的影响。图 6a~6e 展示了用于熔盐掺 Al 的各类 SrTiO₃ 前驱体的 SEM 图, 对应的掺杂产物 2%-SrTiO₃:Al 的 SEM 图见图 6f~6j。比较掺杂前后 SrTiO₃ 的形貌可知: 当前驱体粒径集中在 200~400 nm 时(图 6a, 6b, 6c), 掺杂后的 2%-SrTiO₃:Al 粒径分布变化较小, 但其高指数晶面区域暴露程度会显著提高, 表现为粒子棱角区形貌趋于圆滑过渡(图 6f, 6g, 6j); 而当前驱体中粒径大于 400 nm 的颗粒比例较高时(图 6c, 6d), 对应的 2%-SrTiO₃:Al 中这类大粒子明显减小(图 6h, 6i)。这表明, 熔盐掺 Al 会在一定程度上抑制 SrTiO₃:Al 粒子的过度生长^[17]。

图 7a, 7b 为不同前驱体 SrTiO₃ 的 XRD 衍射图。尽管所有样品均为 SrTiO₃ 相, 前驱体 SrTiO₃ 之间仍表现出一定的结晶性和晶格间距差异。其中, 前驱体 B(十八面体 SrTiO₃) 的衍射峰相较于标准位置明显向小角偏移, 且峰型较宽, 反映出其相对较差的结晶性与晶格膨胀的特征。掺 Al 后, 除样品 A' 外, 所有 2%-SrTiO₃:Al 的 XRD 图谱均呈现出尖锐且对称的衍射峰(图 7c, 7d), 表明掺

杂后的样品结晶性普遍较高。进一步分析发现, 所有 2%-SrTiO₃:Al 的衍射峰相较于前驱体均更接近标准参考位置, 整体偏移显著减小(图 7b, 7d), 说明熔盐掺 Al 过程有利于 SrTiO₃ 的晶格修复。图 7e 展示了 2%-SrTiO₃:Al 样品的光催化全分解水活性。结果显示, A' 样品的光催化活性最低, 可能与其较差的结晶性相关; B' 样品的活性次之, 这可能源于其前驱体 B 的结晶性较差, 继而影响了 Al 的掺杂效果; C' 样品的活性低于 D' 和 E', 这可能源于其较大的平均粒径影响了体相光生电荷向表面的迁移效率。综合而言, 具有良好的结晶性且粒径集中于约 200 nm 的 2%-SrTiO₃:Al 表现出最优的光催化全分解水性能。

3 结论

本工作系统地研究了熔盐法制备 SrTiO₃:Al 过程中, 熔盐温度、Al₂O₃ 类型与添加量以及前驱体 SrTiO₃ 的形貌和结晶性对其光催化全分解水性能的影响。结果表明, 熔盐掺 Al 过程不仅有利于修复 SrTiO₃ 晶格、抑制粒子过度生长, 还能促进高指数晶面的暴露。熔盐过程中多种因素可能共同影响 SrTiO₃:Al 中 Al 的掺杂浓度和分布, 进而调控其晶格修复程度、粒子形貌与尺寸分布。这些因素可能对该体系光生电荷分离与反应效率产生了影响, 继而影响了 SrTiO₃:Al 最终的光催化全分解水活性。

4 实验部分

4.1 原料与试剂

SrCl₂·6H₂O (99.99%), Al₂O₃ (99.99%), SrCO₃ (99.95%), TiO₂ (99.8%), LiOH·H₂O (99.95%) 均来自 Macklin 公司; TiCl₄ (99.99%) 来自 Aladdin 公司; 1,2-丙二醇(C₃H₈O₂)、乙醇(C₂H₆O)、Co(NO₃)₂·6H₂O、KCrO₄ 均

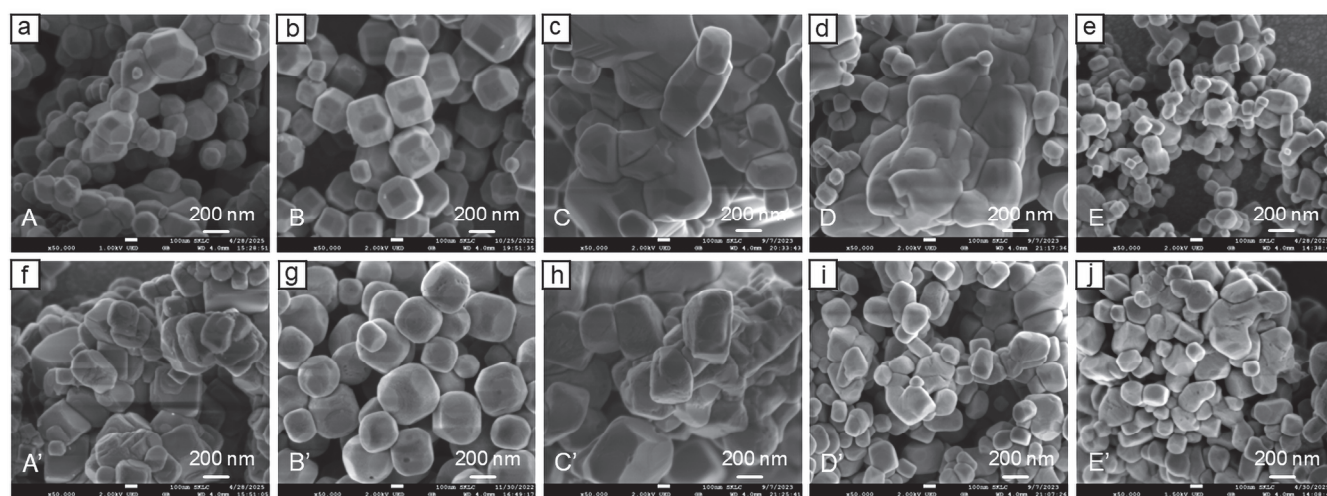


图 6 前驱体 SrTiO₃ 的 SEM 图(a~e)和对应 2%-SrTiO₃:Al 的 SEM 图(f~j)
Figure 6 SEM images of SrTiO₃ precursors (a~e) and the corresponding 2%-SrTiO₃:Al samples (f~j)

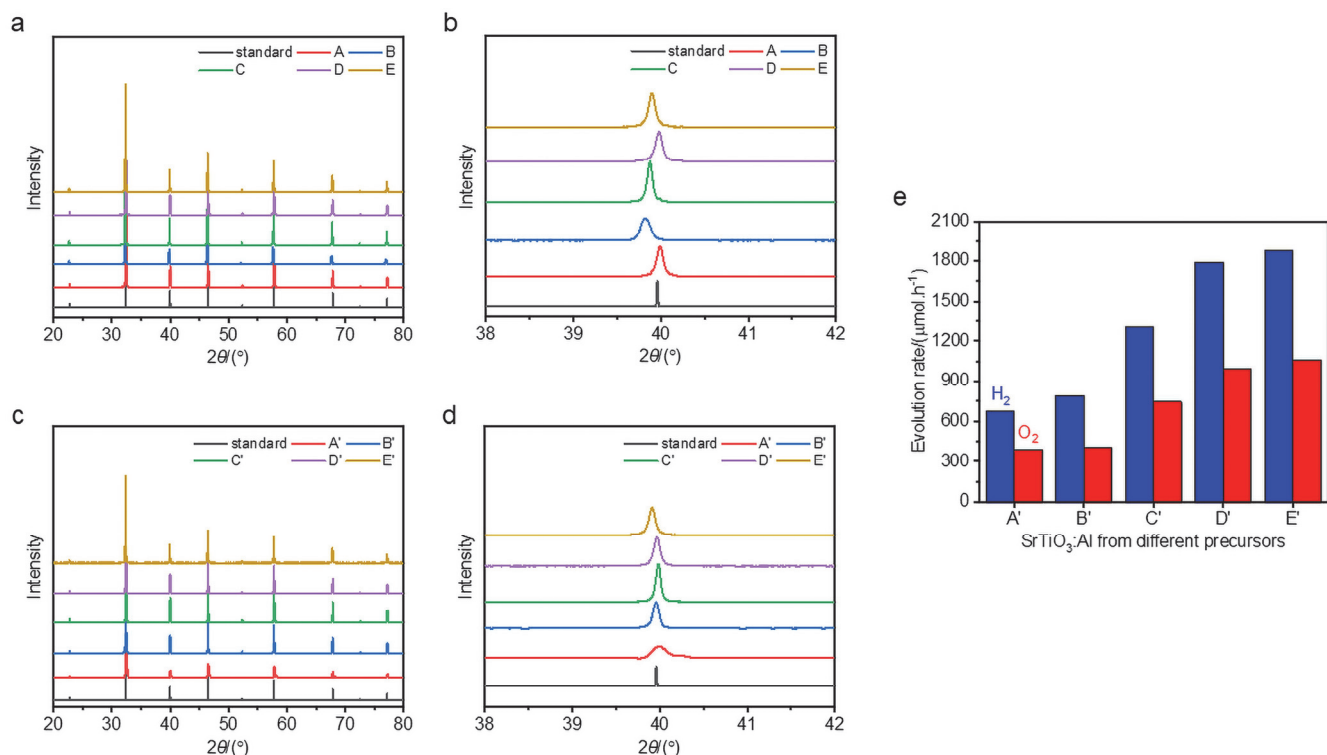


图7 前驱体 SrTiO_3 的 XRD 衍射图(a); (b)是图(a)部分区域的放大 XRD 图; 各类 2%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 的 XRD 衍射图(c)和光催化全分解水活性(e); (d)是图(c)部分区域的放大 XRD 图; 光催化活性测试条件: 130 mg 光催化剂分散于 100 mL 去离子水中, 助催化剂的负载为 0.1% (w) Rh-0.05% (w) Cr_2O_3 -0.05% (w) CoOOH

Figure 7 (a) XRD patterns of the SrTiO_3 precursors. (b) Enlarged XRD patterns in (a). XRD patterns (c) and photocatalytic overall water splitting activities (e) of the corresponding 2%- $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ samples. (d) Enlarged XRD patterns in (c). Photocatalytic reaction conditions: 130 mg of photocatalyst loaded with 0.1% (w) Rh, 0.05% (w) Cr_2O_3 , 0.05% (w) CoOOH, dispersed in 100 mL deionized water

为分析纯, 来自国药控股化学试剂有限公司; $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98%)来自安耐吉化学。

4.2 光催化剂的制备

水热法与固相法合成 SrTiO_3 的具体制备步骤参考之前的文献^[10,32-35], 此处不再赘述。

本研究中的 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 通过高温熔盐煅烧制备。针对不同合成温度下的 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$, 选用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为 Al 源。其制备流程如下: 按物质的量比 $n(\text{SrTiO}_3) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 : x : 10$ ($x=0$ 或 0.01)称取相应原料, 加入适量乙醇, 将上述原料在玛瑙研钵中充分研磨混匀, 直至乙醇完全挥发。所得的均匀混合的前驱体粉末置于刚玉坩埚中, 分不同批次于 1273、1298、1323、1373、1423 和 1473 K 下煅烧 10 h, 冷却至室温后, 用去离子水洗涤 5 次以除去残余的 SrCl_2 , 并在 80 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h。考察不同 Al_2O_3 种类对 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 光催化性能的影响中, 保持合成温度为 1423 K, 反应时间为 10 h, 只更换 Al_2O_3 原料。分别选用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 (80% α 相)以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为掺杂源, 添加量 $x=0.01$ 。

在不同 Al_2O_3 添加量条件下制备 $\text{SrTiO}_3\text{:Al}$ 时, 固定 Al 源为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 合成温度为 1423 K, 反应时间为 10 h。

对于水热合成的十八面体 SrTiO_3 , Al_2O_3 添加量分别为 $x=0.00$ 、0.01、0.02、0.05; 对于固相合成的 SrTiO_3 而言, Al_2O_3 的添加量分别为 $x=0.01$ 、0.02、0.03、0.05。文中所述的 Al_2O_3 添加量均为相对于 SrTiO_3 的物质的量分数。研究不同 SrTiO_3 前驱体对掺杂效果的影响时, Al 源固定为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 添加量为 $x=0.02$, 合成温度为 1423 K, 反应时间为 10 h。

4.3 样品表征

样品的形貌通过扫描电子显微镜(SEM)表征, 所用仪器型号为 FEI-Quanta200FEG 与 JSM-7900F; 样品物相结构采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征, 仪器型号为 SmartLab-Rigaku Co., 扫描速率设定为 10 (°)/min。

4.4 光催化性能测试

光催化性能测试在一套密闭的气体循环系统中进行, 该系统由冷凝装置、玻璃反应器、磁力搅拌器、真空泵以及气相色谱仪组成。反应前, 抽除系统内的空气, 实验过程中将反应温度维持在 287 K 至 289 K 之间。光源为 300 W 氙灯(LX 300F, Eagle Engineering Co. LTD.), 通过 Pyrex 玻璃顶部全光谱辐照。反应所产生的氢气与氧气通过在线气相色谱仪(Agilent, GC-7800, Ar 气为载体)进行定量分析。

References

- [1] Hisatomi, T.; Domen, K. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 387.
- [2] Tachibana, Y.; Vayssieres, L.; Durrant, J. R. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 511.
- [3] Chen, S.; Takata, T.; Domen, K. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17050.
- [4] Tao, X.; Zhao, Y.; Wang, S.; Li, C.; Li, R. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 3561.
- [5] Wang, Z.; Hisatomi, T.; Li, R.; Sayama, K.; Liu, G.; Domen, K.; Li, C.; Wang, L. *Joule* **2021**, *5*, 344.
- [6] Wang, Q.; Domen, K. *Chem. Rev.* **2019**, *120*, 919.
- [7] Avcioglu, C.; Avcioglu, S.; Bekheet, M. F.; Gurlo, A. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6*, 1134.
- [8] Domen, K.; Naito, S.; Soma, M.; Onishi, T.; Tamaru, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, (12), 543.
- [9] Chen, R.; Fan, F.; Li, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117567.
- [10] Mu, L.; Zhao, Y.; Li, A.; Wang, S.; Wang, Z.; Yang, J.; Wang, Y.; Liu, T.; Chen, R.; Zhu, J.; Fan, F.; Li, R.; Li, C. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2463.
- [11] Kato, H.; Kobayashi, M.; Hara, M.; Kakihana, M. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1733.
- [12] Liu, H.; Chen, X.; Yan, S.; Li, Z.; Zou, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3731.
- [13] Mu, L.; Zeng, B.; Tao, X.; Zhao, Y.; Li, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1212.
- [14] Luo, Y.; Ni, C.; Zhao, J.; Cui, J.; Zhang, J.; Zhu, Q.; Fan, F.; Li, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2025**, *16*, 2981.
- [15] Odabasi Lee, S.; Moon, H. S.; Hong, I.; Lakhera, S. K.; Yong, K. *Appl. Surf. Sci.* **2024**, *665*, 160298.
- [16] Takata, T.; Domen, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19386.
- [17] Ham, Y.; Hisatomi, T.; Goto, Y.; Moriya, Y.; Sakata, Y.; Yamakata, A.; Kubota, J.; Domen, K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3027.
- [18] Lyu, H.; Hisatomi, T.; Goto, Y.; Yoshida, M.; Higashi, T.; Katayama, M.; Takata, T.; Minegishi, T.; Nishiyama, H.; Yamada, T.; Sakata, Y.; Asakura, K.; Domen, K. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3196.
- [19] Takata, T.; Jiang, J.; Sakata, Y.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Nandal, V.; Seki, K.; Hisatomi, T.; Domen, K. *Nature* **2020**, *581*, 411.
- [20] Zhao, Z.; Goncalves, R. V.; Barman, S. K.; Willard, E. J.; Byle, E.; Perry, R.; Wu, Z.; Huda, M. N.; Moulé, A. J.; Osterloh, F. E. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1385.
- [21] Yamakata, A.; Yeilin, H.; Kawaguchi, M.; Hisatomi, T.; Kubota, J.; Sakata, Y.; Domen, K. *J. Photochem. Photobiol. A* **2015**, *313*, 168.
- [22] Cheng, C.; Long, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 12040.
- [23] Zhang, Y.; Wu, X.; Wang, Z.-H.; Peng, Y.; Liu, Y.; Yang, S.; Sun, C.; Xu, X.; Zhang, X.; Kang, J.; Wei, S.-H.; Liu, P. F.; Dai, S.; Yang, H. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 6618.
- [24] Murthy, D. H. K.; Nandal, V.; Furube, A.; Seki, K.; Katoh, R.; Lyu, H.; Hisatomi, T.; Domen, K.; Matsuzaki, H. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13*, 2302064.
- [25] Li, R.; Takata, T.; Zhang, B.; Feng, C.; Wu, Q.; Cui, C.; Zhang, Z.; Domen, K.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202313537.
- [26] Qu, H.; Luo, B.; Bian, S.; Yue, Z. *Mater. Res. Express.* **2020**, *7*, 046305.
- [27] Rusevich, L. L.; Tyunina, M.; Kotomin, E. A.; Nepomniashchaia, N.; Dejneka, A. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 23341.
- [28] Zhang, J.; Yue, Z.; Luo, Y.; Zhang, X.; Li, L. *Mater. Des.* **2017**, *130*, 479.
- [29] Wang, K.; Chang, Y.; Lv, L.; Long, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 164.
- [30] Chiang, T. H.; Lyu, H.; Hisatomi, T.; Goto, Y.; Takata, T.; Katayama, M.; Minegishi, T.; Domen, K. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2782.
- [31] Goto, Y.; Hisatomi, T.; Wang, Q.; Higashi, T.; Ishikiriyama, K.; Maeda, T.; Sakata, Y.; Okunaka, S.; Tokudome, H.; Katayama, M.; Akiyama, S.; Nishiyama, H.; Inoue, Y.; Takewaki, T.; Setoyama, T.; Minegishi, T.; Takata, T.; Yamada, T.; Domen, K. *Joule* **2018**, *2*, 509.
- [32] Dong, L.; Shi, H.; Cheng, K.; Wang, Q.; Weng, W.; Han, W. *Nano Res.* **2014**, *7*, 1311.
- [33] Chen, M.; Li, S.; Zhong, S.; Zhou, X.; Ge, Y.; Luo, J.; Zhou, X.; Zhou, X.; Zhong, Y. *J. Alloys Compd.* **2023**, *947*, 169515.
- [34] Trabelsi, H.; Bejar, M.; Dhahri, E.; Valente, M. A.; Graça, M. P. F.; Djermouni, M.; Zaoui, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, *478*, 175.
- [35] Wang, Q.; Hisatomi, T.; Jia, Q.; Tokudome, H.; Zhong, M.; Wang, C.; Pan, Z.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Li, Y.; Sharp, I. D.; Kudo, A.; Yamada, T.; Domen, K. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 611.

(Cheng, B.)