

钛酸锶光催化剂的改性研究进展

金兴智¹, 邵怡亮¹, 郑毅^{1*}, 张婷^{1*}

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 钛酸锶(SrTiO_3)光催化剂是一种钙钛矿型三元氧化物, 具有较强的氧化还原能力、良好的物理化学稳定性及环境友好等特点, 在光催化各领域得到了广泛应用, 如制氢/降解/光电催化等. SrTiO_3 对太阳光的利用率较低, 且其本征光催化活性受光生载流子分离效率等因素限制, 阻碍了实际应用. 针对以上问题, 围绕国内外 SrTiO_3 改性研究的现状进行综述, 主要从掺杂、负载、复合改性等方面进行陈述. 最后, 对高效稳定 SrTiO_3 光催化剂的未来发展趋势进行展望.

关键字: 钛酸锶; 光催化; 离子掺杂; 贵金属沉积; 异质结

中图分类号: O643.36; O644.1

文献标志码: A

半导体光催化剂利用光能触发特定氧化还原反应而起到催化作用, 在能源和环境修复领域有着重要的应用前景, 如光催化分解水制氢/还原 CO_2 /降解有机污染物等^[1-3]. 寻找高效光催化剂是光催化领域的核心课题, SrTiO_3 是一种典型钙钛矿结构 n 型半导体, 禁带宽度为 3.4 eV, 仅可响应紫外光 ($\lambda \leq 364 \text{ nm}$)^[4-5]. 宽带隙半导体一般具有较强的氧化还原特性, 如 SrTiO_3 的导带边缘为 -1.13 eV, 相对于研究最多且已商业化的锐钛矿 TiO_2 (-0.29 eV)^[6], 其导带激发态电子具有更强的还原能力. 按照该数据计算可知, SrTiO_3 价带位置为 2.27 eV, 其氧化电位大于水分解氧化电位 (1.23 eV) 和羟基自由基生成电位 $E(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-) = 1.99 \text{ eV}$, 能够产生较强的氧化能力. 此外, 钛酸锶具有良好的物理化学稳定性及环境友好特性, 因此钛酸锶是一种具有潜在应用前景的光催化材料. 然而, 其带隙较宽所带来的光利用较低问题仍需要解决. 另一方面, 本征半导体光催化材料均存在光生载流子复合几率较高的特点, 即便对于光生载流子迁移率较高的钨酸铅或者具有内部电场的氧化锌或卤氧铋等均不可避免该问题. 因此, 有效分离钛酸锶本征光生载流子, 增大其有效光生载流子浓度是该材料研究过程

中的重要课题. 针对以上问题, 我们将探讨钛酸锶光催化的基本过程, 发现其存在的缺陷. 从离子掺杂、贵金属沉积、构建复合材料等改性手段进行综述, 探究钛酸锶光催化活性增强的反应机理, 并对其未来研究进行展望.

1 钛酸锶光催化反应机理

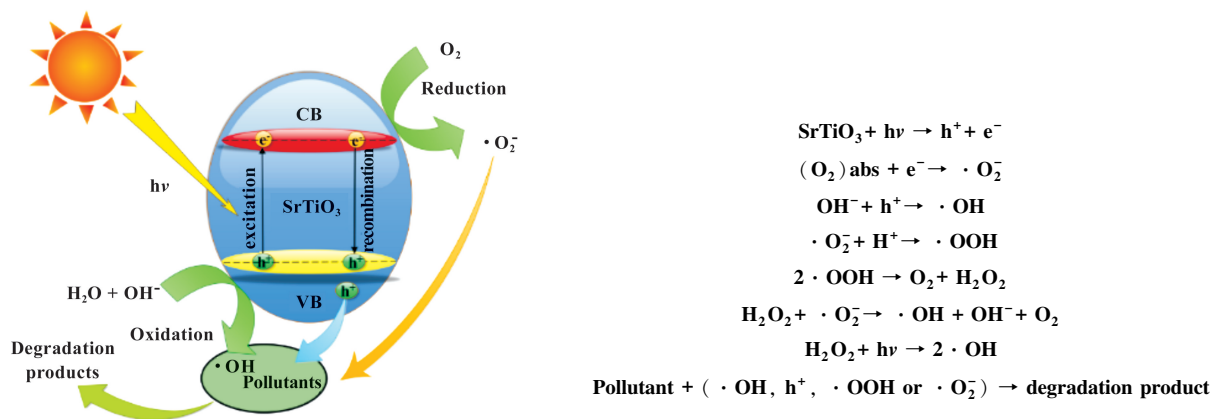
图 1 是钛酸锶的光催化机理示意图, 钛酸锶价带上电子吸收光子 (光子能量 $\geq$ 钛酸锶禁带宽) 被激发至导带, 价带上得到光生空穴. 钛酸锶光生空穴的氧化还原电位在 3.0 eV 附近 (价带顶位置), 因而具有极强的氧化能力. 当降解目标分子接触钛酸锶, 光生空穴将结合目标分子上的电子, 使其被氧化. 此外, 光生空穴还可通过氧化羟基 (1.99 eV) 或水 (2.18 eV), 得到具有极强氧化能力的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[7], 进而与目标底物发生氧化反应. 钛酸锶导带底在 -1.13 eV 附近, 因而其光生电子具有还原能力, 可还原金属离子或体系溶氧产生超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 超氧自由基可进一步质子化生成羟基自由基 ($\cdot\text{OOH}$). 光催化过程中, 光生载流子一方消耗或分离, 均能增强另一方的作用, 以提升材料光催化活性. 因而, 采取一定手段降低光生载流

收稿日期: 2020-08-28; **修回日期:** 2020-09-20.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (21802060, 51302123); 2017 年博士科研启动费 (061701); 兰州理工大学红柳一流学科建设项目 (National Natural Science Foundation of China (21802060, 51302123); 2017 PhD research start-up fee (061701); The Program for Hongliu First class Discipline Construction in Lanzhou University of Technology).

作者简介: 金兴智 (1995-), 硕士, 研究研究方向为半导体光催化净化空气有机污染物的研究 (Jin Xing-zhi (1995-), master's degree, research direction is semiconductor photocatalytic purification of organic pollutants in the air).

* 通讯联系人, E-mail: wind_2000_love@163.com; E-mail: zhangting@lut.cn.

图 1 SrTiO_3 光催化机理及其反应方程式Fig.1 Photocatalytic mechanism and reaction equation of SrTiO_3

子在转移等过程中的复合几率是提升钛酸锶光催化活性的重点。

2 钛酸锶的研究进展

2.1 离子掺杂改性

2.1.1 阳离子掺杂 金属阳离子在掺杂后对半导体的影响主要取决于离子的掺杂效果, 掺杂在晶格中或改变半导体的结晶度. 掺杂后的金属离子会使载流子的转移途径发生转变, 有效的电荷转移会提升催化效果. 金属阳离子被用来改性 SrTiO_3 常见的金属掺杂元素有 Cu、Ni、Rh、Fe、Cr 等^[8-11]. Ying 等^[12] 合成了 Fe 掺杂的 SrTiO_3 , 催化剂在固氮方面有较好的性能, 研究表明, 表面掺 Fe^{3+} 离子可以活化 N_2 分子, 促进界面电子从掺 Fe- SrTiO_3 到 N_2 的转移, 促使 N_2 向 NH_3 转化反应的进行. Yang 等^[13] 使用溶剂热法, 以乙二醇作为溶剂合成 Cr 掺杂的 SrTiO_3 , Cr^{3+} 替代 Sr^{2+} 掺杂到 SrTiO_3 的晶格中, 使 SrTiO_3 吸收边红移至可见光区域从而提升了可见光吸收能力。

稀土金属因为其特殊的电子层结构, 具有一般元素无法比拟的导电性和热稳定性, 稀土元素的掺杂可以有效的提升光生电子的转移效率. Ruzimuradov 等^[14] 在含尿素的水溶液中将锶和镧离子浸渍到预制的多孔 TiO_2 凝胶中, 从而制备了具有可见光活性的镧和氮共掺杂 SrTiO_3 - TiO_2 复合材料. XPS 分析证实, 镧原子通过取代锶原子而掺入 SrTiO_3 晶格中, La 掺杂可以增加紫外光区、可见光区、红外光区的各种波长的电磁辐射吸收, 从而增大了催化剂对光的利用范围. Jia 等^[15] 利用聚合配合法 (PCM)

和溶胶-凝胶水热法 (SHM) 制备了两种类型的 La 和 Cr 共掺杂的 SrTiO_3 光催化剂, SHM 制备的 SrTiO_3 (La、Cr) 有更负的导带位置, 更高的载流子浓度和更高的载流子迁移率, 在光催化制氢方面表现出优异的催化性能。

金属元素掺杂能一定程度的增强催化剂的催化性能, 但是, 掺杂过量时金属离子就会以氧化物的形式沉淀在催化剂晶粒表面, 造成有效比表面积降低, 从而引起光催化活性降低^[16-18], 选择合适的阳离子、控制掺杂浓度等因素可以有效地提高光催化剂的催化效率, 比如 Sakata 等^[19] 研究了在 SrTiO_3 中添加金属离子对光催化分解 H_2O 的影响. 采用聚合配合法制备了 SrTiO_3 , 通过浸渍法添加金属离子, 研究发现添加 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 和 In^{3+} 离子, 对整个 H_2O 分解会有较高的光催化活性, 而 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Y^{3+} 和 La^{3+} 离子的加入不会产生光催化活性。

2.1.2 阴离子掺杂 在对 SrTiO_3 的改性中发现阴离子的掺杂同样可提升其催化性能. 阴离子掺杂后会在催化剂的禁带中引入杂质能级, 使催化剂对光的吸收范围增大. Zhang 等^[20] 提供了关于硼 (B)、碳 (C)、氮 (N)、氟 (F)、磷 (P) 和硫 (S) 掺杂 SrTiO_3 电性的第一性原理密度泛函计算. 结果表明 B (C、N、F) 2p 或 P 3p 形成的杂质能级高于 SrTiO_3 价带的最大值, 掺 S 的 SrTiO_3 是由于 S 3p 态与 O 2p 态的混合引起的带隙变窄, 从而增加了光的吸收范围. Ohno 等^[21] 将硫脲与 SrTiO_3 粉末混合高温煅烧 3 h, 合成了 S、C 离子掺杂的 SrTiO_3 光催化剂. 合成催化剂在对 2-丙醇的降解中较未掺杂 SrTiO_3 的性能

有2倍提升, 由于S、C离子的掺杂, 在 SrTiO_3 对光的最大吸收边扩展至可见光区域. Chang等^[22]水热合成了碳掺杂的 SrTiO_3 , 对氧化石墨烯进行热处理引入碳, 电负性较低的C原子取代了O, 增加了Sr和Ti原子周围的电子密度, 并降低了Sr 3d和Ti 2p轨道的结合能, 碳掺杂的 SrTiO_3 可见光吸收范围增加. 碳掺杂引入形成的施主能级使电荷更容易分离, 不成对电子密度较高, 能够用于降解偶氮染料和酚类化合物. 阴离子掺杂会在催化剂表面形成缺陷空位, 空位起着活性位点的作用, 可以增强对反应物的吸附. Shan等^[23]用固态法制备了掺硼层状多面体 SrTiO_3 , 结果表明, 硼掺杂增强 SrTiO_3 对 CO_2 的表面吸附性, 增强了催化性能, 光催化还原 CO_2 活性为纯 SrTiO_3 的3倍.

2.2 表面贵金属改性

半导体表面贵金属沉积是有效改善催化剂表面特性的手段, 贵金属会增强半导体内电荷的迁移, 金属和催化剂具有不同费米能级, 两者接触时电子由费米能级高处向低处转移形成肖特基势垒, 催化剂表面沉积的贵金属纳米颗粒会成为电子的捕获陷阱, 从而降低光生电子-空穴对的复合效率^[24]. 已经报道的修饰 SrTiO_3 的贵金属主要包括Pt、Ag、Au、Ru、Ag等^[25-29]. Wu等^[30]制备了Pt纳米粒子修饰的3D有序大孔 SrTiO_3 光催化剂, 通过还原 CO_2 测试光催化性能. 发现在Pt- SrTiO_3 体系中, 导带光生电子转移到费米能级较低的Pt粒子上, 价带空穴在内部电场作用下向相反方向移动, 从而实现了光生电子-空穴对的分离. CO_2 和 H_2O 可在Pt粒子上活化, 并与光生电子作用生成含碳有机物及 H_2 .

在催化剂负载贵金属改性的研究中发现, 贵金属自身的自由电子密度较高, 在光照下有强烈的光感应效应, 会在局域表面出现等离子体共振^[31-32]. 因此, 纳米贵金属颗粒和催化剂构成的系统在可见光谱范围内存在特定的光吸收峰, 增强了催化剂对光的利用率. 表面等离子体共振产生的吸收波长不仅取决于金属的种类, 还取决于材料的微观结构特性^[33], 例如组成、形状、结构、尺寸等. 在 SrTiO_3 的研究中, Zhang等^[34]通过溶剂热法合成了Ag- SrTiO_3 纳米复合材料. 与原始 SrTiO_3 相比, 可见光下Ag- SrTiO_3 去除NO的性能增强. 其原因在于Ag的等离子体共振增强了可见光的吸收, 使Ag- SrTiO_3 界面上的电荷有效分离. 当Ag-STO以Ag纳米粒子

的等离子体频率被光照射时, 通过克服金属/半导体界面上的肖特基势垒, 产生高能电子并注入STO的导带. 这些高能电子中的一部分寿命更长, 它们被捕获在钛表面, 与吸附氧反应生成 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 为了保持电中性, SrTiO_3 价带上的电子被转移到银纳米粒子上, 留下空穴与表面羟基进一步反应生成了 $\cdot\text{OH}$ 自由基. Lu等^[35]在60℃的低温下通过溶胶-凝胶碱溶解-放热反应合成纳米孔单晶 SrTiO_3 , 然后将Au负载在 SrTiO_3 上进行改性. 通过紫外-可见吸收光谱观察到样品在约540 nm处有表面等离子体共振吸收带, 随着Au负载量的增加, 吸收带强度明显增强. 特别是当负载量超过2.8% (质量分数)时, 金纳米粒子的大量生成使粒子间距满足耦合长度, 导致等离子体子耦合状态, 使近红外区的光吸收得到增强.

2.3 表面氧缺陷改性

离子掺杂或贵金属改性后增强催化剂性能的另一个途径是在晶体的生长过程中产生缺陷, 其中氧缺陷会影响光催化材料的电子结构^[36]、对光的吸收^[37]以及表面吸附性^[38]. 氧空位能够有效地富集催化剂表面电子, 改变电子转移途径; 引入氧空位会在催化剂的导带下方产生一个施主能级减小禁带宽度, 可增加催化剂的吸光能力; 氧空位还可充当吸附位点, 活化吸附的氧分子. 如何在 SrTiO_3 的合成过程中可控引入氧空位得到了研究者的关注, Tan等^[39]通过 NaBH_4 和 SrTiO_3 晶体可控固相反应在 SrTiO_3 纳米晶体表面上构建氧空位, 合成了不同氧空位浓度可调颜色的 SrTiO_3 样品. XPS和EPR结果表明氧空位浓度随反应时间和温度的增加而增加. 氧空位起到电子给体的作用, 并且提高了半导体的施主能级密度, 提升了 SrTiO_3 中的电荷输运效率. 同时, SrTiO_3 的费米能级也可以向导带移动, 改善了 SrTiO_3 /电解质界面的电荷分离. 光催化产氢时最佳活性约为原始 SrTiO_3 的2.3倍, 但过量的氧空位会成为电荷复合中心, 降低载流子迁移率. Peng等^[40]将Pt预负载在 SrTiO_3 上以降低氢化温度, 通过氢化形成氧空位. 结果表明相同温度下载Pt的 SrTiO_3 会产生更多的氧空位, 催化性能也随之提升. Kim等^[41]通过使用放电等离子体烧结 (SPS) 处理提高Pt分散 SrTiO_3 中氧空位的形成来提高光催化活性. 引入氧空位后有效地分离了电荷, 催化剂分解水的效率几乎是Pt负载 SrTiO_3 的两倍.

2.4 半导体异质结复合改性

构建异质结是将 SrTiO_3 和另一种半导体结合. 形成异质结后两种半导体之间的界面电子转移路径会发生改变, 光生载流子能有效分离. 构筑复合体系异质结是提升 SrTiO_3 光催化性能的最佳方

法之一, 是最具潜力用于实际应用的改性手法, 在现阶段的研究中报道了常规异质结、p-n 异质结、Z 型异质结的概念, 并且描述了详细的反应机理^[42].

如图 2 所示, 常见异质结有 3 种类型, 即 (I 型) 跨型、(II 型) 交错型和 (III 型) 具有断裂间隙的

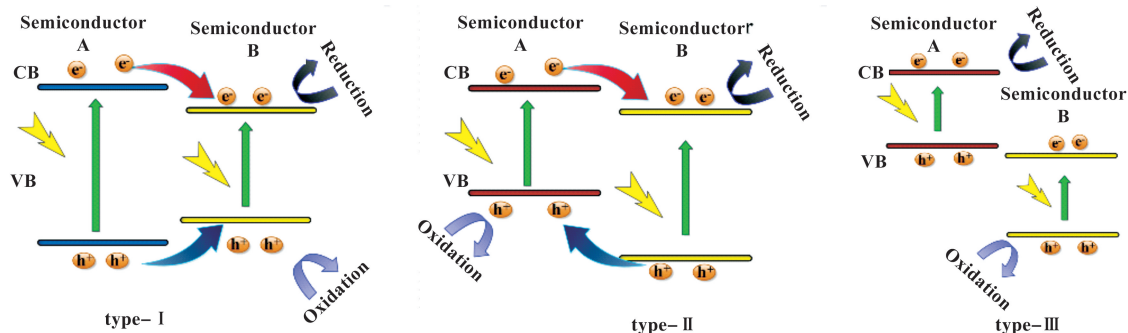


图 2 常规异质结 3 种不同类型电子-空穴对分离的示意图

Fig.2 Schematic diagram of the separation of three different types of electron-hole pairs in a conventional heterojunction

异质结. 在 I 类异质结中, 半导体 A 的带隙比 B 宽, 载流子在 B 半导体上积累. 虽然载流子在界面实现转移, 但较小的带隙宽度会增加转移后载流子的复合几率. 在形成 II 型异质结时, A 半导体的能带位置均高于 B 半导体, 半导体被激发后由于能级差的存在使电子聚集在半导体 B 的 CB, 空穴则分布在 A 的 VB, 实现了电子-空穴对在空间上的分离, 但是, 转移后复合材料的氧化还原能力会减弱. 在分离后光生载流子氧化还原能力仍能满足反应条件时, 则具有积极意义^[43]. III 型异质结光催化剂的结构与 II 型异质结光催化剂相似, 只是交错间隙变得非常极端, 带隙不会重叠^[44]. 上述异质结中 II 型异质结因其适合于电子-空穴对的空间分离, 是提高光催化活性的最有效手段. 比如 Kanagara 等^[45]通过溶胶-凝胶法和沉淀法分别合成了 SrTiO_3 纳米立方体和三维中孔 BiOBr 催化剂, 采用浸渍法制备了 II 型 SrTiO_3 - BiOBr 异质结复合催化剂, 结果表明, 所制备的样品均表现出良好的光催化活性, 这是由于 II 型异质结的电子转移途径增强了转移效率, 并减小了复合率. Guo 等^[46]设计了一种新型的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Cr-SrTiO}_3$ 异质结, 通过测试分析证明复合材料位置为交错型, 载流子的转移属于双电荷转移机制, 对光催化降解异丙醇的性能有显著提升.

p-n 异质结光催化剂是在 II 型基础上提出的一种新的概念. 如图 3 所示为 p-n 异质结^[47-48], 当 p

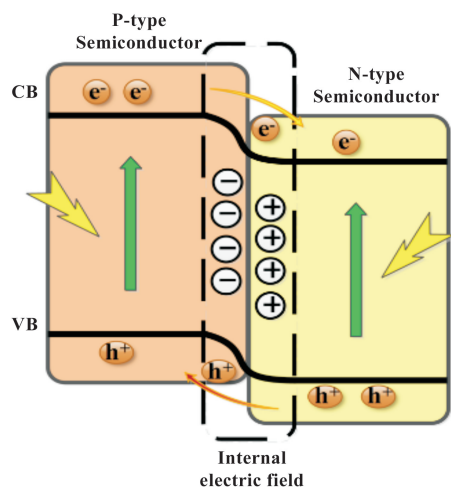


图 3 p-n 异质结形成内部电场电荷转移示意图

Fig.3 Schematic diagram of internal electric field charge transfer formed by p-n heterojunction

型和 n 型半导体被激发时产生电子-空穴对, 在内部电场的影响下, 界面上的电子-空穴发生转移, 有效减小了复合率^[49]. Wen 等^[50]通过简便的化学浴法在乙二醇的辅助下成功制备了新型 $\text{SrTiO}_3/\text{BiOI}$ 异质结光催化剂, 对难降解污染物表现出优异的光催化性能. 这是由于在 SrTiO_3 和 BiOI 形成了 p-n 结, 在它们的接触面上形成了内部电场, 使载流子实现了有效分离. Zhang 等^[51]详细研究 p 型 NiO 和 n 型 SrTiO_3 的异质界面, 发现 NiO 和掺 Li 的 NiO 薄

膜可外延生长在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 晶面上. XPS 研究表明 $\text{NiO}/\text{SrTiO}_3$ 异质结形成 II 型能带排列. 在掺 Li 的 NiO 和掺 Nb 的 SrTiO_3 的界面处观察到较大内部电势, 为该界面光生电子和空穴的分离与传输提供了有利的能量依据.

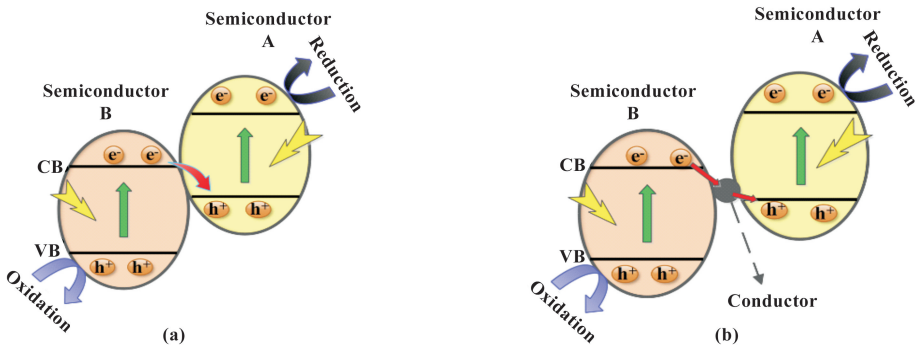


图 4 光照射下全固态 Z 型光催化剂电子-空穴分离原理图
(a) 无导电介质; (b) 有导电介质

Fig.4 Principle diagram of electron-hole separation under light irradiation of all-solid-state Z-type photocatalyst
(a) No conductive medium; (b) Conductive medium

子从 VB 到 CB 的迁移, 由于 A 的 VB 和 B 的 CB 位置相近, 静电势使电子转移至 A 的 VB; 在无导电介质结构中, 半导体 B 上的光生电子直接迁移到 A 的 VB, 并进一步激发到 A 的 CB. 与 II 型异质结相比较, Z 型异质结分别保留了氧化电位高的 VB 和还原电位高的 CB, 具有更强的氧化还原能力. 例如 Lin 等^[55] 合成了具有优良可见光催化性能和光稳定性的新型 Z 型异质结 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{MWCNTs}@\text{Cr}:\text{SrTiO}_3$ 光催化剂. 结果表明, MWCNTs 可以充当光生载流子的俘获陷阱, 有效地抑制了 Ag_3PO_4 载流子的复合, 提高光生电荷扩散速率和电荷迁移率. 在光照过程中 Ag_3PO_4 表面形成了少量的 Ag^0 物种. 分离出来的金属银充当光生电子和空穴捕捉器, 并且可以促进 Z 型转移机制, 从而使光生电子-空穴对的分离和转移更加有效. Qu 等^[56] 通过等电点和连续离子层的吸附和反应方法, 制备了 $\text{SrTiO}_3/(\text{BiFeO}_3@\text{ZnS})$ Z 型光催化剂, 提出了复合光催化剂可能引起的光催化反应机理. Z 型异质结提高了催化体系的活性, 有利于分离光生电子和空穴, 并加速光生电子的转移.

随着对复合材料光催化剂的研究, Li 等^[57] 提出了各向异性异质结, 包括 H 型异质结和 J 型异质结. 如图 5 所示半导体 ZnIn_2S_4 的电导率是各向异性的, 沿平行层的电导率远大于垂直层的电导率, 即

在对 SrTiO_3 的报道中构建固态 Z 型光催化剂也是研究的热点^[52-53]. 不同于上述异质结, Z 型异质结保留氧化和还原电位更高, 有更强的氧化还原能力^[54]. 图 4 所示为 Z 型光催化剂, 有导电介质和无导电介质两种类型. 半导体被激发后, 分别发生电

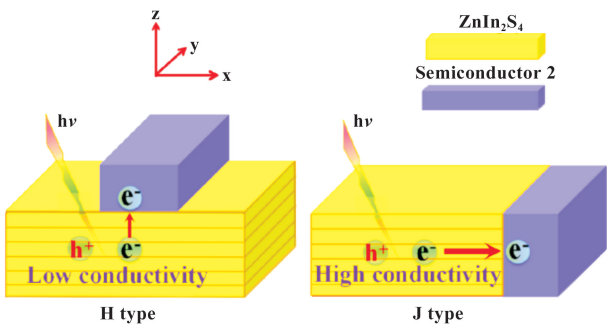


图 5 两个光致电子转移效率不同的各向异性异质结从
层状 ZnIn_2S_4

[沿 z 轴(H 型)或 x-y 面(J 型)] 转移到另一半导体的示意^[57]
Fig.5 Schematic of two anisotropic heterojunctions with different
efficiencies of photoinduced electron transfer from layered ZnIn_2S_4
[along the z axis (H type) or x-y planes(J type)] to another
semiconductor^[57]

沿 z 轴的电阻远大于沿 x-y 平面的电阻. 当另一个半导体耦合到片状 ZnIn_2S_4 的 (001) 面上形成 H 型异质结时, 沿 z 轴的光致电子传输困难, 导致从 ZnIn_2S_4 到半导体 2 的电子转移效率较低. 而当半导体 2 在 ZnIn_2S_4 薄片的边缘上与其复合产生 J 型异质结时, 光生电子的迁移效率则较高. 因此, 与 H 型相比 J 型异质结具有较高的光催化活性. 然而, 很难选择性地 将半导体 2 组装到 ZnIn_2S_4 片状边缘

形成 J 型异质结. 现阶段 SrTiO_3 在此类异质结的研究还未有报道, 如何利用各向异性材料中电子的特殊转移途径, 与 SrTiO_3 的某一晶面耦合形成异质结, 通过加快光生载流子的传输效率将是提升 SrTiO_3 光催化性能的另一途径. 此外, Xu 等^[58] 总结归纳了 II 型异质结和 Z 型异质结的优缺点, 提出 S

型异质结, 以便于更加清晰的描述光催化反应过程. 该异质结的提出是根据能带位置的高低, 将光催化剂分为还原光催化剂 (RP) 和氧化光催化剂 (OP), 还原光催化剂中起主要作用的为光生电子, 光生空穴需要用牺牲剂去除. 氧化光催化剂中则是空穴参与反应, 电子是无用的. 如图 6 所示, S 型异

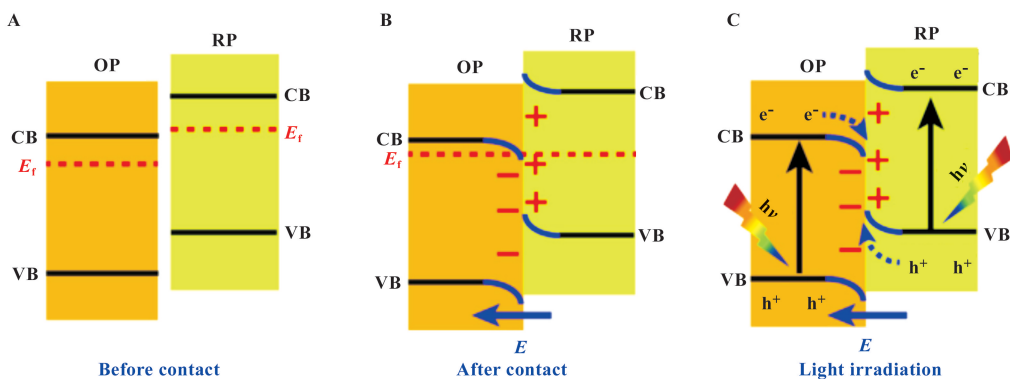


图 6 S 型异质结中的电荷转移过程

(A) 接触前; (B) 接触后; (C) S 型异质结光生载流子转移过程^[58]

Fig.6 Charge-transfer processes in an S-scheme heterojunction

(A) before contact; (B) after contact; (C) photogenerated charge carrier transfer process in S-scheme mode^[58]

质结就是由 RP 和 OP 组成, 由于 RP 具有相对较高的 CB 和 VB 位置以及更小的功函, 当两者紧密接触时 RP 中的电子自发扩散到 OP, 分别在 RP 和 OP 中的界面附近形成电子耗尽层和电子累积层, 且形成了从 RP 到 OP 的内建电场 (图 6B 所示), 加速了光生电子从 OP 到 RP 的转移. 同时, RP 和 OP 的费米能级分别发生下降和上升. 能带的弯曲导致 OP 的 CB 中光生电子和 RP 的 VB 中的空穴在界面区域处在静电力的作用下重新结合 (图 6C 所示). 因此光生电子和空穴分别保留在 RP 的 CB 和 OP 的 VB 中, 保持了最大的氧化还原能力. SrTiO_3 的能带结构属于 OP, 选择合适的 RP 可与 SrTiO_3 复合形成 S 型异质结, 但这一新的异质结概念还未出现在 SrTiO_3 的报道中.

2.5 多种方法共同改性

近几年来, 研究者在 SrTiO_3 的改性方面以构建复合异质结材料为主, 通过掺杂金属元素、模板法等其他手段为辅, 进一步增强了 SrTiO_3 的光催化性能. Xu 等^[59] 通过以硅溶胶为硬模板, 采用冷冻铸造法制备了 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ 异质结光催化剂, 碳用作光敏剂增强了光的吸收, $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 形成的电场增强了光生载流子分离. 制备的 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$

样品在紫外光照射下分解水的光催化制氢速率大大提高. 在紫外光照射下, 降解亚甲基蓝 (MB) 的反应性优于相应的单一组分, 约为 SrTiO_3 的 4.7 倍. Wu 等^[60] 通过溶剂热法成功制备了 $\text{La-WO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结光催化剂, 在可见光辐射下 La-WO_3 被激发, La 掺杂提高了电子的转移效率, 而 SrTiO_3 不能被激发. WO_3 的价带的空穴会迁移到 SrTiO_3 的价带上, 实现了电子-空穴的分离. SrTiO_3 作为一种有效的共催化剂提高了电子-空穴对的分离, 为氧化还原反应提供了活性位点. 与单一材料相比, 样品在降解甲基橙方面的性能有所提升. Liu 等^[61] 在 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 溶液中对 TiO_2 纳米片进行水热处理, 然后在水性 AgNO_3 的存在下通过光还原沉积 Ag 纳米粒子, 制备了新型的 $\text{Ag-SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂. 复合材料形成 II 型异质结, 同时银与 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 接触后产生肖特基势垒, 从而吸引 TiO_2 和 SrTiO_3 中的电子, 光生电子-空穴对被有效地转移并且重组被抑制. Kong 等^[62] 通过水热法制备了二氧化钛纳米管负载 SrTiO_3 的异质结催化剂, 用氮化碳聚合物 (CN) 敏化并掺入氮的样品对甲苯进行光催化降解. 结果表明, CN 敏化和 N 掺杂的协同作用扩大光响应至可见光.

3 结语

目前, 对钛酸锶的改性主要从增强对光的利用率和促进电子-空穴对的有效分离两方面进行, 改性的方式一般为元素掺杂、贵金属沉积和复合改性等. 上述方法在钛酸锶的改性方面已经分别取得了阶段性成果, 对改性后的催化机理也有了进一步的认识.

研究中发现上述方法在一定程度上增强了 SrTiO_3 的光催化活性, 但是仅通过单一的方式来增强其光催化性能, 只能改变影响光催化性能的一个方面, 限制了从不同角度改变其催化性能. 我们认为钛酸锶的研究可以从以下几个方面进行.

(1) 目前的研究方法主要是元素掺杂、贵金属沉积和复合改性. 近年来越来越多研究者尝试用多种手段对钛酸锶进行改性, 以钛酸锶与其他材料形成复合光催化剂为主, 再利用离子掺杂、贵金属沉积等手段与其配合就能表现出更加优异的性能.

(2) 钛酸锶在光催化方面的研究主要集中在光催化分解水制氢、有机物降解有机污染物方面. 但研究仍侧重于实验室水平, 在实际中的应用比较少, 如何拓宽钛酸锶在实际光催化生产生活中的应用是未来研究的热点.

(3) 对钛酸锶在光催化过程中的机理进行深入研究, 从理论方面对钛酸锶光催化性能的提升提供指导.

参考文献:

- [1] a. Han Shi-tong(韩世同), Xi Hai-ling(习海玲), Shi Rui-xue(史瑞雪), *et al.* Prospect and progress in the semiconductor photocatalysis(半导体光催化研究进展与展望) [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*(化学物理学报), 2003, **16**(5): 339-349.
- b. Liang Hong-yu(梁红玉), Zou He(邹赫), Hu Shao-zheng(胡绍争), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ composites hybridized with $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 2D nanosheets ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 2D 纳米片复合材料的制备及可见光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(2): 152-162.
- c. Zhao Yun-fei(赵云霏), Wu Rui-xian(毋瑞仙), Jiang Ping-ping(蒋平平), *et al.* Integration of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and Ni_2P together for photocatalytic hydrogen evolution ($g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Ni_2P 的复合及其光催化产氢性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(2):

142-151.

- [2] a. Chong M N, Jin B, Chow C W K, *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. *Water Research*, 2010, **44**(10): 2997-3027.
- b. Tang Dan(唐丹), Yin Meng-yun(尹梦云), Song Xue-ping(宋雪平), *et al.* Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) photocatalyzed degradation MO using EDTA as efficient accelerating agent(EDTA 有效促进石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 光催化降解甲基橙) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(5): 461-470.
- c. Shi Xiao-yu(时晓羽), Li Hui-peng(李会鹏), Zhao Hua(赵华). Solid-state Z-scheme photocatalytic systems to splitting water and photo-reduce carbon dioxide(全固态 Z-Scheme 光催化材料应用于二氧化碳还原和光催化分解水研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(4): 391-397.
- [3] a. Bhatkhande D S, Pangarkar V G, Beenackers A A, *et al.* Photocatalytic degradation for environmental applications-a review[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2002, **77**(1): 102-116.
- b. Zhong Qin-yue(钟秦粤), Zhang Wen-kang(张文康), Liu Yao(刘瑶), *et al.* Preparation of hierarchical Ag/ZnO microsphere composites and their photocatalytic properties(复合 Ag/ZnO 分级结构微球的制备及其光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(4): 340-348.
- c. Fu Cong-zhi(付丛志), Liu Xi-jun(刘喜军), Wang Yu-wei(王宇威). Synthesis and photocatalytic activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2\text{-Co} / \text{rGO}$ magnetic photocatalyst ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2\text{-Co} / \text{rGO}$ 磁性光催化剂的合成及其光催化活性研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(4): 331-339.
- d. Wang Meng(王蒙), Ma Jian-tai(马建泰), Lu Gong-xuan(吕功煊). The inhibition of hydrogen and oxygen recombination reverse reaction on cocatalyst surface in photocatalytic overall water splitting for hydrogen evolution(光催化全分解水制氢中助催化剂表面氢氧复合反应的抑制) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(5): 461-485.
- [4] Shi Wu-jun(史武军). Ab initio study on the photocatalyst of SrTiO_3 with doping(掺杂对钛酸锶催化性质影响的第一性原理研究) [D]. Nanjing(南京): *Nanjing University*(南京大学博士论文), 2013.
- [5] Kato H, Kudo A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO_2 and SrTiO_3 photocatalysts codoped with antimony and chromium[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(19): 5029-5034.

- [6] Opoku F, Govender K K, Van Sittert C G C E, *et al.* Enhancing charge separation and photocatalytic activity of cubic SrTiO₃ with perovskite-type materials MTaO₃ (M = Na, K) for environmental remediation: A first-principles study[J]. *Chemistry Select*, 2017, **2**(22): 6304–6316.
- [7] Nosaka Y, Nosaka A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. *Chemical reviews*, 2017, **117**(17): 11302–11336.
- [8] Jamil T S, Abbas H A, Youssief A M, *et al.* The synthesis of nano-sized undoped, Bi doped and Bi, Cu co-doped SrTiO₃ using two sol-gel methods to enhance the photocatalytic performance for the degradation of dibutyl phthalate under visible light[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, **20**(2): 97–106.
- [9] Subha N, Mahalakshmi M, Myilsamy M, *et al.* Influence of synthesis conditions on the photocatalytic activity of mesoporous Ni doped SrTiO₃/TiO₂ heterostructure for H₂ production under solar light irradiation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **522**: 193–206.
- [10] Duong H P, Mashiyama T, Kobayashi M, *et al.* Z-scheme water splitting by microspherical Rh-doped SrTiO₃ photocatalysts prepared by a spray drying method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **252**: 222–229.
- [11] Lin Y, Wu S, Li X, *et al.* Microstructure and performance of Z-scheme photocatalyst of silver phosphate modified by MWCNTs and Cr-doped SrTiO₃ for malachite green degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **227**: 557–570.
- [12] Ying Z, Chen S, Peng T, *et al.* Fabrication of an Fe-doped SrTiO₃ photocatalyst with enhanced dinitrogen photofixation performance[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, **2019**(16): 2182–2192.
- [13] Yang D, Zhao X, Zou X, *et al.* Removing Cr (VI) in water via visible-light photocatalytic reduction over Cr-doped SrTiO₃ nanoplates[J]. *Chemosphere*, 2019, **215**: 586–595.
- [14] Ruzimuradov O, Hojamberdiv M, Fasel C, *et al.* Fabrication of lanthanum and nitrogen-co-doped SrTiO₃-TiO₂ heterostructured macroporous monolithic materials for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **699**: 144–150.
- [15] Jia Y, Zhao D, Li M, *et al.* La and Cr Co-doped SrTiO₃ as an H₂ evolution photocatalyst for construction of a Z-scheme overall water splitting system[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, **39**(3): 421–430.
- [16] Wang J, Yin S, Komatsu M, *et al.* Lanthanum and nitrogen co-doped SrTiO₃ powders as visible light sensitive photocatalyst[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**(13): 3207–3212.
- [17] Irie H, Maruyama Y, Hashimoto K. Ag⁺- and Pb²⁺-doped SrTiO₃ photocatalysts. A correlation between band structure and photocatalytic activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(4): 1847–1852.
- [18] Liqiang J, Honggang F, Baiqi W, *et al.* Effects of Sn dopant on the photoinduced charge property and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **62**(3/4): 282–291.
- [19] Sakata Y, Miyoshi Y, Maeda T, *et al.* Photocatalytic property of metal ion added SrTiO₃ to Overall H₂O splitting[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **521**: 227–232.
- [20] Zhang C, Jia Y, Jing Y, *et al.* Effect of non-metal elements (B, C, N, F, P, S) mono-doping as anions on electronic structure of SrTiO₃[J]. *Computational Materials Science*, 2013, **79**: 69–74.
- [21] Ohno T, Tsubota T, Nakamura Y, *et al.* Preparation of S, C cation-codoped SrTiO₃ and its photocatalytic activity under visible light[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, **288**(1/2): 74–79.
- [22] Chang C W, Hu C. Graphene oxide-derived carbon-doped SrTiO₃ for highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **383**: 123116.
- [23] Shan J, Raziq F, Humayun M, *et al.* Improved charge separation and surface activation via boron-doped layered polyhedron SrTiO₃ for co-catalyst free photocatalytic CO₂ conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **219**: 10–17.
- [24] Zhu Yong-fa(朱永法), Yao Wen-qing(姚文清), Zong Rui-long(宗瑞隆). Photocatalysis: Application on environmental purification and green energy(光催化--环境净化与绿色能源应用探索)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2015.
- [25] Zwara J, Paszkiewicz-Gawron M, Łuczak J, *et al.* The effect of imidazolium ionic liquid on the morphology of Pt nanoparticles deposited on the surface of SrTiO₃ and photoactivity of Pt-SrTiO₃ composite in the H₂ generation reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(48): 26308–26321.
- [26] Chang Y, Xuan Y, Zhang C, *et al.* Z-Scheme Pt@CdS/

- 3DOM-SrTiO₃ composite with enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water splitting[J]. *Catalysis Today*, 2019, **327**: 315–322.
- [27] Liu Z, Ma Z. Ag-SrTiO₃/TiO₂ composite nanostructures with enhanced photocatalytic activity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, **118**: 110492.
- [28] Xian T, Di L, Sun X, *et al.* Photocatalytic degradation of dyes over Au decorated SrTiO₃ nanoparticles under simulated sunlight and visible light irradiation[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2018, **126**(5): 354–359.
- [29] Grabowska E, Marchelek M, Klimczuk T, *et al.* TiO₂/SrTiO₃ and SrTiO₃ microspheres decorated with Rh, Ru or Pt nanoparticles: Highly UV-vis responsible photoactivity and mechanism[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, **350**: 159–173.
- [30] Wu X, Wang C, Wei Y, *et al.* Multifunctional photocatalysts of Pt-decorated 3DOM perovskite-type SrTiO₃ with enhanced CO₂ adsorption and photoelectron enrichment for selective CO₂ reduction with H₂O to CH₄[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, **377**: 309–321.
- [31] Wang P, Huang B, Dai Y, *et al.* Plasmonic photocatalysts: Harvesting visible light with noble metal nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(28): 9813–9825.
- [32] Zhou X, Liu G, Yu J, *et al.* Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(40): 21337–21354.
- [33] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. *Nature Materials*, 2011, **10**(12): 911–921.
- [34] Zhang Q, Huang Y, Xu L, *et al.* Visible-light-active plasmonic Ag-SrTiO₃ nanocomposites for the degradation of NO in air with high selectivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(6): 4165–4174.
- [35] Lu D, Ouyang S, Xu H, *et al.* Designing Au surface-modified nanoporous-single-crystalline SrTiO₃ to optimize diffusion of surface plasmon resonance-induce photoelectron toward enhanced visible-light photoactivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(14): 9506–9513.
- [36] Zhang X, Fan C, Wang Y, *et al.* DFT+U predictions: The effect of oxygen vacancy on the structural, electronic and photocatalytic properties of Mn-doped BiOCl[J]. *Computational Materials Science*, 2013, **71**: 135–145.
- [37] Hu Y, Chen G, Li C, *et al.* Improved light absorption and photocatalytic activity of Zn, N-TiO_{2-x} rich in oxygen vacancies synthesized by nitridation and hydrogenation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, **39**(4): 2417–2420.
- [38] Ji Y, Luo Y. New mechanism for photocatalytic reduction of CO₂ on the anatase TiO₂(101) surface: The essential role of oxygen vacancy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(49): 15896–15902.
- [39] Tan H, Zhao Z, Zhu W, *et al.* Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(21): 19184–19190.
- [40] Peng S, Gan C, Yang Y, *et al.* Low temperature and controllable formation of oxygen vacancy SrTiO_{3-x} by loading Pt for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Energy Technology*, 2018, **6**(11): 2166–2171.
- [41] Kim Y, Watanabe M, Takagaki A, *et al.* Spark plasma sintering treatment for introduction of oxygen vacancy in Pt dispersed SrTiO₃ for increasing photocatalytic water splitting activity[J]. *ChemCatChem*, 2019, **11**(24): 6270–6274.
- [42] Low J, Yu J, Jaroniec M, *et al.* Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(20): 1601694.
- [43] Moniz S J A, Shevlin S A, Martin D J, *et al.* Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting-a critical review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(3): 731–759.
- [44] Shi W, Chopra N. Nanoscale heterostructures for photoelectrochemical water splitting and photodegradation of pollutants[J]. *Nanomaterials and Energy*, 2013, **2**(3): 158–178.
- [45] Kanagara J T, Thiripuranthagan S. Photocatalytic activities of novel SrTiO₃-BiOBr heterojunction catalysts towards the degradation of reactive dyes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **207**: 218–232.
- [46] Guo J, Ouyang S, Li P, *et al.* A new heterojunction Ag₃PO₄/Cr-SrTiO₃ photocatalyst towards efficient elimination of gaseous organic pollutants under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **134**: 286–292.
- [47] Zhao W, Liu Y, Wei Z, *et al.* Fabrication of a novel p-n heterojunction photocatalyst n-BiVO₄@p-MoS₂ with core-shell structure and its excellent visible-light photocatalytic reduction and oxidation activities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **185**: 242–252.
- [48] Guo H, Niu C G, Huang D W, *et al.* Integrating the plasmonic effect and p-n heterojunction into a novel Ag/

- Ag₂O/PbBiO₂Br photocatalyst: Broadened light absorption and accelerated charge separation co-mediated highly efficient visible/NIR light photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **360**: 349–363.
- [49] Liu J, Ruan L, Adelejo S B, *et al.* BiOI/TiO₂ nanotube arrays, a unique flake-tube structured p-n junction with remarkable visible-light photoelectrocatalytic performance and stability [J]. *Dalton Transactions*, 2014, **43** (4): 1706–1715.
- [50] Wen X J, Niu C G, Zhang L, *et al.* An in depth mechanism insight of the degradation of multiple refractory pollutants via a novel SrTiO₃/BiOI heterojunction photocatalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, **356**: 283–299.
- [51] Zhang K H L, Wu R, Tang F, *et al.* Electronic structure and band alignment at the NiO and SrTiO₃ p-n heterojunctions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9** (31): 26549–26555.
- [52] Qu Z, Liu Z, Wu A, *et al.* Preparation of a coated Z-scheme and H-type SrTiO₃/(BiFeO₃@ ZnS) composite photocatalyst and application in degradation of 2, 4-dichlorophenol with simultaneous conversion of Cr (VI) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **240**: 116653.
- [53] Tan C E, Lee J T, Su E C, *et al.* Facile approach for Z-scheme type Pt/g-C₃N₄/SrTiO₃ heterojunction semiconductor synthesis via low-temperature process for simultaneous dyes degradation and hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45** (24): 13330–13339.
- [54] Qi K, Cheng B, Yu J, *et al.* A review on TiO₂-based Z-scheme photocatalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, **38** (12): 1936–1955.
- [55] Lin Y, Wu S, Li X, *et al.* Microstructure and performance of Z-scheme photocatalyst of silver phosphate modified by MWCNTs and Cr-doped SrTiO₃ for malachite green degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **227**: 557–570.
- [56] Qu Z, Liu Z, Wu A, *et al.* Preparation of a coated Z-scheme and H-type SrTiO₃/(BiFeO₃@ ZnS) composite photocatalyst and application in degradation of 2, 4-dichlorophenol with simultaneous conversion of Cr (VI) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **240**: 116653.
- [57] Li Y, Hou Y, Fu Q, *et al.* Oriented growth of ZnIn₂S₄/In (OH)₃ heterojunction by a facile hydrothermal transformation for efficient photocatalytic H₂ production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **206**: 726–733.
- [58] Xu Q, Zhang L, Cheng B, *et al.* S-Scheme heterojunction photocatalyst [J]. *Chem*, 2020, **6** (7): 1543–1559.
- [59] Xu T, Wang S, Li L, *et al.* Dual templated synthesis of tri-modal porous SrTiO₃/TiO₂@ carbon composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, **575**: 132–141.
- [60] Wu Y, Wei Y, Guo Q, *et al.* Solvothermal fabrication of La-WO₃/SrTiO₃ heterojunction with high photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, **176**: 230–238.
- [61] Liu Z, Ma Z. Ag-SrTiO₃/TiO₂ composite nanostructures with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, **118**: 110492.
- [62] Kong J, Rui Z, Ji H. Carbon nitride polymer sensitization and nitrogen doping of SrTiO₃/TiO₂ nanotube heterostructure toward high visible light photocatalytic performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56** (36): 9999–10008.

Progress in Modification of Strontium Titanate Photocatalyst

JIN Xing-zhi¹, SHAO Yi-liang¹, ZHENG Yi^{1*}, ZHANG Ting^{1*}

(School of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Strontium titanate (SrTiO₃) photocatalyst is a kind of perovskite ternary oxide, which has strong redox ability, excellent physical and chemical stability and environmental friendliness. SrTiO₃ is broadly utilized in photocatalysis domain, such as water splitting, photodegradation, photoelectrochemical cell etc. The practical application of intrinsic SrTiO₃ is limited by narrow light response range, low separation efficiency of photogenerated carriers. To the above issue, this review will center on the modification studies of SrTiO₃, including doping, loading, composite. Finally, the future development trend of highly efficient and stable SrTiO₃ photocatalyst is prospected.

Key words: strontium titanate; photocatalytic; ion doping; precious metal deposition; heterojunction