

# 黑色二氧化钛在光催化领域的研究进展

李 勇<sup>1,2</sup>, 陈远富<sup>1,2</sup>, 吴 琪<sup>1,2</sup>, 王世锋<sup>1,2</sup>

(1. 西藏大学理学院, 西藏 拉萨 850000)

(2. 西藏大学供氧研究院, 西藏 拉萨 850000)

**摘 要:** 黑色 TiO<sub>2</sub> 具有优异的光吸收性能, 能够将对太阳光谱的吸收范围扩展至近红外区, 且具有高的光吸收率, 因而也具有有良好的光催化活性, 是最具发展潜力的光催化剂之一。虽然当前对黑色 TiO<sub>2</sub> 在光催化领域的应用已经开展了很多研究, 但其性能距离实际生产要求仍有差距, 一些关键的光催化机制仍不清楚。从黑色 TiO<sub>2</sub> 的定义、结构形貌、缺陷种类及产生机制、合成方法以及缺陷对黑色 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的影响等方面, 综述了黑色 TiO<sub>2</sub> 在光催化领域的研究进展, 并以黑色 TiO<sub>2</sub> 光催化技术取得进一步突破为目标, 对深入理解黑色 TiO<sub>2</sub> 缺陷的形成及缺陷对光催化活性影响的相关机制、有效提高可见光光量子效率提出了建议。

**关键词:** 黑色 TiO<sub>2</sub>; 光催化; 光催化活性; 光催化降解; 光量子效率

**中图分类号:** O643.36; O644.1; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)06-0475-07

**引用格式:** 李勇, 陈远富, 吴琪, 等. 黑色二氧化钛在光催化领域的研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(6): 475-481.

LI Y, CHEN Y F, WU Q, *et al.* Research Progress of Black Titanium Dioxide for Photocatalysis[J]. Materials China, 2023, 42(6): 475-481.

## Research Progress of Black Titanium Dioxide for Photocatalysis

LI Yong<sup>1,2</sup>, CHEN Yuanfu<sup>1,2</sup>, WU Qi<sup>1,2</sup>, WANG Shifeng<sup>1,2</sup>

(1. College of Science, Tibet University, Lhasa 850000, China)

(2. Institute of Oxygen Supply, Tibet University, Lhasa 850000, China)

**Abstract:** Black TiO<sub>2</sub> has excellent light absorption properties, can expand the absorption range of solar spectrum to near infrared region, and has high light absorption rate, which endows it with good photocatalytic activity and makes it one of the most promising photocatalysts for development. Although a lot of research has been carried out on the application of black TiO<sub>2</sub> in the field of photocatalysis, its performance is still far from the actual production requirements, and some key photocatalytic mechanisms are still unclear. This article reviews the research progress of black TiO<sub>2</sub> in the field of photocatalysis from the definition, structural morphology, defect types and generation mechanisms, synthesis methods, and the impact of defects on the photocatalytic performance of black TiO<sub>2</sub>. With the goal of achieving further breakthroughs in black TiO<sub>2</sub> photocatalysis technology, suggestions were provided for a deep understanding of the formation of black TiO<sub>2</sub> defects and their related mechanisms on photocatalytic activity, as well as effective improvement of visible light quantum efficiency.

**Key words:** black titanium dioxide; photocatalysis; photocatalytic activity; photocatalytic degradation; photon efficiency

**收稿日期:** 2021-05-14 **修回日期:** 2021-11-02

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(12047575); 西藏自治区 2021 年度自然科学基金重点项目(XZ202101ZR01 21G); 西藏大学 2019 级博士研究生“高水平人才培养计划”项目(2019-GSP-B001); 2020 年度西藏大学科研培育基金项目(ZDCZJH20-19)

**第一作者:** 李 勇, 男, 1981 年生, 副教授, 硕士生导师,  
Email: xzuliuyong@utibet.edu.cn

**通讯作者:** 王世锋, 男, 1982 年生, 教授, 博士生导师,  
Email: wsf@utibet.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202105016

## 1 前 言

光催化技术在水和大气污染治理、光催化分解水制氢、光催化还原 CO<sub>2</sub> 合成碳氢燃料等方面展现出了巨大的应用潜力和光明前景, 有可能成为解决全球能源短缺和环境污染问题的重要技术路径之一, 成为了国内外研究热点<sup>[1-3]</sup>。如图 1 所示, 光催化的基本原理是在太阳光

的照射下, 半导体价带电子吸收了能量高于带隙的光子后, 受激跃迁至导带, 从而形成电子-空穴对, 光激发产生的空穴和电子迁移到达半导体催化剂的表面后, 分别驱动发生氧化反应和还原反应。只有成功到达表面的载流子才有机会驱动发生氧化还原反应, 多数激发产生的电子和空穴会在向表面迁移的过程中在半导体内部或表面再次复合。 $\text{TiO}_2$  无毒无害、来源广泛、价格低廉, 是一种绿色环保的光催化剂, 然而其禁带宽度大 (约为 3.2 eV), 光催化活性主要来源于紫外光辐射激发, 对太阳光的利用率低, 同时光照激发的载流子近 90% 发生了复合, 量子效率低。因此, 当前利用  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂需要解决两个主要问题: 一是拓宽催化剂对太阳光谱的吸收范

围, 增加吸收率; 二是减少光生载流子的复合, 这两个问题也是当前光催化领域面临的两个普遍问题<sup>[4, 5]</sup>。

当前, 尽管围绕上述问题已经开展了大量的研究, 取得了一定成效, 但距离实际应用仍有很远的路要走<sup>[6, 7]</sup>。2011 年, 黑色  $\text{TiO}_2$  首次由 Chen 等通过氢化法合成, 该材料具有优异的光吸收性能, 对太阳光谱的吸收范围能够扩展至近红外区, 且具有高的光吸收率和良好的光催化活性<sup>[8]</sup>, 这使黑色  $\text{TiO}_2$  在水和大气污染治理、光催化分解水制氢、光催化还原  $\text{CO}_2$  合成碳氢燃料等方面的研究受到广泛的关注。

## 2 黑色 $\text{TiO}_2$ 的定义及结构

### 2.1 黑色 $\text{TiO}_2$ 的定义

黑色  $\text{TiO}_2$  一词最早是由 Chen 等 2011 年发表在 *Science* 的文章中提出的, 与普通的白色  $\text{TiO}_2$  相比, 黑色是其显著的表现特征<sup>[8, 9]</sup>。在  $\text{TiO}_2$  的表层引入了氧空位 ( $\text{V}_\text{O}$ )、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Ti}-\text{H}$ 、 $\text{Ti}-\text{OH}$  等缺陷是  $\text{TiO}_2$  呈现黑色的原因, 也是它具有可见光吸收能力以及光催化活性增强的原因, 在后续的研究中人们更为关注的也是黑色  $\text{TiO}_2$  可见光吸收性能的获取、光催化活性的增强以及与之密切相关的缺陷物种的引入<sup>[10-12]</sup>。因此, 目前把通过各种制备路线在不同条件下制备的具有表面缺陷层的  $\text{TiO}_2$ , 均视为黑色  $\text{TiO}_2$  的范畴, 尽管其颜色可能是灰色(图 2)、棕色, 甚至是蓝色(图 2)、黄色。只要引入了缺陷, 增加了对可见光的吸收, 具有了更好的光催化活性, 就都视为黑色  $\text{TiO}_2$ <sup>[10, 13, 14]</sup>。

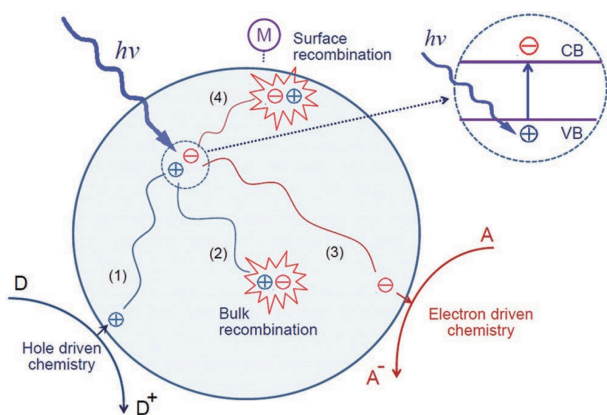


图 1  $\text{TiO}_2$  光催化过程示意图<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of  $\text{TiO}_2$  photocatalysis process<sup>[1]</sup>

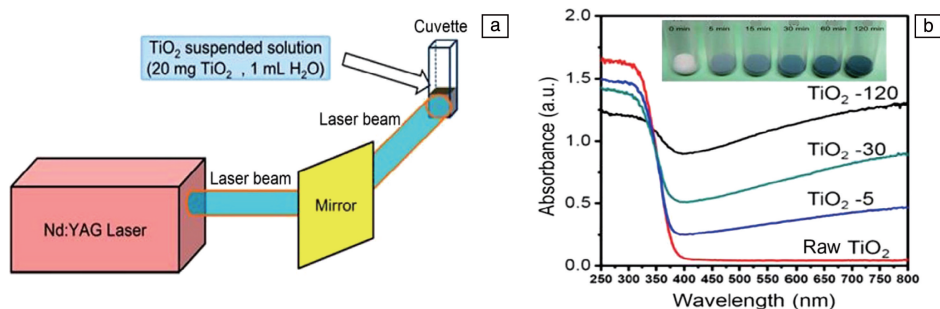


图 2 灰色和蓝色  $\text{TiO}_2$  表现出和黑色  $\text{TiO}_2$  同样的光吸收增强<sup>[10]</sup>: (a) 灰色和蓝色  $\text{TiO}_2$  实验制备装置示意图; (b) 不同颜色  $\text{TiO}_2$  的紫外-可见光吸收谱

Fig. 2  $\text{TiO}_2$  with gray and blue colors exhibits the same enhanced light absorption as black  $\text{TiO}_2$ <sup>[10]</sup>: (a) schematic diagram of experimental preparation device for gray and blue  $\text{TiO}_2$ ; (b) UV-vis absorbance spectroscopy of raw  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  with different colors

### 2.2 黑色 $\text{TiO}_2$ 的结构

典型的黑色  $\text{TiO}_2$  具有核壳结构, 无序层作为壳层包裹着  $\text{TiO}_2$  晶核, 无序层和晶核之间通过一层过渡层连接, 这一结构的形成是由黑色  $\text{TiO}_2$  的制备方法决定的。以氢化法为例, 在氢气氛围下退火,  $\text{TiO}_2$  表层的晶格原子首先与氢发生作用形成缺陷层, 即紊乱层, 随

着退火时间的增加, 紊乱层逐渐向晶体内部增厚, 但深处晶体不受影响, 在紊乱层和内层晶体间是过渡层, 这样就形成了由过渡层连接的核壳结构(图 3)<sup>[15]</sup>。许多研究认为黑色  $\text{TiO}_2$  的这种核壳结构实际上构建了同质结, 是黑色  $\text{TiO}_2$  获得增强光催化活性的重要原因<sup>[15, 16]</sup>。

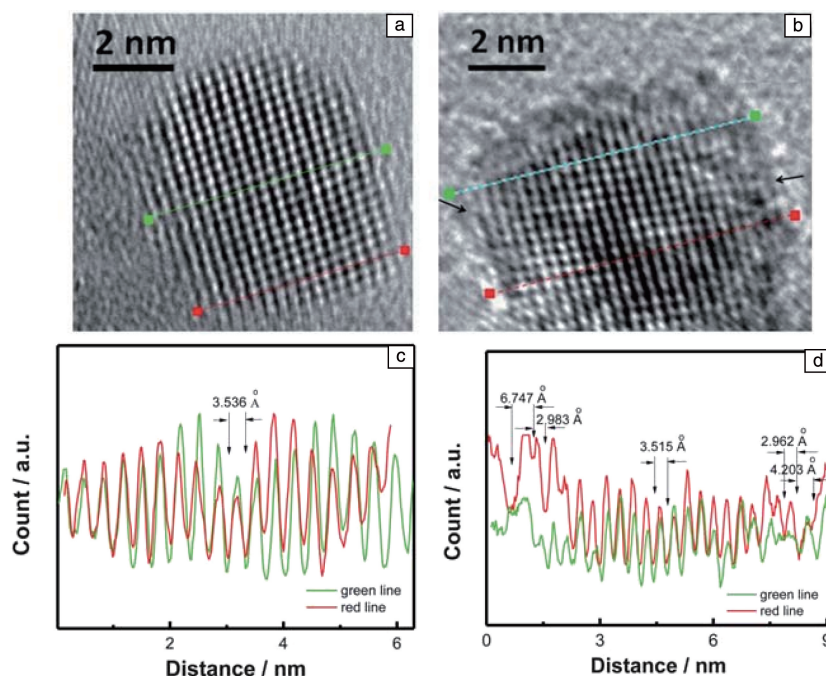


图3 黑色  $\text{TiO}_2$  纳米晶的晶体和非晶核壳结构<sup>[15]</sup>: (a) 原始  $\text{TiO}_2$  的 HRTEM 照片, (b) 黑色  $\text{TiO}_2$  的 HRTEM 照片, (c) 图 3a 的直线分析, (d) 图 3b 的直线分析

Fig. 3 The crystalline/amorphous core-shell structure of black  $\text{TiO}_2$  nanocrystal<sup>[15]</sup>: (a) HRTEM image of pristine  $\text{TiO}_2$ , (b) HRTEM image of black  $\text{TiO}_2$ , (c) line analyses of Fig. 3a, (d) line analyses of Fig. 3b

当前, 学者们对黑色  $\text{TiO}_2$  具有上述核壳结构已达成共识, 分歧主要存在于对黑色  $\text{TiO}_2$  的缺陷物种的认识, 正是这些缺陷造就了其独特的核壳结构。多数研究认为, 非晶态无序壳层是由于在原始  $\text{TiO}_2$  的表层引入氧空位、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Ti}-\text{H}$ 、 $\text{Ti}-\text{OH}$  等缺陷造成的, 但在不同的研究中, 研究者们对出现的缺陷种类存在分歧, 此外还有研究认为黑色  $\text{TiO}_2$  无序壳层中存在  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  等物相, 甚至 Tian 等研究认为黑色  $\text{TiO}_2$  的最外层是  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  无序层(图 4)<sup>[17]</sup>。

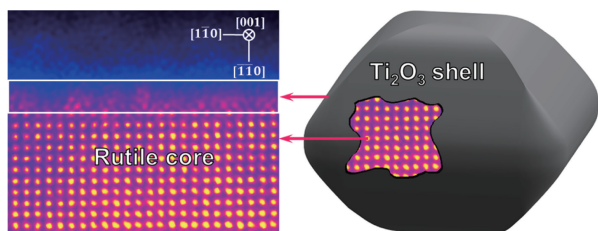


图4 黑色  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒结构示意图<sup>[17]</sup>

Fig. 4 Schematic of black  $\text{TiO}_2$  nanoparticles structure<sup>[17]</sup>

### 3 黑色 $\text{TiO}_2$ 的缺陷

#### 3.1 缺陷的种类及产生机制

综合当前的研究报道, 黑色  $\text{TiO}_2$  中存在的缺陷通常有氧空位、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Ti}-\text{H}$ 、 $\text{Ti}-\text{OH}$  等, 其中氧空位和  $\text{Ti}^{3+}$

最为常见, 几乎存在于各类方法和不同条件下制备的所有黑色  $\text{TiO}_2$  中。但在不同的制备方法中, 氧空位的形成机制并不相同。采用氢化法制备黑色  $\text{TiO}_2$ , 一个氢气分子从  $\text{TiO}_2$  晶体中获得一个氧原子形成一个水分子, 从而在  $\text{TiO}_2$  晶格中生成一个氧空位( $\text{H}_2 + \text{O}_\text{L} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{V}_\text{O} + \text{e}^-$ ); 在真空或仅有惰性气体存在的退火条件下, 1 个氧原子从  $\text{TiO}_2$  晶体中脱离形成  $1/2 \text{O}_2$ , 从而在  $\text{TiO}_2$  晶格中生成一个氧空位( $\text{O}_\text{L} \rightarrow 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + \text{V}_\text{O} + \text{e}^-$ )<sup>[18-20]</sup>。 $\text{Ti}^{3+}$  在不同条件下的形成机制也不同, 主要有两类典型的机制: 一种是  $\text{TiO}_2$  晶格中  $\text{Ti}^{4+}$  接收紫外辐射激发电子被还原成  $\text{Ti}^{3+}$  状态( $\text{e}_{\text{CB}} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} \text{ trapped electron}$ ); 另一种是  $\text{TiO}_2$  晶体在还原气氛或真空状态下退火,  $\text{Ti}^{4+}$  接收还原气体或氧空位的电子被还原成为  $\text{Ti}^{3+}$  状态<sup>[21, 22]</sup>。Pan 等采用电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)研究了氢化法制备黑色  $\text{TiO}_2$  过程中氧空位和  $\text{Ti}^{3+}$  的形成发展过程, 发现  $\text{H}_2$  与  $\text{TiO}_2$  相互作用的过程可以分为 3 个阶段: ① 在  $300^\circ\text{C}$  以下,  $\text{H}_2$  与  $\text{TiO}_2$  表面吸附氧发生物理相互作用; ② 当温度高于  $300^\circ\text{C}$  时,  $\text{H}$  原子中的电子传递到晶体表面形成氧空位, 同时与晶格氧原子生成  $\text{H}_2\text{O}$ ; ③ 当温度达到  $450^\circ\text{C}$  时,  $\text{H}_2$  与  $\text{TiO}_2$  作用更加明显,  $\text{H}$  原子中的电子传递到晶体中的  $\text{Ti}^{4+}$  形成  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷, 当温度进一步升高到  $560^\circ\text{C}$  时, 随着能量的增加, 存在于氧空位态的电子将晶格中的  $\text{Ti}^{4+}$  还原为  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷<sup>[23]</sup>。



### 3.2 缺陷对黑色 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的影响

与原始 TiO<sub>2</sub> 相比, 黑色 TiO<sub>2</sub> 的光吸收能力明显提升, 光催化活性得以增强, 缺陷在这些性能的提升中发挥了重要作用<sup>[24, 25]</sup>。黑色 TiO<sub>2</sub> 光吸收性能的提高是因为缺陷的引入改变了 TiO<sub>2</sub> 晶体的能带结构, 引入了杂质能级, 减小了能隙, 如图 5 所示<sup>[24]</sup>。可以看出, 黑色 TiO<sub>2</sub> 中引入了 Ti<sup>3+</sup> 缺陷(图 5a)和 V<sub>O</sub> 缺陷(图 5b); 杂质能级的引入, 价带顶的实测值从 1.52 变为 0.62 eV(图 5c), 而带隙减少至 1.51 eV(图 5d)。黑色 TiO<sub>2</sub> 表层缺陷的引入使黑色 TiO<sub>2</sub> 具有了紊乱的壳层结构, 这使得黑色 TiO<sub>2</sub> 导带尾和价带尾出现, 减少了能带间隙值; 这些引入的缺陷还会在带隙中引入杂质能级, 这些杂质

能级对应的带隙能态可以捕获光生电荷从而起到抑制光生电子-空穴复合的作用; 引入的缺陷作为电子给体使得黑色 TiO<sub>2</sub> 具有高的电子浓度从而具有高的电导率<sup>[26-28]</sup>。Chen 等将 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒在 2×10<sup>6</sup> Pa 纯 H<sub>2</sub> 气氛下 200 ℃ 退火 5 d, 获得了黑色 TiO<sub>2</sub>, 该黑色 TiO<sub>2</sub> 吸收的光子能量降低至约 1.0 eV(对应波长约 1200 nm), 能隙缩减至 1.54 eV, 光吸收能力和光催化活性得以提高<sup>[29]</sup>。Bi 等通过 Al 还原法用双温区管式真空炉在 500 ℃ 退火 6 h 制备了核壳结构的黑色 TiO<sub>2</sub>, 其表面存在氧空位或 Ti<sup>3+</sup> 物种, 具有优异的光催化性能, 实现了对甲苯和乙酸乙酯良好的光催化降解, 且具有优异的光稳定性<sup>[30]</sup>。

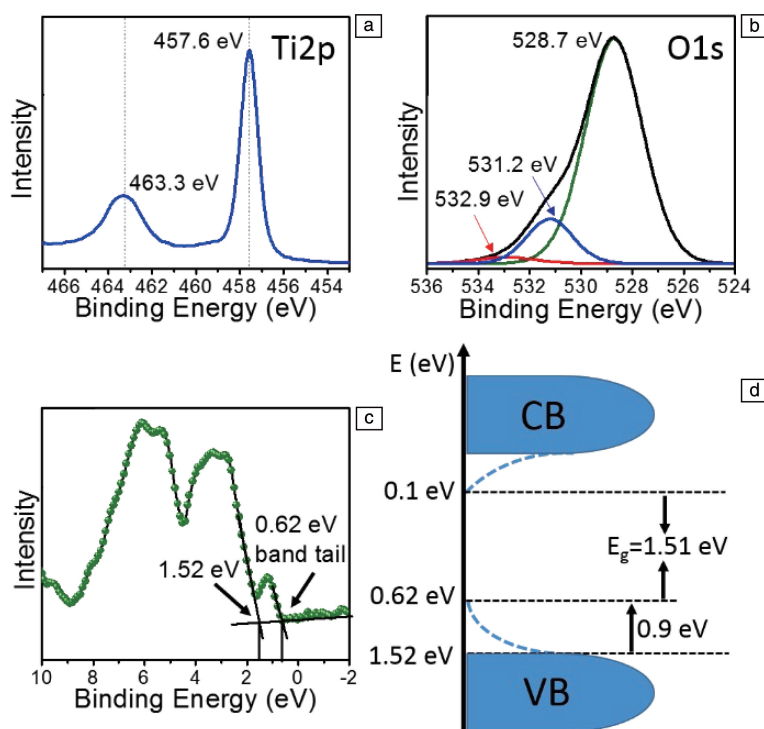


图 5 缺陷的引入对黑色 TiO<sub>2</sub> 晶体能带结构的影响<sup>[24]</sup>: (a) Ti 2p 的 XPS 图谱, (b) O 1s 的 XPS 图谱, (c) 价带顶的实测值, (d) 杂质能级影响黑色 TiO<sub>2</sub> 带隙的示意图

Fig. 5 Effect of defects introduction on the band structure of black TiO<sub>2</sub> crystal<sup>[24]</sup>: (a) XPS spectrum of Ti 2p, (b) XPS spectra of O 1s, (c) measured value of valence band top, (d) schematic diagram of the effect of impurity energy levels on the bandgap of black TiO<sub>2</sub>

尽管 TiO<sub>2</sub> 光催化性能和光吸收能力的提升均是缺陷的引入造成的, 但这并不意味着增加缺陷的浓度就一定能够提升性能。对现有研究报道进行总结发现: ① 并非缺陷浓度越高光催化性能就越强, 黑色 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能常表现为随缺陷浓度的升高先增加后减少, 同时与缺陷在核壳结构中的分布有关; ② 虽然缺陷的引入提升了黑色 TiO<sub>2</sub> 的光吸收性能, 但是黑色 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能并没有随其光吸收能力的增加而相应增加, 即使光吸收能力已经很高, 光催化性能却增加有限。Jiang 等以 NaBH<sub>4</sub> 为还原剂, 设计制备了中空介孔黑色 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 研

究发现, 随着还原温度的升高, 黑色 TiO<sub>2</sub> 中的结构无序性明显增加, 使得其可见光吸收性能提升, 然而可见光驱动光催化效率却并未表现出持续增加的情况, 而是先增加后降低, 并在 350 ℃ 时光催化效率达到最高<sup>[31]</sup>。研究认为, 这种矛盾可归因于催化过程中不同浓度的表面缺陷表现的作用不同, 低浓度的缺陷促进了光催化, 但高浓度的缺陷可能会成为电荷复合中心从而抑制光催化活性。除了缺陷浓度对光催化活性有影响外, 研究发现缺陷位置对光催化活性也存在影响。黑色 TiO<sub>2</sub> 缺陷的位置一般分为体缺陷和面缺陷两种。多数研究认为面缺陷更

有利于促进黑色  $\text{TiO}_2$  的光催化活性, 而体缺陷可能对光催化活性有一定的抑制作用, 但也有些研究报道显示体缺陷和面缺陷都很重要, 并认为体缺陷和面缺陷达到最佳浓度比时, 黑色  $\text{TiO}_2$  可表现出更好的光催化活性<sup>[32, 33]</sup>。

### 3.3 光吸收对光催化性能的影响

黑色  $\text{TiO}_2$  成功将光吸收范围扩展至可见甚至红外光区, 但其光催化活性并没有成比例增加, 可见黑色  $\text{TiO}_2$  光吸收能力的提升只是增加其光催化活性的因素中的一个, 黑色  $\text{TiO}_2$  的光催化活性还受到其他因素的影响<sup>[34-36]</sup>。从当前的研究来看, 上述问题主要有两方面的原因: ① 在光催化水分解制氢的研究中, 有学者认为当可见光激发的电子电位低于  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  的还原电位时,  $\text{H}_2\text{O}$  将无法参与析氢反应; ② 在光催化的其他研究中, 一些学者认为光致激发跃迁进入导带和导带下缺陷能级的电子会发生弛豫, 前者弛豫缓慢, 减缓了载流子复合; 而后者弛豫快速, 载流子很快复合, 因此黑色  $\text{TiO}_2$  光催化活性依然主要由紫外光引发。Song 等研究表明, 在可见光下富含氧空位的黑色  $\text{TiO}_2$  纳米球不显示任何光催化制氢活性, 而在全太阳光谱下其活性是原始  $\text{TiO}_2$  的 2.5 倍。他们认为, 在全太阳光谱 (含有紫外、可见和红外光) 下, 黑色  $\text{TiO}_2$  催化制氢活性增强是由于紫外光激发电荷载流子的增加以及氧空位的存在促进了载流子的有效分离,

而由可见光激发的光生电子仅能位于导带 (conduction band, CB) 下面氧空位态的能级, 由于此时的电子电位低于  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  还原电位, 导致由可见光激发的电子不能参加析氢反应<sup>[37]</sup>。Wheeler 等研究发现, 氢化处理得到的黑色  $\text{TiO}_2$  的可见光活性低于其紫外光活性, 具体原因可以用图 6 的模型说明, 其中包括  $\text{TiO}_2$  和  $\text{H}:\text{TiO}_2$  (氢化  $\text{TiO}_2$ ) 的带隙能态以及紫外或可见光激发后相关的电荷载流子弛豫过程<sup>[38]</sup>。对于未经氢化处理的  $\text{TiO}_2$ , 吸收了能量大于其带隙的光子可以激发产生电子-空穴对, 激发产生的位于 CB 的电子向 CB 以下大约 0.3 eV 的荧光状态弛豫, 在此之后, 与空穴发生最终复合之前, 通过金属氧化物特有的多种陷阱态发生弛豫, 如图 6a 所示。然而对  $\text{TiO}_2$  进行氢化处理时, 越来越多的缺陷被引入到系统中, 从而抑制了紫外光激发电子的弛豫效应。并且, 用于处理  $\text{TiO}_2$  的氢分子具有提供电子的能力, 能将一些晶格  $\text{Ti}^{4+}$  离子还原成  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷, 并在带隙内在 CB 底部以下约 0.75 eV 处产生  $V_o$  缺陷能级。用紫外泵浦瞬态吸收探测时, 发现与未处理的  $\text{TiO}_2$  相比, 光生电子-空穴对中的电子弛豫到  $V_o$  态相对较慢, 这是因为  $\text{TiO}_2$  的荧光态位于 CB 下方约 0.3 eV 处, 使得未处理的  $\text{TiO}_2$  的电子弛豫进入该状态相对较快, 如图 6b 所示。最后, 经氢化处理的  $\text{TiO}_2$  在受到可见光照射时, 激发电子直接填充  $V_o$  态, 由于氢化处

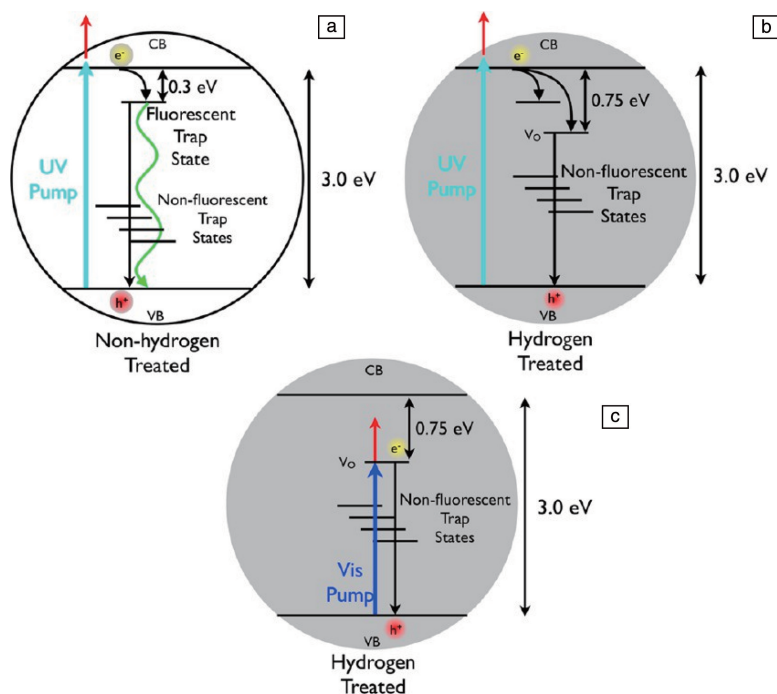


图6 Wheeler等提出的与光学性质和动力学研究相关的能级模型<sup>[38]</sup>: (a) 未经氢化处理的  $\text{TiO}_2$  紫外激发能级模型, (b) 经氢化处理的  $\text{TiO}_2$  紫外激发能级模型, (c) 经氢化处理的  $\text{TiO}_2$  可见光激发能级模型

Fig. 6 Energy levels model related to the optical properties and dynamics studies proposed by Wheeler *et al.*<sup>[38]</sup>: (a) ultraviolet excitation energy level model of  $\text{TiO}_2$  without hydrogenation treatment, (b) ultraviolet excitation energy level model of  $\text{TiO}_2$  after hydrogenation treatment, (c) visible light excitation energy level model of  $\text{TiO}_2$  after hydrogenation treatment

理及处理时的高温在  $V_0$  能态以下产生了荧光淬灭态, 导致可见光激发的电子-空穴的复合快速而有效(图 6c)<sup>[38]</sup>。

尽管对黑色  $\text{TiO}_2$  的缺陷及光催化活性已经进行了许多深入的研究, 但当前对黑色  $\text{TiO}_2$  缺陷的形成机制以及缺陷对光催化活性影响的相关机制的理解还远远不能令人满意。缺陷的形成机制和过程、缺陷与光子和载流子的作用机制和过程、载流子的传输机制和过程等方面仍然存在许多不清楚的地方。另外, 从整个光催化领域来看, 光生电荷载体的性质以及  $\text{TiO}_2$  光催化剂中电荷/能量转移和键断裂/形成之间的关系还没有形成明确的共识。上述问题有些是黑色  $\text{TiO}_2$  特有的, 有些是光催化研究中存在的共性问题, 用常规的实验方法难以解决, 需要研究者们创新实验方法来实现对光催化物理化学过程的原位观察及跟踪, 进一步实现可见光驱动下光催化活性的大幅提升以及光催化技术的大规模商业化应用。比如开发新技术实时监测光生空穴和电子迁移过程, 以便进一步深入探索光催化反应机理和光催化剂的基本设计原理; 再比如开发新方法来精确调控光催化剂的形貌、成分、能带排列、掺杂剂和缺陷的分布浓度、接触界面结构等, 从而调控催化剂性能, 建立可靠的结构-性能关系。

## 4 黑色 $\text{TiO}_2$ 的合成及光催化性能提升

### 4.1 黑色 $\text{TiO}_2$ 的合成

当前用于合成黑色  $\text{TiO}_2$  的方法有很多, 不同的合成技术路线以及同种技术路线下的不同合成条件对黑色  $\text{TiO}_2$  缺陷的种类、位置、浓度及形貌有不同的影响, 从而影响黑色  $\text{TiO}_2$  的光催化活性<sup>[39, 40]</sup>。氢化法制备黑色  $\text{TiO}_2$  是最早也是最常见的方法, 该方法是将  $\text{TiO}_2$  置于  $\text{H}_2$  气氛下在一定压强、较高温度下保持一定时间来制备黑色  $\text{TiO}_2$ , 温度、压强和时间是影响黑色  $\text{TiO}_2$  性能的重要因素<sup>[12]</sup>。在纯氢气气氛制备黑色  $\text{TiO}_2$  的基础上, 研究人员采用氢气( $\text{H}_2$ ) + 惰性气体( $\text{N}_2$ 、Ar 等)氛围制备黑色  $\text{TiO}_2$ , 其原理、缺陷形成机制与氢化法类似, 但在安全性上与氢化法相比得到了很大提升<sup>[41]</sup>。还有学者将氢化法中的  $\text{H}_2$  换成真空或纯惰性气体氛围, 通过相同的方法制备出了黑色  $\text{TiO}_2$ , 但其缺陷形成机制却有很大不同<sup>[42]</sup>。在  $\text{H}_2$  气氛下氧空位的形成机制是  $\text{H}_2$  分子带走  $\text{TiO}_2$  晶格中的氧原子形成水而在晶格上留下氧空位( $\text{H}_2 + \text{O}_L \rightarrow \text{H}_2\text{O} + V_0 + e^-$ ); 而在真空或惰性气体氛围下, 形成氧空位的反应是  $\text{O}_L \rightarrow 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + V_0 + e^-$ 。为了提高制备的安全性和效率, 有学者发展出了金属还原法制备黑色  $\text{TiO}_2$ , 这种方法采用双温区管式真空炉, 将金属(Al, Mg)和  $\text{TiO}_2$  分别置于管式炉的不同温区, 设置不同的温度并保温一定时间, 实现了黑色  $\text{TiO}_2$  的大量制备。

这种方法制备的核壳结构黑色  $\text{TiO}_2$  能将光吸收范围扩展至红外光区。除上述典型方法以外, 还有很多黑色  $\text{TiO}_2$  的制备方法, 如化学还原法、电化学法、离子束法、激光法等。从本质上看, 所有的方法都是通过向  $\text{TiO}_2$  晶体表面层引入各类缺陷来改变其形貌、颜色、能带结构等, 以达到改变其光电性能, 实现其光催化性能提升的目的。

### 4.2 黑色 $\text{TiO}_2$ 光催化性能提升研究

尽管黑色  $\text{TiO}_2$  已成功将光吸收范围扩展到可见及红外光区, 对太阳光的吸收率也提高到 60% 以上, 但其光催化性能提高有限。主要原因可能是黑色  $\text{TiO}_2$  可见光激发载流子快速复合所致<sup>[43-45]</sup>。通过两种材料的复合杂化或者构建异质结可以有效促进光生载流子的分离。为了提高黑色  $\text{TiO}_2$  的可见光催化性能, Pan 等通过水热沉积和雕塑还原工艺成功制备了黑色  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  空心核壳纳米异质结, 该异质结表现出优异的光催化制氢活性, 其催化活性分别是普通  $\text{TiO}_2$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 18 倍和 65 倍。这主要是因为核壳纳米异质结可以促进光生载流子的分离, 这是有效提高光催化性能的关键<sup>[46]</sup>。Kang 等采用磁控溅射法将高度均匀的金纳米粒子沉积在介孔黑色  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的顶部, 介孔黑色  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列由钛膜通过原位电化学阳极氧化法制备, 所制备的纳米管垂直于基底紧密排列成纳米管阵列, 该催化剂的电荷分离和电荷转移行为大大增强, 与传统的  $\text{TiO}_2$  纳米管相比, 光催化析氢反应活性显著提高了 10 倍<sup>[47]</sup>。Zhang 等制备了由黑色  $\text{TiO}_2$  包覆  $\text{Cr-SrTiO}_3$  形成的核壳结构光催化剂, 与黑色  $\text{TiO}_2$  相比, 该催化剂对可见光的吸收增强, 对异丙醇的光降解活性更高<sup>[48]</sup>。

## 5 结 语

黑色  $\text{TiO}_2$  具有独特的核壳结构、宽的太阳光谱吸收范围、高的太阳光吸收率以及较大的光催化性能提升潜力, 是当前备受关注的催化材料。本文对黑色  $\text{TiO}_2$  的研究发展现状进行了全面综述, 阐明了黑色  $\text{TiO}_2$  的定义及其结构的演变与发展, 总结了黑色  $\text{TiO}_2$  中存在的缺陷及缺陷与催化性能间关系的研究成果, 并对黑色  $\text{TiO}_2$  与其他材料复合来进一步提升光催化性能的研究情况进行了介绍。

总得来看, 虽然当前的研究取得了很大进展, 但仍存在诸多不足, 尤其是对黑色  $\text{TiO}_2$  缺陷的形成及缺陷对光催化活性影响的相关机制的理解还不够深刻。缺陷的形成机制和过程、缺陷与光子和载流子的作用机制和过程、载流子的传输机制和过程等方面仍然存在许多不清楚的地方。光生电荷载体的性质以及  $\text{TiO}_2$  光催化剂中电荷/能量转移和键断裂/形成之间的关系还没有形成明确的共识, 需要广大的研究者创新实验方法实现对光催化



物理化学过程的原位观察及跟踪, 以加深对黑色  $\text{TiO}_2$  缺陷、载流子、光催化相关机制及过程的理解, 建立可靠的结构-性能关系。

## 参考文献 References

- [1] SINGH M, SINHA I. Solar Energy[J], 2020, 208: 296–311.
- [2] CHEN Z J, HU Y G, WANG J, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2020, 32(4): 1517–1525.
- [3] WEI Z D, LIU J Y, SHANGGUAN W F. Chinese Journal of Catalysis[J], 2020, 41(10): 1440–1450.
- [4] BASAVARAJAPPA P S, PATIL S B, GANGANAGAPPA N, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(13): 7764–7778.
- [5] LIN X H, CHEN H, HU Z B, *et al.* Solid State Sciences[J], 2018, 83: 181–187.
- [6] ZHANG W, TIAN Y, HE H L, *et al.* National Science Review[J], 2020, 7(11): 5736023.
- [7] WANG L, WANG P, HUANG B B, *et al.* Applied Surface Science[J], 2017, 391: 557–564.
- [8] CHEN X B, LIU L, YU P Y, *et al.* Science[J], 2011, 331(6018): 746–750.
- [9] RAJARAMAN T S, PARIKH S P, GANDHI V G. Chemical Engineering Journal[J], 2019, 389: 123918.
- [10] LIU Y, TIAN L H, TAN X Y, *et al.* Science Bulletin[J], 2017, 62(6): 431–441.
- [11] LIU Y, CHEN X B. Semiconductors and Semimetals[J], 2017, 97: 393–428.
- [12] SINHAMAHAPATRA A, JEON J P, YU J S, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2015, 8(12): 3539–3544.
- [13] WANG X D, FU R, YIN Q Q, *et al.* Journal of Nanoparticle Research[J], 2018, 20(4): 1–10.
- [14] CHEN X, ZHAO D X, LIU K W, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(29): 16070.
- [15] LI G S, LIAN Z C, LI X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(7): 3748–3756.
- [16] LI S, QIU J X, LING M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2013, 5(21): 11129–11135.
- [17] ULLATTIL S G, NARENDRANATH S B, PILLAI S C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2018, 343: 708–736.
- [18] LU X J, CHEN A P, LUO Y K, *et al.* Nano Letters[J], 2016, 16(9): 5751–5755.
- [19] LU H Q, ZHAO B B, PAN R L, *et al.* RSC Advances[J], 2014, 4(3): 1128.
- [20] TIAN M, MAHJOURI-SAMANI M, ERES G, *et al.* ACS Nano[J], 2015, 9(10): 10482.
- [21] KATAL R, SALEHI M, FARAHANI M H D A, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(41): 35316–35326.
- [22] LIU N, SCHNEIDER C, FREITAG D, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2014, 126(51): 14425–14429.
- [23] PAN X Y, YANG M Q, FU X Z, *et al.* Nanoscale[J], 2013, 5(9): 3601–3614.
- [24] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews[J], 2000, 1(1): 1–21.
- [25] XIONG L B, LI J L, YANG B, *et al.* Journal of Nanomaterials[J], 2012, 2012(8): 9.
- [26] LESHUK T, LINLEY S, GU F. The Canadian Journal of Chemical Engineering[J], 2013, 91(5): 799–807.
- [27] DONG J, HAN J, LIU Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(3): 1385–1388.
- [28] ULLATTIL S G, PERIYAT P. Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(16): 5854–5858.
- [29] LIU X Y, ZHU G L, WANG X, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2016, 6(17): 1600452.
- [30] BI Q Y, HUANG X Y, DONG Y C, *et al.* Catalysis Letters[J], 2020, 150(5): 1346–1354.
- [31] JIANG X R, YAN Z Y, ZHANG J, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9(63): 36907–36914.
- [32] YU X M, KIM B, KIM Y K. ACS Catalysis[J], 2013, 3(11): 2479–2486.
- [33] ZHAO Z, ZHANG X Y, ZHANG G Q, *et al.* Nano Research[J], 2015, 8(12): 4061–4071.
- [34] HOU L, GUAN Z, LIU T, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(16): 8109–8120.
- [35] LI H, SUN B, YANG F, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9(14): 7870–7877.
- [36] HO Y J, KIM S, PARK B, *et al.* Nano Letters[J], 2018, 18(7): 4257–4262.
- [37] SONG H, LI C X, LOU Z R, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2017, 5(10): 8982–8987.
- [38] WHEELER D A, LING Y C, DILLON R J, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2013, 117(50): 26821–26830.
- [39] YAN X D, TIAN L H, TAN X Y, *et al.* MRS Communications[J], 2016, 6(3): 192–203.
- [40] WANG C C, CHOU P H. Nanotechnology[J], 2016, 27(32): 325401.
- [41] SU T, YANG Y, NA Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(6): 3754–3763.
- [42] QU X, LIN J B, WEI F, *et al.* Micro & Nano Letters[J], 2021, 16(7): 369–373.
- [43] TENG F, LI M, GAO C, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2014, 148–149: 339–343.
- [44] LI W, OUYANG L, TANG Y, *et al.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers[J], 2020, 114: 284–290.
- [45] MILIVOJ P, IVANA G, MARC G W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 776: 883–896.
- [46] PAN J Q, DONG Z J, WANG B B, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 242: 92–99.
- [47] KANG S, LI S, PU T, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(49): 22265–22272.
- [48] ZHANG Z, JING W, TAN X, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2018, 53(12): 6170–6182.