

# 黑色TiO<sub>2</sub>制备及表征技术研究进展

暴丽霞, 高培峰, 彭绍春

北京理工大学分析测试中心, 北京  
Email: baolixia0228@126.com

收稿日期: 2021年1月11日; 录用日期: 2021年2月20日; 发布日期: 2021年3月29日

---

## 摘要

黑色二氧化钛与普通的白色TiO<sub>2</sub>相比, 具有改善的光学吸收性能, 有利于太阳光谱的紫外到红外区域的太阳能吸收, 被认为具有吸收整个太阳光谱范围的潜能, 在多个领域具有广泛的应用。文中综述了黑色二氧化钛纳米材料的各种合成方法及其物相、形态和电子结构的综合表征技术, 以期能够准确的表征黑色二氧化钛结构特征, 为黑色TiO<sub>2</sub>的制备提供指导。

## 关键词

黑色TiO<sub>2</sub>, 合成, 分析表征

---

# Progress in Preparation and Characterization of Black TiO<sub>2</sub>

Lixia Bao, Peifeng Gao, Shaochun Peng

Analysis and Testing Center, Beijing Institute of Technology, Beijing  
Email: baolixia0228@126.com

Received: Jan. 11<sup>th</sup>, 2021; accepted: Feb. 20<sup>th</sup>, 2021; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2021

---

## Abstract

Black TiO<sub>2</sub> used in many fields facilitates the maximum solar energy absorption from ultraviolet (UV) to infrared (IR) due to their improved optical absorption properties in comparison to the normal white TiO<sub>2</sub>, which is considered that black TiO<sub>2</sub> has the potential to absorb the whole solar spectrum. In this paper, the synthesis methods of black TiO<sub>2</sub> nanomaterials and the comprehensive characterization technology of its phase, morphology and electronic structure are reviewed in order to accurately analyze the structural characteristics of black TiO<sub>2</sub> and provide guidance for the preparation of black TiO<sub>2</sub>.

## Keywords

### Black TiO<sub>2</sub>, Synthesis, Analysis and Characterization

Copyright © 2021 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/>



Open Access

## 1. 引言

TiO<sub>2</sub> 作为新能源和环保材料, 在光催化、太阳能电池、太阳能集热等方面有广泛应用。但是 TiO<sub>2</sub> 对太阳能利用面临着巨大的挑战, 主要原因在其具有较宽的带隙(3.2 eV), 吸收范围窄, 电子空穴对的分离效率低。因此, 只能吸收紫外光, 而紫外光仅占太阳光的 5%, 对太阳光的利用率较低[1] [2] [3]。这些问题严重制约了二氧化钛在能源与环境领域的应用。

科学家通过多种方法来改善二氧化钛的光学和电子性质, 即掺杂剂[4]、染料敏化[4]、金属有机框架[5]、二氧化钛复合物[6]等, 但是 TiO<sub>2</sub> 上的这些修饰不能使其获得落到地球上的全部太阳能。直到 2011 年, Chen 及其团队首次采用将白色 TiO<sub>2</sub> 在 20bar 的氢气气氛下 200°C 氢化 5 天合成了黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子 [7], 认为氢化后的样品价带位置上升导带位置下降, 带隙变窄, 致使电子更容易跃迁到导带上, 提高了光催化性能。从图 1 可以看出, 黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米材料具有吸收整个太阳光谱范围的潜力。

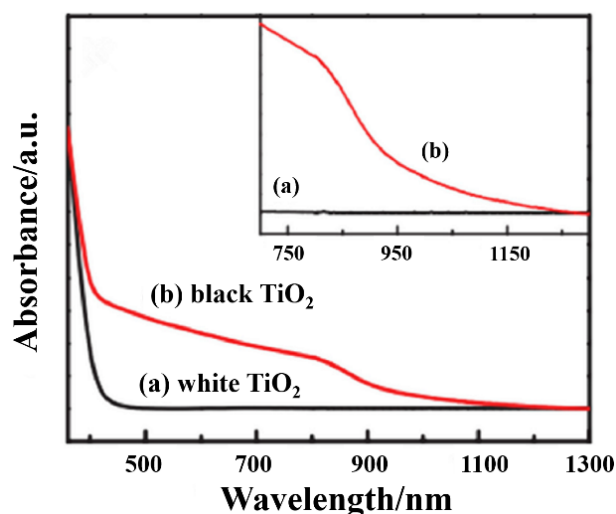


Figure 1. Absorption spectra of white TiO<sub>2</sub> (a) and black TiO<sub>2</sub> (b) [7]

图 1. 白色 TiO<sub>2</sub>(a)和黑色 TiO<sub>2</sub>(b)的吸收光谱[7]

黑色二氧化钛光催化性能的提高及其潜在的光吸收性能引起了科学家的极大兴趣, 白色二氧化钛通过各种方法还原成黑色, 结构修饰是黑色着色剂优异光学、电子和催化性能的原因[8], Ti<sup>3+</sup>通过自掺杂、表面羟基、氧空位和钛氢键存在于黑色 TiO<sub>2</sub> 中[9]。本文综述了黑色二氧化钛纳米材料的各种合成方法及其物相、缺陷形态和形貌的综合表征技术, 以期能够为准确的分析黑色二氧化钛结构特性提供参考, 为更好的分析其良好的光吸性能提供理论指导。

## 2. 黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的制备方法

### 2.1. 气相辅助合成法

2011 年 Chen 等[7]首次在高压纯氢气条件下 200℃加热 5 天，制备了存在表面缺陷的黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米晶，如图 2 所示，结构主要包括两部分：晶体相的 TiO<sub>2</sub> 内核及高度无序的表面相。大量半导体晶格紊乱可能会产生与晶体中单一缺陷不同的中间能隙态，这将有效地与导带边缘重合，带隙变窄，致使电子更容易跃迁到导带上。

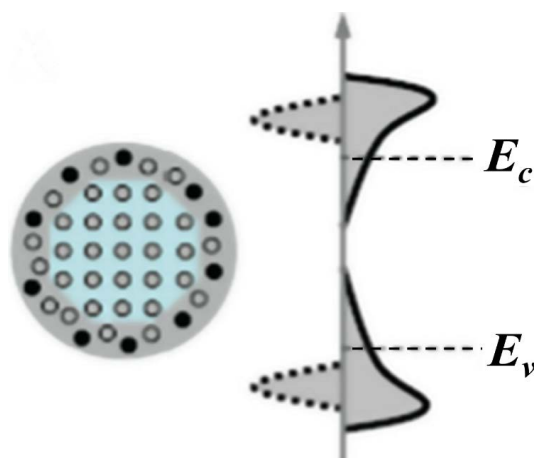


Figure 2. Structure and electronic energy distribution of black TiO<sub>2</sub> [7]

图 2. 黑色 TiO<sub>2</sub> 的结构及电子能态分布[7]

Leshuk 等人报道了在不同温度下氢化原始的二氧化钛纳米粒子。对于在 20 bar 下于 450℃氢化 24 小时的样品，观察到颜色变化和大的波长吸收[10]。观察到的颜色变化和相应的吸收变化，如图 3 所示。

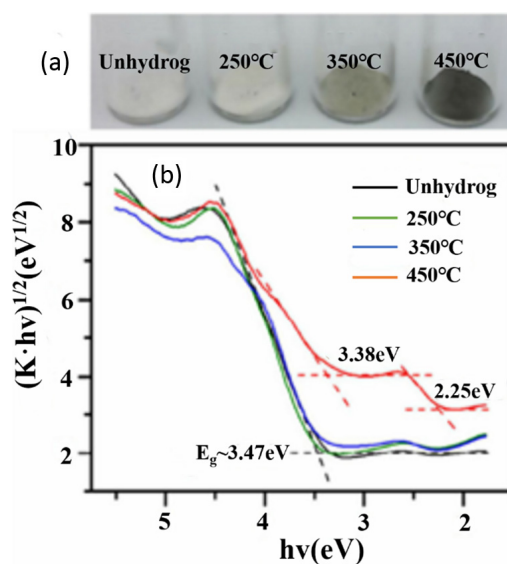


Figure 3. Photos of TiO<sub>2</sub> before and after hydrogenation at 250°C, 350°C and 450°C [10]

图 3. TiO<sub>2</sub> 在 250℃、350℃和 450℃下氢化前后的照片[10]

另一种利用 H<sub>2</sub>-Ar 处理合成黑色 TiO<sub>2</sub> 的方法。Leshuk 等人比较了纯 H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>-Ar 混合物还原得到 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的颜色变化。他们推测颜色的变化取决于前体的制备方法[10]。Sinhamahapatra 等人开发了一种可控的磁热还原法，在 H<sub>2</sub>/Ar 气氛下还原合成黑色 TiO<sub>2</sub> [11]，该方法合成的材料在可见光和红外吸收特性方面有了显著的改善。

Zhu 等人在 200℃~700℃下，通过 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 中的 H<sub>2</sub> 泄漏合成了黑色 TiO<sub>2</sub> [12]。他们在 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合物中氯化铂浸渍 P25。可以观察到，还原从 160℃开始，温度进一步升高到 750℃时，由于氢从 Pt 溢出到 TiO<sub>2</sub>，颜色变为黑色。

Grabstanowicz 等人使用两步策略制备了黑色二氧化钛粉末[13]。Ti 前驱体使用的是二氧化钛，将其与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合得到浆料。此外，在真空干燥和在 100℃下干燥时，浆料变成黄色，最后黄色粉末在氩气中 630℃加热 3 小时，获得黑色金红石型二氧化钛。

### 2.2. 等离子体处理法

王等人在热等离子体炉中用 200 W 的等离子体输入功率在商用 P25 样品上用氢等离子体制备了氢化的黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子[14]，这种氢化的黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子在可见光和近红外区具有显著的吸收特性。Teng 等以氢气为反应气体的氢等离子体辅助化学气相沉积法制备了黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米管[15]，Yan 等人[16]也使用这种方法，在 390℃下用 H<sub>2</sub> 流的电感耦合等离子体进行 3 小时的处理，获得黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子，具有增强的可见光吸收特性。

### 2.3. 化学氧化还原法

Kang 等人利用 NaBH<sub>4</sub> 实现了黑色 TiO<sub>2</sub> 的化学还原合成[17]。二氧化钛纳米管的还原在室温下用 0.1 M 氢氧化钠溶液进行一小时。还原的黑色二氧化钛纳米管具有强吸收，可延伸至近红外。Tan 等人采用固态合成路线制备黑色二氧化钛。将 P25 (锐钛矿和金红石)和 NaBH<sub>4</sub> 充分研磨，然后将混合物在管式炉中于氩气气氛下 300℃~400℃加热不同时间间隔达 1 小时。当冷却至室温时，获得图 4 中不同颜色的二氧化钛壳纳米颗粒[18]。

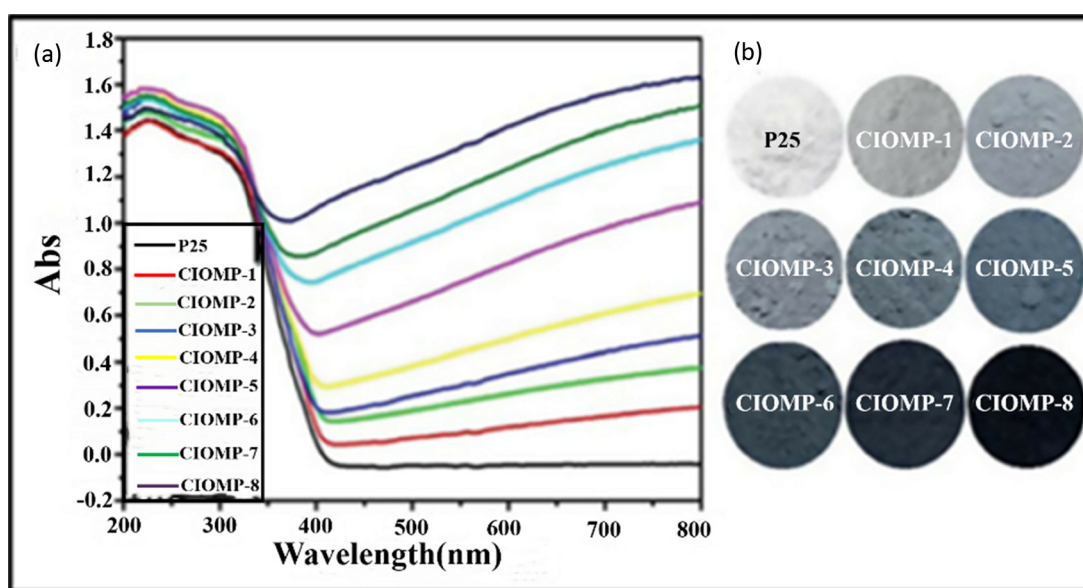
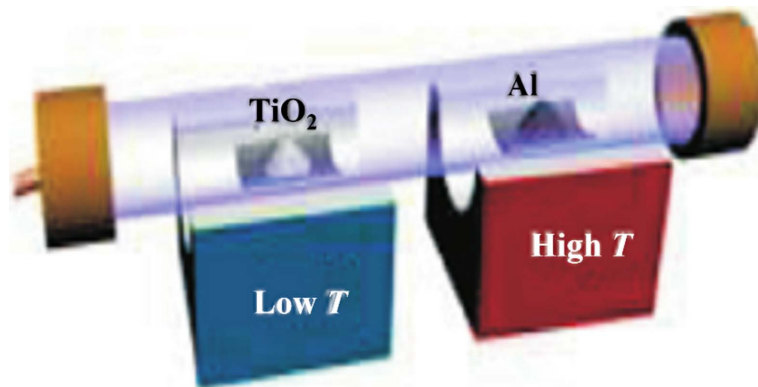


Figure 4. (a) Ultraviolet visible absorption spectra of color titanium dioxide and (b) photos of color titanium dioxide and original P25 [18]

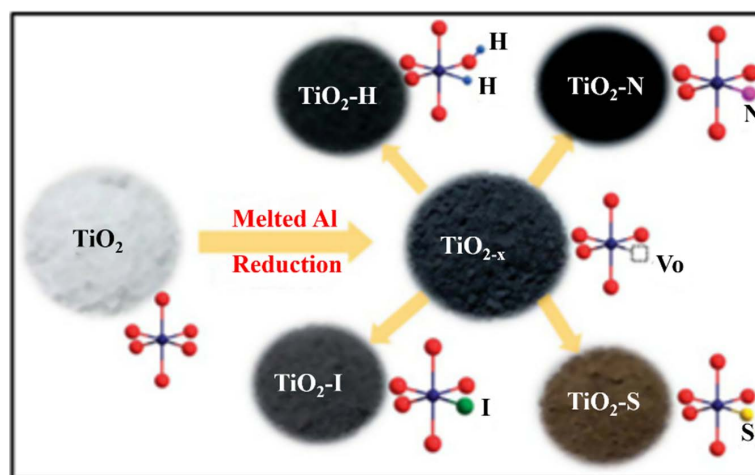
图 4. (a)彩色二氧化钛的紫外-可见吸收光谱和(b)彩色二氧化钛和原始 P25 的照片[18]

黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子还可以通过各种金属还原合成。Wang 等[19]在这真空双区炉中于 300℃~500℃ 使用铝做还原剂，真空条件下开始反应，在反应过程中，由于局部环境的氧分压较低，导致在烧结过程 TiO<sub>2</sub> 释放氧原子，还原 TiO<sub>2</sub> 颜色变黑，具体的反应装置图如图 5，铝的预退火在 800℃ 下进行 6 小时，而原始的 TiO<sub>2</sub> 分别在 500℃ 下进行 20 小时，后退火分别在 800℃ 和 900℃ 下进行 12 小时。这种方法制备的黑色 TiO<sub>2</sub>，可以吸收可见光至近红外区域的光。



**Figure 5.** Reduction of TiO<sub>2</sub> by aluminum in double temperature region under low oxygen partial pressure [19]  
**图 5.** 在低氧分压下双温区铝还原 TiO<sub>2</sub> [19]

Lin 等人用相似的两步法合成了一组非金属掺杂的黑色 TiO<sub>2</sub> [20]，合成路线如图 6 所示。首先进行铝还原，合成具有氧空位的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶体，然后以存在缺陷的黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米晶为基础，将非金属元素如氢、氮、硫和碘填充氧空位，实现掺杂非金属和氧空位数量的最优化，从而提高改性黑色 TiO<sub>2</sub> 纳米晶体的光催化性能。



**Figure 6.** Schematic of the formation of black TiO<sub>2-x</sub> and dopants in oxygen vacancies from white TiO<sub>2</sub> [20]  
**图 6.** 从白色 TiO<sub>2</sub> 形成黑色 TiO<sub>2-x</sub> 和氧空位中掺杂剂的示意图[20]

Cui 等人通过类似的方法制备了黑色锐钛矿型二氧化钛纳米管，其中使用阳极氧化的钛箔做为钛的前驱体[21]。钛箔在乙二醇、0.4 wt% NH<sub>4</sub>F 和 3 wt% H<sub>2</sub>O 的混合物中在 100 V 下阳极氧化 5 min，产生二氧化钛纳米管，除去第一层，然后在空气中于 500℃ 煅烧 4 小时。将合成的二氧化钛纳米管和铝粉在 500℃ 和 850℃ 下加热，使 TiO<sub>2</sub> 将氧气释放到熔融铝中，得到还原的黑色 TiO<sub>2</sub>，该材料的吸收范围从可见光扩展到近红外区。

基于与还原的制备方法相比, Liu 等人展开了一种基于氧化的方法来生产高浓度  $Ti^{3+}$  掺杂的块体和表面 [22]。文中使用  $TiH_2$  和  $H_2O_2$  作为起始材料。 $TiH_2$  是一种用途广泛且自然界中含量丰富的粉末冶金工业材料, 在环境温度高度稳定,  $H_2O_2$  是一种环境友好的、高选择性的氧化剂。在水热条件下,  $TiH_2$  和  $H_2O_2$  可以通过“表面氧化 - 界面扩散 - 氧化还原”的反应机理进行反应见图 7, 是一个符合“绿色化学”的合成路线。

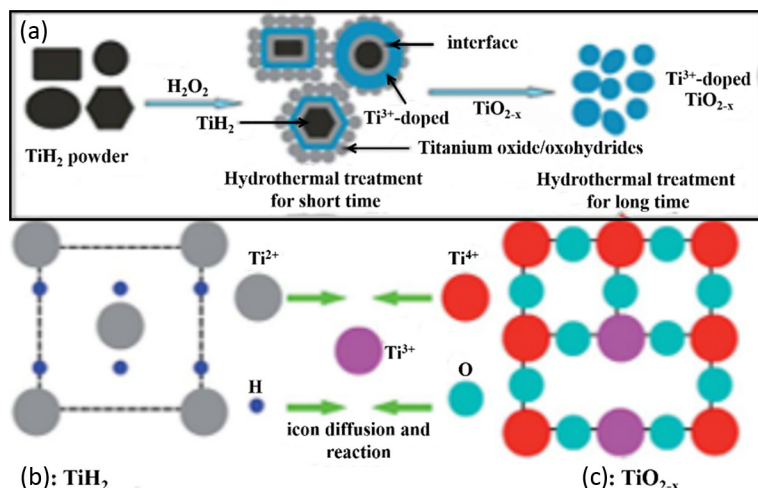


Figure 7. Formation mechanism of  $TiO_{2-x}$  nanoparticles and interface diffusion redox diagram [22]  
 图 7.  $TiO_{2-x}$  纳米颗粒的形成机理及界面扩散 - 氧化还原示意图 [22]

Kako 等人通过改变氧化条件在  $550^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$  温度下加热  $Ti_2O_3$  制备了多种颜色 [23], 比如绿色、黄色和浅黄色金红石型  $TiO_2$  粉末, 这些颜色不同于还原方法制备的  $TiO_{2-x}$  的颜色。该方法制备的金红石型  $TiO_2$  具有更好的光吸收和光催化性能。

### 2.4. 电化学还原 - 阳极氧化法

Xu 等人采用两步电化学还原法制备了黑色  $TiO_2$  纳米管 [24]。该电化学反应以碳棒做阴极, 钛做阳极, 含有 0.3 wt%  $NH_4F$  和 10 vol%  $H_2O_2$  的乙二醇溶液为电解液, 于 150V 电压下反应 1 小时。先去除第一次形成的  $TiO_2$  纳米管, 并进行第二次阳极氧化, 随后分别在  $150^{\circ}C$  和  $450^{\circ}C$  下加热 3 小时和 5 小时。电化学还原掺杂过程在室温、5 V、0.5 M 的  $Na_2SO_4$  水溶液中反应 5~40 s, 以纳米管作为阴极、铂电极作为阳极, 得到黑色的二氧化钛纳米管。Zhang 等人采用了类似的方法制备了黑色  $TiO_2$  纳米管 [25], 具体方法见图 8。

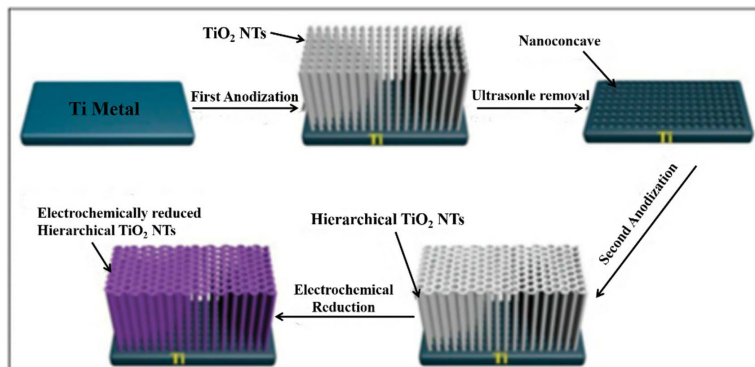


Figure 8. Schematic diagram of preparation of  $Ti^{3+}$  self doped black  $TiO_2$  by electrochemical reduction [25]  
 图 8. 电化学还原制备  $Ti^{3+}$  自掺杂黑色  $TiO_2$  的示意图 [25]

Chen 等人在去离子水、HCl 和  $\text{NH}_4\text{OH}$  中对阳极二氧化钛纳米管进行水热处理[26],  $\text{TiO}_6^{2-}$  八面体的溶解沉淀为从无定型二氧化钛到锐钛矿晶体的转换做好了准备, 见图 9。二氧化钛的多晶型物(锐钛矿型、金红石型和板钛矿型)由  $\text{TiO}_6^{2-}$  八面体组成, 它们的区别仅在于它们共有的角和边。在水热处理过程中, 含有  $\text{Ti-OH}$  和  $\text{Ti-OH}^{2+}$  的无定型  $\text{TiO}_2$  表面形成水合八面体络合物。相邻的  $\text{Ti-OH}$  和  $\text{Ti-OH}^{2+}$  通过醇解-氧代过程发生缩合, 生产  $\text{Ti-O-Ti}$  桥, 这是所有钛氧结构的骨架。锐钛矿结构的形成在能量上比其他  $\text{TiO}_2$  框架更有利。

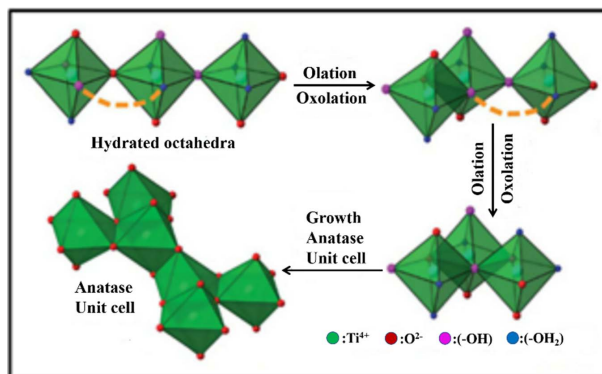


Figure 9. Phase evolution during hydrothermal treatment of anodized titanium nanotubes [26]

图 9. 阳极氧化钛纳米管水热处理过程中相演变示意图[26]

## 2.5. 溶剂热合成法

Zhao 等[27]使用溶剂热的方法, 加入锌粉, 在  $180^\circ\text{C}$  时制备了黑色金红石型  $\text{TiO}_2$ , 通过改变锌粉的量来控制二氧化钛中氧空位的浓度以及黑色  $\text{TiO}_2$  的形成。通过实验验证, 若没有加入锌粉, 仅仅存在白色锐钛矿  $\text{TiO}_2$ 。最近还报道了一种在具有可见光吸收的 Ti 箔上合成黑色  $\text{TiO}_2$  的一步溶剂热法[28]。在实验中, 将一片钛箔浸入水溶液  $\text{NaOH}$  和乙二醇的混合物中, 在  $220^\circ\text{C}$  下加热 24 小时, 得到的产物是  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})$  的黑色薄膜。用  $\text{HCl}$  溶液将  $\text{Na}^+$  替换为  $\text{H}^+$ , 在  $500^\circ\text{C}$  下进一步退火得到黑色  $\text{TiO}_2$ 。

## 3. 黑色 $\text{TiO}_2$ 纳米材料的表征

### 3.1. 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜用来表征黑色  $\text{TiO}_2$  的形貌, 不同的合成方法可以获得不同类型的形貌, 如介孔、纳米孔和核壳纳米结构等, 包括纳米管[26]、片状[29] [30]、线[31] [32]、膜[28] [33] [34]、球体[35]、阵列[36]、笼[37]、叶、刺[38]。如下图 10 所示。

### 3.2. 透射电子显微镜

TEM 方法使单个颗粒的深度剖面能够跟踪从晶核到壳层的结构变化, 揭示单个黑色  $\text{TiO}_2$  颗粒的相和界面结构。与其他技术相比, 高空间分辨率是 TEM 成像的一个独特优势。

通过高压氢化和高温铝还原制备的黑色二氧化钛纳米粒子明显具有结晶核/非晶壳结构[39]。非晶壳由含氧空位的无序表层组成, 而晶核中分散有三价钛离子。优异的光吸收特性对应于无序的表面层, 因此结晶核上的光催化活性是壳和核之间协同作用的结果[40]。陈等的首次关于黑色氧化钛的报道, 用图 11 清楚地解释了氢化氧化钛表面层的缺陷。大多数研究人员应用透射电镜和 HRTEM 作为辅助工具来解释核壳结构, 通常是结晶核 - 非晶壳结构[14] [41]。即通常与纳米粒子壳相关的缺陷。Geoffrey A. Ozin 教授和他的同事报告说, 通过镁还原法得到的二氧化钛无定形壳比氢化法或铝还原法得到的

二氧化钛无定形壳更厚[42]。如图 11 所示，并利用 HRTEM 发现了黑色二氧化钛纳米粒子核中心的缺陷状态。

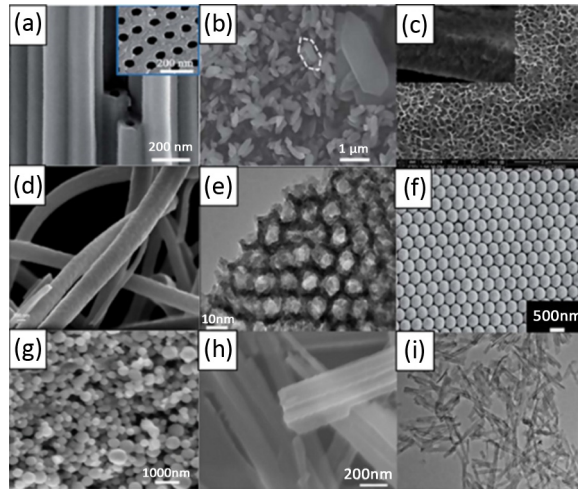


Figure 10. TiO<sub>2</sub> with different morphologies  
图 10. 不同形貌的 TiO<sub>2</sub>

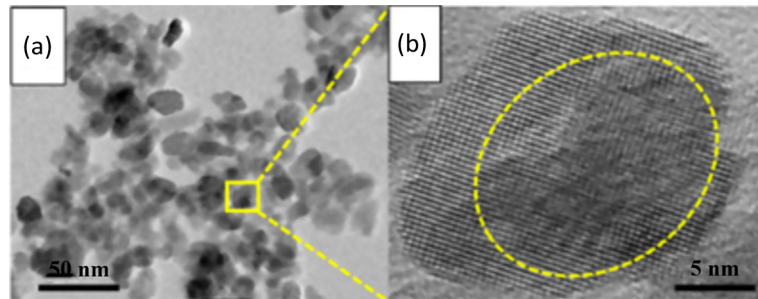
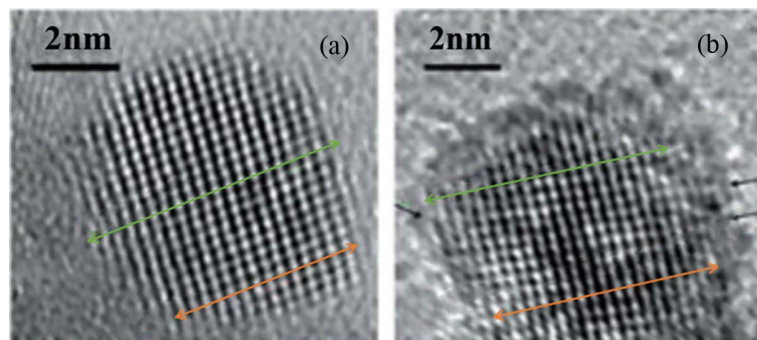
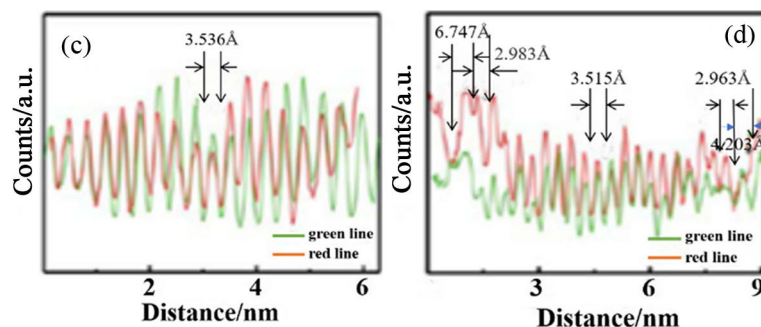


Figure 11. (a) Transmission electron microscopy and (b) HRTEM images of black titanium dioxide [7]  
图 11. (a)透射电子显微镜和(b)黑色二氧化钛的 HRTEM 图像[7]

夏等用和线分析解释了表面缺陷状态[40]。根据 HRTEM 图像(图 12(a))，白色二氧化钛是完全结晶的，具有明确的晶格条纹，并且发现晶格条纹距离为 3.536，这是锐钛矿相的特征，并且在整个纳米晶体中是均匀的。从线性分析(图 12(c))中可以明显看出这种说法，而黑色的二氧化钛纳米晶体具有晶体核和无定形壳结构(图 12(b))。核心显示清晰分辨的(1 0 1)锐钛矿晶格面，晶格条纹距离为 3.515，与线性分析图一致(图 12(d))。在无定形外层，相邻晶格平面之间的距离高度扭曲，例如 2.983、4.203 和 6.747 (图 12(d))。



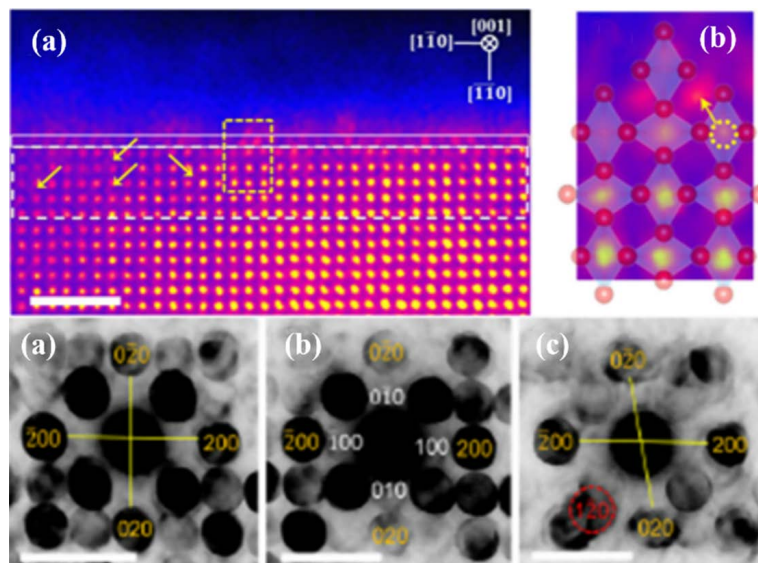




**Figure 12.** HRTEM images of white and black TiO<sub>2</sub>; line analysis of white and black TiO<sub>2</sub> [40]

**图 12.** 白色和黑色 TiO<sub>2</sub> 的 HRTEM 图像；白色和黑色 TiO<sub>2</sub> 的线分析[40]

田等人使用先进的透射电镜分析来研究黑色二氧化钛的结构和形成[43]，其中他们使用脉冲激光蒸发技术来合成无定形的超小金红石纳米粒子，然后在 970 K 下退火，得到金红石核 - 黑色二氧化钛壳纳米结构(图 13)。从(0 0 1)方向观察到的金红石纳米粒子的原子分辨率高角度环形暗场(HAADF)图像(图 13(1))表明存在一个过渡区，将无序的 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 壳连接到完美的金红石核。纳米束电子衍射(NBED)也被用于进一步的结构研究(图 13(2))，金红石核心结构显示出 4 倍对称性，这是完美金红石的特征。当表面接近时，纯金红石({0 0 1}带轴上的{1 0 0}中的动力学和动力学禁止反射出现在距离真空 2~4 nm 处，这无疑表明钛偏离了八面体对称性和痕量的氧空位。此外，表面氧空位的增加导致从金红石相的偏离，由(0 2 0)和(0 2 0)反射的旋转表示。



**Figure 13.** HAADF and NBED images of rutile nanoparticles [44]

**图 13.** 金红石型纳米粒子的 HAADF 像及 NBED 图[44]

### 3.3. X 射线粉末衍射

XRD 描述二氧化钛的晶相和一定程度的结晶度。从 XRD 可以看出元素在晶格中的结合。Mn<sup>2+</sup>还原后，XRD 峰向更高的 2θ 方向移动。此外，在所有存在的平面中出现了峰纹理以及新的锐钛矿峰形成(图 14)，并且显示了 Mn<sup>2+</sup>的相纯化活性。这是由于控制晶体成核的热力学和动力学因素的协同作用。此外，Mn<sup>2+</sup>修饰倾向于特别降低高指数锐钛矿(1 0 5)取向的吉布斯自由能，从而稳定沿(1 0 5)平面的不同原子构型[45]。

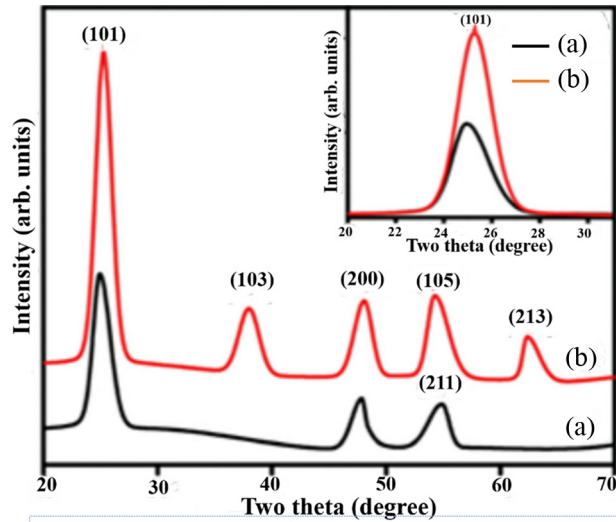


Figure 14. (a) XRD patterns of yellow anatase  $\text{TiO}_2$  and (b) black anatase  $\text{TiO}_2$  [45]

图 14. (a)黄色锐钛矿  $\text{TiO}_2$  和(b)黑色锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱[45]

H. R. An 等人通过 XRD 分析观察到锐钛矿/板钛矿双晶相[45]。他们通过 H2 等离子体处理合成了双晶纳米多孔黑色二氧化钛。后来, Z. Tian 等人报道了氢化二氧化钛 - 硼相, 并通过 XRD 证实二氧化钛 - 硼相即使在氢化后仍保持其实际骨架[31]碳 - 碳。

### 3.4. X 射线光电子能谱仪

XPS 是一种光谱技术, 能够根据入射光子能量探测 1~10 纳米的表面深度范围[46]。电子的结合能可以通过测量逃逸光电子的动能, 并从入射的 X 光电子能量中减去它, 然后根据表面和仪器的功函数进行校正来确定, 只要感兴趣的化学键在能量上是可区分的, 这一优势使得 XPS 能够检测特定的化学键, 例如黑色  $\text{TiO}_2$  表面上的 O 1s [47]在约 532 eV 时的羟基(Ti-OH)。

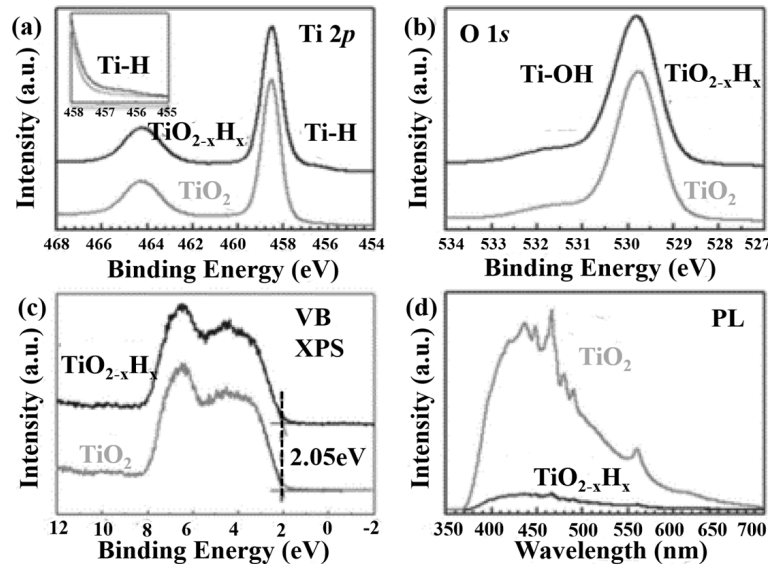
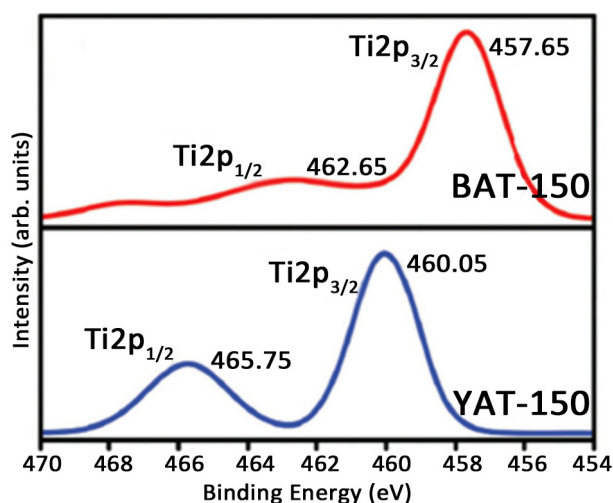


Figure 15. XPS diagram of original  $\text{TiO}_2$  and black  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$  [49]

图 15. 原始  $\text{TiO}_2$  和黑色  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$  的 XPS 图[49]

在大多数 XPS 研究中, 经过氢处理[7]、化学还原、电化学还原、铝还原[14]等方法合成的黑色 TiO<sub>2</sub> 中存在 Ti<sup>3+</sup> 缺陷。

原始二氧化钛和氢化二氧化钛具有几乎相似的光电子能谱(Ti2p 和 O1s)。Ti2p 中心在 458.5 和 464.3 eV (Ti2p 3/2 和 Ti2p1/2), 这是二氧化钛的 Ti<sup>4+</sup>-O 键的典型特征[48]。在 457.1 eV 还观察到一个额外的宽峰, 这归因于表面钛氢键[49]。此外, 光致发光光谱显示二氧化钛的光致发光强度与原始二氧化钛相比显著降低, 这证实了氢结合到二氧化钛的晶格中(图 15)。



**Figure 16.** Ti<sub>2p</sub> XPS of yellow anatase TiO<sub>2</sub> (YAT-150) and black anatase TiO<sub>2</sub> (BAT-150) synthesized by microwave irradiation [44]

**图 16.** 微波辐射合成黄色锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> (YAT-150) 和黑色锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> (BAT-150) 的 Ti<sub>2p</sub> XPS [44]

Periyat P 等的文章中可以看到, 在黄色二氧化钛的表面形成了丰富的氧气, 这从 XPS [44] 中可以明显看出。而在锰还原时, 黄色的富氧二氧化钛转变成富氧的黑色锐钛矿二氧化钛。Ti2p 3/2 峰(460.05 eV) 的富氧二氧化钛大幅下降到 457.65 eV, 这表明氧空位的丰富度依赖于富氧环境(图 16)。

### 3.5. 拉曼光谱仪

拉曼光谱是基于单色光子的非弹性散射提供分子中振动、旋转和其他低频模式的信息, 其由材料的对称性决定, 每一种钛氧化物都表现出独特的指纹特征。

Leshuk 等人使用拉曼光谱[10]显示了黑色 TiO<sub>2</sub> 在 1354 cm<sup>-1</sup> 处的强峰归因于钛 - 氢键振动模式(图 17(a)) [50]。Zhang 等人利用拉曼光谱进行的另一项重要研究证实了黑色 TiO<sub>2</sub> 中晶格无序的存在, 这是由于黑色 TiO<sub>2</sub> 中的氧空位掺杂(图 17(b))导致的声子限制和非化学计量所致, 其由 147.8 cm<sup>-1</sup> 处的主拉曼峰蓝移至更高的波数长 153 cm<sup>-1</sup>, 同时峰展宽。

在磁热氩处理的黑色二氧化钛的拉曼光谱中(图 18), 与在氩气氛中退火的市售二氧化钛相比, 该峰显示出蓝移以及峰加宽[11]。这些特征在改性二氧化钛纳米粒子的情况下观察到较早, 其中非化学计量和缺陷状态归因于该结构[51]。

### 3.6. 傅里叶红外光谱仪

王等人合成了更高波长的太阳能吸收黑色 TiO<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>(~83%), 并用傅里叶变换红外光谱和核磁共振光谱技术进行了表征, 以确认由于氢化而形成的结构变化[14]。在傅里叶变换红外光谱分析中(图 19(a)), 钛

氧钛键的存在是清晰可见的, 在更长的波长范围内, 由于氢化作用, 在  $3645\text{ cm}^{-1}$ 、 $3670\text{ cm}^{-1}$  和  $3685\text{ cm}^{-1}$  处产生了新的峰(图 19(b))。这些结果归因于四面体配位空位, 并归因于  $\text{Ti}^{4+}\text{-OH}$  的存在。位于  $3710\text{ cm}^{-1}$  处的另一个新峰归因于末端羟基, 表明钛氧网络中嵌入了氢原子[52] [53]。

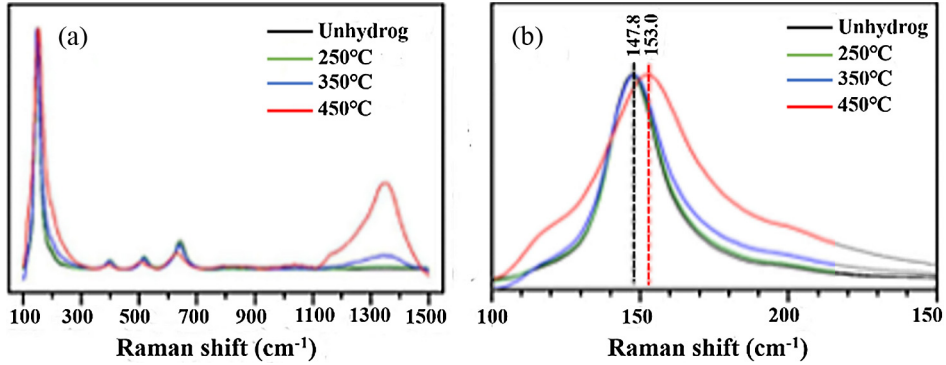


Figure 17. Raman spectrum diagram [50]  
图 17. 拉曼光谱示意图[50]

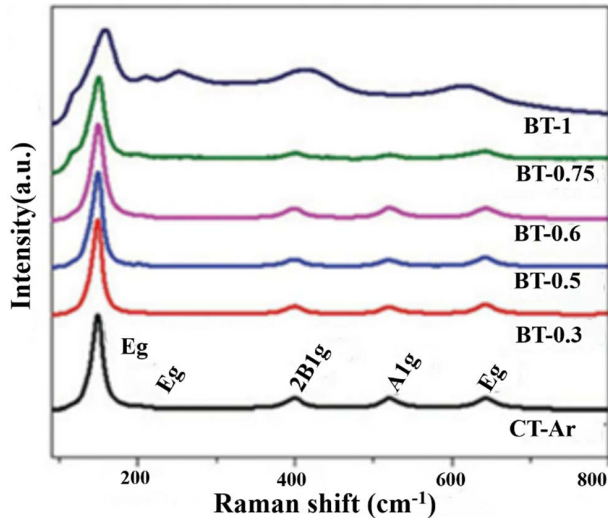


Figure 18. Raman spectra of commercial  $\text{TiO}_2$  treated by argon and black  $\text{TiO}_2$  reduced by magnesium [11]  
图 18. 氩处理商品  $\text{TiO}_2$  和镁还原黑  $\text{TiO}_2$  的拉曼光谱[11]

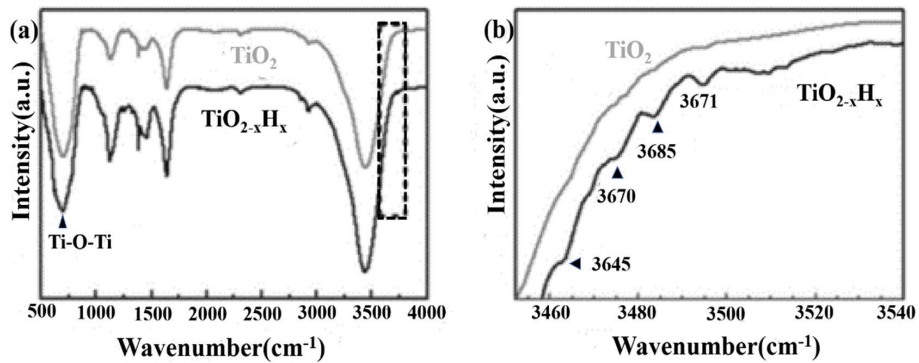


Figure 19. Fourier transform infrared spectrogram of  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$  [14]  
图 19.  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$  的傅里叶红外光谱图[14]

## 4. 总结

1) 黑色二氧化钛作为一种优秀的太阳光收集材料, 在多个领域具有广泛的应用, 有可能在未来导致最大限度的技术发展。文中综述了黑色二氧化钛的各种合成方法, 对比黑色 TiO<sub>2</sub> 的多种合成方法, 气相辅助合成法和等离子体处理法几乎都会用到氢气和高压, 这些操作会增加实验过程中的危险性, 因此氧化还原反应及水热溶剂热的制备方法相对更安全, 更易操作。

2) 总结了表征黑色 TiO<sub>2</sub> 物相、结构及缺陷的分析方法。扫描电子显微镜分析黑色 TiO<sub>2</sub> 的形貌, 用 X 射线粉末衍射仪分析物相, 透射电子显微镜技术分析其颗粒的相和界面状态以及表面是否具有缺陷, X 射线光电子能谱仪分析黑色 TiO<sub>2</sub> 缺陷的类型, 用拉曼光谱仪及傅里叶红外光谱仪分析 Ti 元素的键合情况, 从而得到黑色 TiO<sub>2</sub> 较全面的结构信息。

3) 优异的光吸收性能决定于它的结构特点, 结构的分析又有助于指导材料的合成, 通过本文的总结归纳期望能够为黑色 TiO<sub>2</sub> 的表征及制备提供帮助, 更好的研究黑色 TiO<sub>2</sub> 中带隙能降低, 光吸收性能增强的原因。

## 基金项目

特别感谢北京理工大学实验室研究项目(2019BITSYB14)提供的帮助。

## 参考文献

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Yan, X. and Chen, X. (2015) Titanium Dioxide Nanomaterials in Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Hoboken, 1-38. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2335>
- [3] Lin, Y.H., Weng, C.H., Tzeng, J.H., et al. (2016) Adsorption and Photocatalytic Kinetics of Visible-Light Response N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocatalyst for Indoor Acetaldehyde Removal under Dark and Light Conditions. *International Journal of Photoenergy*, **2016**, Article ID: 3058429. <https://doi.org/10.1155/2016/3058429>
- [4] Kapilashrami, M., Zhang, Y., Liu, Y.-S., et al. (2014) Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Renewable Energy Applications. *Chemical Reviews*, **114**, 9662-9707. <https://doi.org/10.1021/cr5000893>
- [5] Fu, Y., Sun, D., Chen, Y., et al. (2012) An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO<sub>2</sub> Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 3364-3367. <https://doi.org/10.1002/anie.201108357>
- [6] Dahl, M., Liu, Y. and Yin, Y. (2014) Composite Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chemical Reviews*, **114**, 9853-9889. <https://doi.org/10.1021/cr400634p>
- [7] Chen, X.B., Liu, L., Yu, P.Y., et al. (2011) Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science*, **331**, 746-750. <https://doi.org/10.1126/science.1200448>
- [8] Jiang, X.D., Zhang, Y.P., Jiang, J., et al. (2012) Characterization of Oxygen Vacancy Associates within Hydrogenated TiO<sub>2</sub>: A Positron Annihilation Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 22619-22624. <https://doi.org/10.1021/jp307573c>
- [9] Ullattil, S.G., Narendranath, S.B., et al. (2018) Black TiO<sub>2</sub> Nanomaterials: A Review of Recent Advances. *Chemical Engineering Journal*, **343**, 708-736. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.069>
- [10] Leshuk, T., Parviz, R., Everett, P., et al. (2013) Photocatalytic Activity of Hydrogenated TiO<sub>2</sub>. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 1892-1895. <https://doi.org/10.1021/am302903n>
- [11] Sinhamahapatra, A., Jeon, J.P. and Yu, J.S. (2015) A New Approach to Prepare Highly Active and Stable Black Titania for Visible Light-Assisted Hydrogen Production. *Energy & Environmental Science*, **8**, 3539-3544. <https://doi.org/10.1039/C5EE02443A>
- [12] Zhu, Y., Liu, D. and Meng, M. (2014) H<sub>2</sub> Spillover Enhanced Hydrogenation Capability of TiO<sub>2</sub> Used for Photocatalytic Splitting of Water: A Traditional Phenomenon for New Applications. *Chemical Communications*, **50**, 6049-6051. <https://doi.org/10.1039/C4CC01667J>

- [13] Grabstanowicz, L.R., Gao, S., Li, T., *et al.* (2013) Facile Oxidative Conversion of TiH<sub>2</sub> to High-Concentration Ti(3+)-Self-Doped Rutile TiO<sub>2</sub> with Visible-Light Photoactivity. *Inorganic Chemistry*, **52**, 3884-3890. <https://doi.org/10.1021/ic3026182>
- [14] Wang, Z., Yang, C.Y., Lin, T.Q., *et al.* (2013) H-Doped Black Titania with Very High Solar Absorption and Excellent Photocatalysis Enhanced by Localized Surface Plasmon Resonance. *Advanced Functional Materials*, **23**, 5444-5450. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300486>
- [15] Teng, F., Li, M., Gao, C., *et al.* (2014) Preparation of Black TiO<sub>2</sub> by Hydrogen Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition and Its Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B Environmental*, **148-149**, 339-343. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.015>
- [16] Yan, Y., Hao, B., Wang, D., *et al.* (2013) Understanding the Fast Lithium Storage Performance of Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 14507-14513. <https://doi.org/10.1039/c3ta13491a>
- [17] Kang, Q., Cao, J., Zhang, Y., *et al.* (2013) Reduced TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 5766-5774. <https://doi.org/10.1039/c3ta10689f>
- [18] Tan, H., Zhao, Z., Niu, M., *et al.* (2014) A Facile and Versatile Method for Preparation of Colored TiO<sub>2</sub> with Enhanced Solar-Driven Photocatalytic Activity. *Nanoscale*, **6**, 10216-10223. <https://doi.org/10.1039/C4NR02677B>
- [19] Wang, Z., Yang, C., Lin, T., *et al.* (2013) Visible-Light Photocatalytic, Solar Thermal and Photoelectrochemical Properties of Aluminium-Reduced Black Titania. *Energy & Environmental Science*, **6**, 3007-3014. <https://doi.org/10.1039/c3ee41817k>
- [20] Lin, T., Yang, C., Wang, Z., *et al.* (2014) Effective Nonmetal Incorporation in Black Titania with Enhanced Solar Energy Utilization. *Energy & Environmental Science*, **7**, 967. <https://doi.org/10.1039/c3ee42708k>
- [21] Cui, H., Zhao, W., Yang, C., *et al.* (2014) Black TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for High-Efficiency Photoelectrochemical Water-Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 8612-8616. <https://doi.org/10.1039/C4TA00176A>
- [22] Liu, X., Gao, S.M., Xu, H., *et al.* (2013) Green Synthetic Approach for Ti<sup>3+</sup>-Self-Doped TiO<sub>2-x</sub> Nanoparticles with Efficient Visible Light Photocatalytic Activity. *Nanoscale*, **5**, 1870-1875. <https://doi.org/10.1039/c2nr33563h>
- [23] Kako, T., Umezawa, N., Xie, K., *et al.* (2013) Undoped Visible-Light-Sensitive Titania Photocatalyst. *Journal of Materials Science*, **48**, 108-114. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6888-y>
- [24] Xu, C., Song, Y., Lu, L., *et al.* (2013) Electrochemically Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Improved Photoelectrochemical Water Splitting Performance. *Nanoscale Research Letters*, **8**, 391. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-391>
- [25] Zhang, Z., Hedhili, M.N., Zhu, H., *et al.* (2013) Electrochemical Reduction Induced Self-Doping of Ti<sup>3+</sup> for Efficient Water Splitting Performance on TiO<sub>2</sub> Based Photoelectrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 15637-15644. <https://doi.org/10.1039/c3cp52759j>
- [26] Chen, B., Beach, J.A., Maurya, D., *et al.* (2014) Fabrication of Black Hierarchical TiO<sub>2</sub> Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, **4**, 29443. <https://doi.org/10.1039/C4RA04260C>
- [27] Zhao, Z., Tan, H., Zhao, H., *et al.* (2014) Reduced TiO<sub>2</sub> Rutile Nanorods with Well-Defined Facets and Their Visible-Light Photocatalytic Activity. *Chemical Communications*, **50**, 2755. <https://doi.org/10.1039/C3CC49182J>
- [28] Chen, S., Tao, J., Tao, H., *et al.* (2016) One-Step Solvothermal Synthesis of Black TiO<sub>2</sub> Films for Enhanced Visible Absorption. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**, 3146-3149. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10864>
- [29] Yan, B., Zhou, P., Xu, Q., Zhou, X., Xu, D. and Zhu, J. (2016) Engineering Disorder into Exotic Electronic 2D TiO<sub>2</sub> Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Performance. *RSC Advances*, **6**, 6133. <https://doi.org/10.1039/C5RA24126J>
- [30] Xin, X., Xu, T., Wang, L., *et al.* (2016) Ti<sup>3+</sup>-Self Doped Brookite TiO<sub>2</sub> Single-Crystalline Nanosheets with High Solar Absorption and Excellent Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 23684. <https://doi.org/10.1038/srep23684>
- [31] Tian, Z., Cui, H., Zhu, G., *et al.* (2016) Hydrogen Plasma Reduced Black TiO<sub>2</sub>B Nanowires for Enhanced Photoelectrochemical Water-Splitting. *Journal of Power Sources*, **325**, 697-705. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.074>
- [32] Shan, Y., Yang, Y., Cao, Y., *et al.* (2015) Hydrogenated Black TiO<sub>2</sub> Nanowires Decorated with Ag Nanoparticles as Sensitive and Reusable Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates. *RSC Advances*, **5**, 34737-34743. <https://doi.org/10.1039/C5RA04352B>
- [33] Zimbone, M., Cacciato, G., Sanz, R., *et al.* (2016) Black TiO<sub>x</sub> Photocatalyst Obtained by Laser Irradiation in Water. *Catalysis Communications*, **84**, 11-15. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.05.024>
- [34] Lu, X., Chen, A., Luo, Y., Lu, P., Dai, Y., Enriquez, E., Dowden, P., Xu, H., Kotula, P.G., Azad, A.K. and Yarotski, D.A. (2016) Conducting Interface in Oxide Homo Junction: Understanding of Superior Properties in Black TiO<sub>2</sub>. *Nano Letters*, **16**, 5751. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02454>
- [35] Panomsuwan, G., Watthanaphanit, A., Ishizaki, T., *et al.* (2015) Water-Plasma-Assisted Synthesis of Black Titania

- Spheres with Efficient Visible-Light Photocatalytic Activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 13794-13799. <https://doi.org/10.1039/C5CP00171D>
- [36] Eom, J.Y., Lim, S.J., Lee, S.M., Ryu, W.H. and Kwon, H.S. (2015) Black Titanium Oxide Nanoarray Electrodes for High Rate Li-Ion Microbatteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 11183-11188. <https://doi.org/10.1039/C5TA01718A>
- [37] Zhu, G., Xu, J., Zhao, W., *et al.* (2016) Constructing Black Titania with Unique Nanocage Structure for Solar Desalination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 31716-31721. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11466>
- [38] Sanz, R., Romano, L., Zimbone, M., *et al.* (2015) UV-Black Rutile TiO<sub>2</sub>: An Antireflective Photocatalytic Nanostructure. *Journal of Applied Physics*, **117**, 515-3126. <https://doi.org/10.1063/1.4913222>
- [39] Chen, X.B., Liu, L., Liu, Z., *et al.* (2013) Properties of Disorder-Engineered Black Titanium Dioxide Nanoparticles through Hydrogenation. *Scientific Reports*, **3**, Article No. 1510. <https://doi.org/10.1038/srep01510>
- [40] Xia, T. and Chen, X. (2013) Revealing the Structural Properties of Hydrogenated Black TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 2983-2989. <https://doi.org/10.1039/c3ta01589k>
- [41] Yan, Y., Han, M., Konkin, A., *et al.* (2014) Slightly Hydrogenated TiO<sub>2</sub> with Enhanced Photocatalytic Performance. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 12708-12716. <https://doi.org/10.1039/C4TA02192D>
- [42] Ye, M., Jia, J., Wu, Z., *et al.* (2017) Synthesis of Black TiO<sub>x</sub> Nanoparticles by Mg Reduction of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals and Their Application for Solar Water Evaporation. *Advanced Energy Materials*, **7**, 1601811.1-1601811.7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601811>
- [43] Tian, M., Mahjouri-Samani, M., Eres, G., *et al.* (2015) Structure and Formation Mechanism of Black TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Acs Nano*, **9**, 10482-10488. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04712>
- [44] Periyat, P. and Ullattil, S.G. (2015) Green Microwave Switching from Oxygen Rich Yellow Anatase to Oxygen Vacancy Rich Black Anatase TiO<sub>2</sub> Solar Photocatalyst Using Mn(II) as "Anatase Phase Purifier". *Nanoscale*, **7**, 19184-19192. <https://doi.org/10.1039/C5NR05975E>
- [45] An, H.-R., Park, S.Y., Kim, H., Lee, C.Y., Choi, S., Lee, S.C., *et al.* (2016) Advanced Nanoporous TiO<sub>2</sub> Photocatalysts by Hydrogen Plasma for Efficient Solar-Light Photocatalytic Application. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 29683. <https://doi.org/10.1038/srep29683>
- [46] Wagner, C.D., Briggs, W.M., Davis, L.E., *et al.* (1979) Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, 298.
- [47] Li, F., Han, T., Wang, H., *et al.* (2017) Morphology Evolution and Visible Light Driven Photocatalysis Study of Ti31 Self-Doped TiO<sub>2-x</sub> Nanocrystals. *Journal of Materials Research*, **32**, 1563. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.49>
- [48] Lazarus, M.S. and Sham, T.K. (1982) X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Studies of Hydrogen Reduced Rutile (TiO<sub>2-x</sub>) Surfaces. *Chemical Physics Letters*, **92**, 670-674. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)83672-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83672-5)
- [49] Zheng, Z., Huang, B., Lu, J., *et al.* (2012) Hydrogenated Titania: Synergy of Surface Modification and Morphology Improvement for Enhanced Photocatalytic Activity. *Chemical Communications*, **48**, 5733. <https://doi.org/10.1039/c2cc32220j>
- [50] Turkovic, A., Ivanda, M., Drasner, A., *et al.* (1991) Raman Spectroscopy of Thermally Annealed TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Thin Solid Films*, **198**, 199-205. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90338-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90338-X)
- [51] Prokes, S.M., Gole, J.L., Chen, X.B., *et al.* (2010) Defect-Related Optical Behavior in Surface Modified TiO<sub>2</sub> Nanostructures. *Advanced Functional Materials*, **15**, 161-167. <https://doi.org/10.1002/adfm.200305109>
- [52] Kumar, P.M., Badrinarayanan, S. and Sastry, M. (2000) Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Studied by Optical, FTIR and X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Correlation to Presence of Surface States. *Thin Solid Films*, **358**, 122-130. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00722-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00722-1)
- [53] Szczepankiewicz, S.H., Colussi, A.J. and Hoffmann, M.R. (2000) Infrared Spectra of Photoinduced Species on Hydroxylated Titania Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 9842-9850. <https://doi.org/10.1021/jp0007890>