

硼氢化钠固态还原法制备氢化二氧化钛及其可见光催化性能

杜 裕, 普宏明, 李襄宏, 唐定国*

中南民族大学化学与材料科学学院, 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年9月20日; 录用日期: 2023年10月20日; 发布日期: 2023年10月27日

摘 要

以硼氢化钠为还原剂, 通过调控反应温度和反应时间, 采用固态还原法成功将白色锐钛矿二氧化钛还原为蓝色和黑色氢化二氧化钛, 并对所得样品进行性质表征和性能测试。表征结果显示, 氢化二氧化钛具有典型的核壳结构($\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$), 包含锐钛矿晶型内层和无序结构外层; 氢化反应在无序层中引入大量缺陷, 其中 Ti^{3+} 和氧空位缺陷在导带下方形成杂质能级, 降低氢化二氧化钛材料的禁带宽度, 拓宽了光谱吸收范围, 增强可见光区的光吸收和利用能力。通过制备条件调控缺陷含量获得最佳光催化性能, 光催化降解罗丹明B (RhB)结果显示, 300°C 和50 min反应条件下制备所得蓝色氢化二氧化钛材料的光催化性能最佳, 可见光照射下降解效率相比于白色二氧化钛提高了六倍。

关键词

氢化二氧化钛, 表面缺陷, 光催化性能, 制备方法

Preparation of Hydrogenated Titanium Dioxide by Solid State Reduction of Sodium Borohydride and Its Visible-Light Photocatalytic Performance

Yu Du, Hongming Pu, Xianghong Li, Dingguo Tang*

Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan Hubei

Received: Sep. 20th, 2023; accepted: Oct. 20th, 2023; published: Oct. 27th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 杜裕, 普宏明, 李襄宏, 唐定国. 硼氢化钠固态还原法制备氢化二氧化钛及其可见光催化性能[J]. 纳米技术, 2023, 13(4): 85-96. DOI: 10.12677/nan.2023.134009

Abstract

With sodium borohydride as reducing agent, white anatase titanium dioxide was successfully reduced to blue and black hydrogenated titanium dioxide by solid state reduction method by adjusting the reaction temperature and time, and the properties of the obtained samples were characterized and tested. The characterization results show that the hydrogenated titanium dioxide has a typical core-shell structure ($\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$), including the inner layer of anatase crystal and the outer layer of disordered structure. Hydrogenation reaction introduces a large number of defects in the disordered layer, among which Ti^{3+} and oxygen vacancy defects form impurity energy levels below the conduction band, reducing the band gap of hydrogenated titanium dioxide materials, widening the spectral absorption range, and enhancing the light absorption and utilization ability in the visible light region. The best photocatalytic performance was obtained by adjusting the defect content through the preparation conditions. The results of photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) showed that the blue hydrogenated titanium dioxide material prepared under 300°C and 50 min reaction conditions had the best photocatalytic performance, and the degradation efficiency under visible light irradiation was six times higher than that of white titanium dioxide.

Keywords

Hydrogenated Titanium Dioxide, Surface Defects, Photocatalysis Properties, Preparation Method

Copyright © 2023 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

随着社会和经济的发展,世界面临着愈发严重的能源与环境问题,太阳能光催化技术解决能源与环境问题的可持续发展之路。二氧化钛作为最广泛、廉价、无毒、稳定性好的半导体光催化剂,在光催化降解污染物、光电转化和光解水中被给予了极大的期望[1],但因其具有较大的禁带宽度(锐钛矿 $E_g = 3.2 \text{ eV}$)、电子-空穴对易复合等缺点,限制了在光催化产氢、二氧化碳循环、光催化降解有机污染物等方面的实际应用[2] [3]。因此,提高二氧化钛的光催化性能对解决能源与环境问题有着重要意义。通过在二氧化钛表面发生还原反应引入缺陷,制备所得氢化二氧化钛极大地弥补了上述缺点[4],氢化二氧化钛具有较小的禁带宽度、较宽的光吸收范围,同时适量的缺陷引入大大降低了光生电子-空穴对复合,对光催化产氢、降解苯酚、甲基橙、罗丹明 B 等有机污染物的效率显著增强[5] [6]。因此,氢化二氧化钛是当下提高二氧化钛光催化性能的重要手段和研究热点。

制备氢化二氧化钛的方法主要有高压氢气法、常压氢气法、氢等离子体法、化学还原法等,这些方法各有优缺点。Chen 等人[4]采用高压氢气法将白色二氧化钛颗粒在 $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 纯氢气气氛中 200°C 退火 5 天,获得了黑色的氢化二氧化钛,其吸光能力拓宽至约 1200 nm,禁带宽度减小至 1.54 eV,发现氧空位、 Ti^{3+} 缺陷的引入使氢化二氧化钛具有了紊乱的壳层结构,这导致了价带处出现了“带尾态”结构,使得光吸收能力和光催化活性显著提升。Yu 等人[7]利用常压氢气法通过合成均匀尺寸的锐钛矿二氧化钛并在 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 氢气气氛下获得了一系列不同颜色氢化二氧化钛,他们认为是体缺陷和面缺陷的共同作用,适当体/面缺陷密度比例可以提升光催化活性, Ti^{3+} 可作为空穴清除剂,同时表面的氧空位可作为 O_2

结合位点。Wang 等人[8]采用氢等离子体法,白色二氧化钛在氢等离子体热炉中 500℃下反应 4~5 h 制备氢化二氧化钛,产物为黑色,在可见光和近红外区域有着持续吸收增强,光催化降解有机污染物的效率明显提升。Liu 等人[9]采用化学还原法,真空条件下首先 800℃加热 Al,相邻白色二氧化钛在 300℃~600℃加热 6~12 h 制备氢化二氧化钛,其表面引入的氧空位、Ti³⁺缺陷在导带下方形成了杂质能级,因此得到了黑色颗粒且在可见光区有显著吸收增强,具有优异的光催化性能。上述制备方法所得氢化二氧化钛虽然提高了光催化活性,但合成条件都需要高温、高压,且反应时间较长,产率较低,不利于实际生产和应用。因此,发展一种简单且高效的氢化二氧化钛制备方法十分重要。

本文以硼氢化钠为还原剂,与白色二氧化钛混合均匀后采用固态还原法制备氢化二氧化钛,在 Ar 气氛下调整不同反应温度和时间下成功合成了一系列不同颜色样品,该方法操作简单,合成时间较短。合成的氢化二氧化钛具有典型的核壳结构,在可见光乃至近红外区域都有吸收增强。光催化降解 RhB 溶液实验表明,氢化二氧化钛增强可见光的利用率,表现出更高的光催化活性。并分析了能带结构、颜色变化、性能增强的机理。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

硼氢化钠、无水乙醇、石油醚等来自国药集团化学试剂有限公司,纯度为分析纯;白色二氧化钛(T818939)来自上海麦克林公司,粒径约为 30 nm;高纯氩气来自于武汉气体有限公司。X 射线粉末衍射仪(Bruker D8,德国布鲁克);电子顺磁共振(JES-X320,日本电子);X 射线光电子能谱仪(ESCALAB Xi⁺,美国赛默飞);扫描透射电子显微镜(TALOS F200X,美国赛默飞);荧光光谱(F-4500,日本日立);拉曼光谱(DXR2 Xi,美国赛默飞);紫外-可见固体漫反射(UV 2600,日本岛津);紫外-可见分光光度计(UV 1800PC,上海美析)。

2.2. 氢化二氧化钛的制备

准确称量 0.15 g 硼氢化钠和 0.3 g 白色二氧化钛于玛瑙研钵中,以适量石油醚为分散剂研磨 20 min,硼氢化钠和二氧化钛混合均匀且得到干燥的固体粉末。将上述固体粉末放入瓷方舟中并迅速转移至气氛管式炉中,抽真空后接通氩气,并以 5℃/min 升温至设定温度反应一定时间,然后自然冷却至室温,取出研磨得到不同颜色样品。为去除未反应硼氢化钠,样品需用去离子水和无水乙醇清洗至 pH = 7,随后 80℃干燥得到氢化二氧化钛样品。样品用反应温度和时间命名,如 300-50 指 300℃下反应 50 min 所得产物。

2.3. 表征与分析

通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)、扫描透射电子显微镜(STEM)、拉曼光谱(Raman)分析晶体结构与形貌;X 射线光电子能谱仪(XPS)分析材料表面物质化学状态、含量和价带位置;电子顺磁共振(EPR)分析材料表面缺陷的种类;荧光光谱(PL)分析二氧化钛电子-空穴对分离程度;紫外-可见固体漫反射(UV-Vis DRS)分析光吸收范围;紫外-可见分光光度计(UV-Vis)测试光催化降解罗丹明 B (RhB)溶液的浓度。

2.4. 光催化性能测试

将 0.10 g 氢化二氧化钛样品均匀分散在 1.0×10^{-5} mol/L RhB 溶液中,300 W 氙灯照射不同时间,测量 RhB 溶液在 554 nm 处的特征吸收峰强度,评估光催化活性。使用 CUT 425 滤光片去掉紫外光,研究样品在可见光下的光催化性能。反应系统在光照前无光搅拌 30 min 以达到吸附脱附平衡。

3. 结果与讨论

3.1. 结构与形貌

白色锐钛矿及氢化二氧化钛样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示, 衍射角 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.9° 、 48.2° 、 53.9° 、 55.2° 、 62.8° 、 68.9° 、 70.3° 、 75.1° 处的衍射峰分别对应于锐钛矿型二氧化钛(PDF#73-1764)的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215)晶面[10]。由图可知, 300°C 条件下制备的样品(300-50, 300-70)保持了锐钛矿型结构; 反应时间增加造成了衍射峰强度轻微减弱, 半高峰宽略有增大, 说明随着反应时间的增加, 样品结晶度有所降低。由于 300°C 反应温度较低, 硼氢化钠与二氧化钛经过 50 min 和 70 min 反应后仅有表层发生改变, 而内层高结晶度锐钛矿相结构未遭到破坏, 样品颜色变化较为轻微, 从白色变为浅蓝色再变成深蓝色(图 2)。相对地, 在 350°C 下反应 50 min 所得到的样品为黑色, 显然此条件下反应程度更为剧烈。从图 1 分析得出, $350-50$ 样品中所有对应锐钛矿衍射峰强度都有明显降低, 表明材料的结晶度下降, 说明在较高温度下硼氢化钠对二氧化钛的还原延伸至颗粒内部, 破坏了内层高结晶度晶型。并且, 衍射角 $2\theta = 31.2^\circ$ 、 42.3° 、 47.4° 、 62.1° 处出现了新的衍射峰, 为 $\text{Ti}_{2.5}\text{O}_3$ (PDF#03-065-6711)和 Ti_3O_5 (PDF#01-074-0819)。新出现的钛氧化物相比二氧化钛为缺氧型化合物, 显然是由于还原反应造成氧空位浓度增加导致[11]; 同时也暗示在较低温度下(300°C)反应会产生氧空位, 但浓度较低。

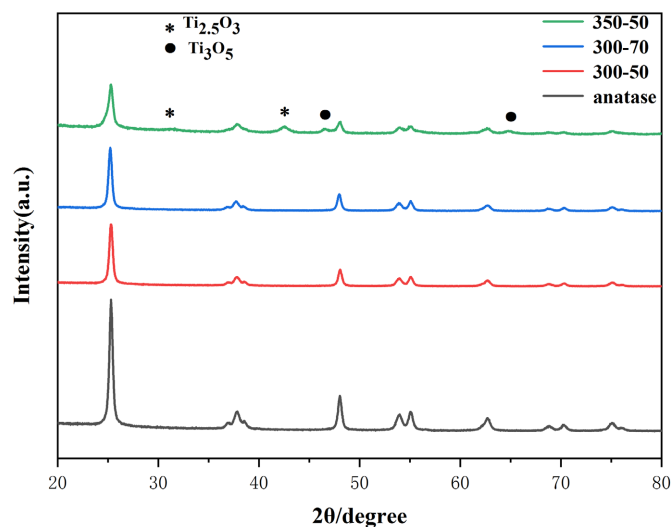


Figure 1. XRD patterns of hydrogenated TiO_2 prepared at different temperatures and times
图 1. 不同温度和时间制备所得氢化二氧化钛的 XRD 图谱

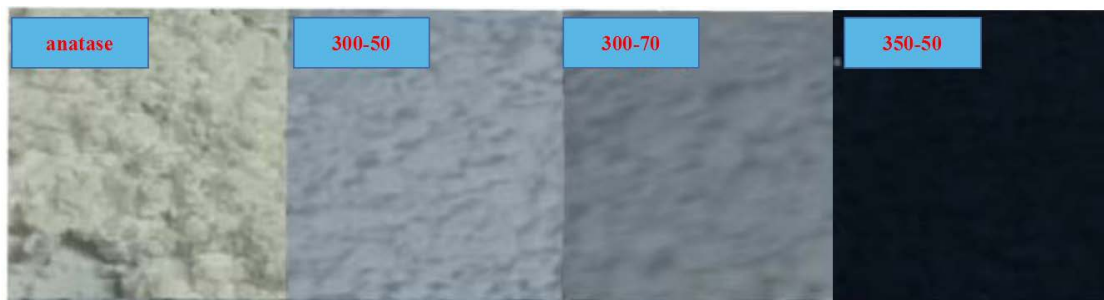
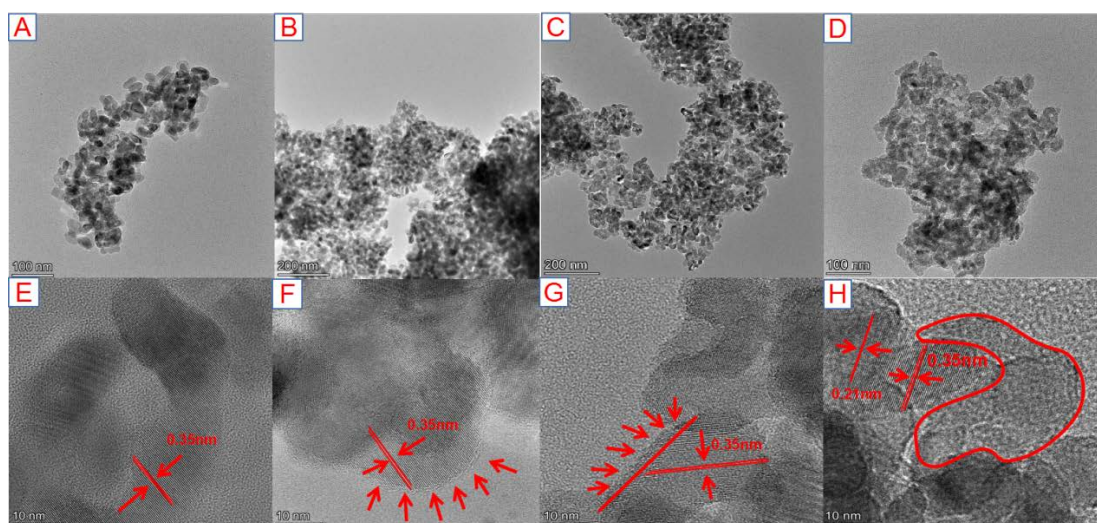


Figure 2. Photographs of white anatase and hydrogenated titanium dioxide
图 2. 白色锐钛矿及氢化二氧化钛的照片

图3为白色锐钛矿和氢化二氧化钛样品的扫描透射电镜图片。图3(A)~(D)分别为白色二氧化钛、300-50、350-70和350-50样品,可见氢化反应前后二氧化钛的粒径和形态均未发生明显变化,不规则纳米颗粒的平均粒径约为30 nm;但随着反应温度升高,也可观察到部分区域晶格变得不清晰,黑色350-50样品晶粒间发生融合。图3(E)显示白色二氧化钛颗粒晶格条纹,晶面间距为0.35 nm,对应于锐钛矿(101)晶面。图3(F)显示蓝色300-50样品氢化反应后形成了核壳结构,内层为高度结晶态锐钛矿二氧化钛,外层为厚度约为1 nm的无序结构。随着反应温度升高,蓝色300-70样品的无序表层厚度增至2.5 nm(图3(G)),而黑色350-50样品中无序表层在很大区域分布(图3(H)) [12]。此外,350-50样品观察到间距为0.21 nm的晶格条纹,对应于 $Ti_{2.5}O_3$ 的(130)晶面,说明高温下剧烈的还原反应不仅加大了无序外层厚度,同时也破坏了内层高度结晶态,氢化反应导致的大量氧空位造成了缺氧型钛氧化物的形成,这些结果与XRD分析一致。



(A) (E) Anatase; (B) (F) 300-50; (C) (G) 300-70; (D) (H) 350-50.

Figure 3. STEM pictures of hydrogenated TiO_2 prepared at different conditions

图3. 不同条件制备所得氢化二氧化钛的STEM图片

拉曼光谱进一步证明了氢化反应对二氧化钛晶格的破坏程度。如图4所示拉曼光谱,白色锐钛矿二氧化钛在144、197、396、515、640 cm^{-1} 处出现特征峰,其中144 cm^{-1} 主振动峰是由于O-Ti-O弯曲振动模引起[13]。由于蓝色300-50和300-70氢化反应程度较低,对二氧化钛晶格破坏较少,它们的拉曼图谱中主振动峰峰位未发生明显偏移,仅峰强一定程度下降;但随着反应深入颗粒内部,晶格被破坏导致结晶度降低,样品可以吸收较宽范围内的激发振动能,黑色350-50样品表现为峰强持续减小及峰宽变大,并由于新的钛氧化物生成导致峰位发生偏移[14]。

3.2. 缺陷和成键

图5(A)为白色二氧化钛和蓝色300-50样品的Ti 2p XPS谱图。锐钛矿样品的Ti 2p_{3/2}和Ti 2p_{1/2}结合能分别位于458.6 eV和464.3 eV,指示Ti的化合态为+4,代表了二氧化钛晶体中Ti-O-Ti特征结构。氢化样品中Ti 2p_{3/2}结合能峰向低场移动,表明氢化后Ti元素整体价态降低,样品中有Ti³⁺存在,即氢化反应在二氧化钛表面引入了Ti³⁺离子缺陷[15]。为了研究Ti³⁺离子含量变化,对Ti 2p_{3/2}图谱进行分峰拟合(图5(B)~(D)),可见主峰位于结合能458.6 (±0.1) eV处,为典型Ti⁴⁺离子的结合能;位于结合能457.2 (±0.1) eV处的小峰为Ti³⁺ 2p_{3/2}光电电子峰。拟合结果表明,随着反应温度和时间增加,Ti³⁺浓度逐渐增大,Ti³⁺/Ti⁴⁺摩尔比从0.05(蓝色300-50样品)变为0.14(黑色350-50样品)。

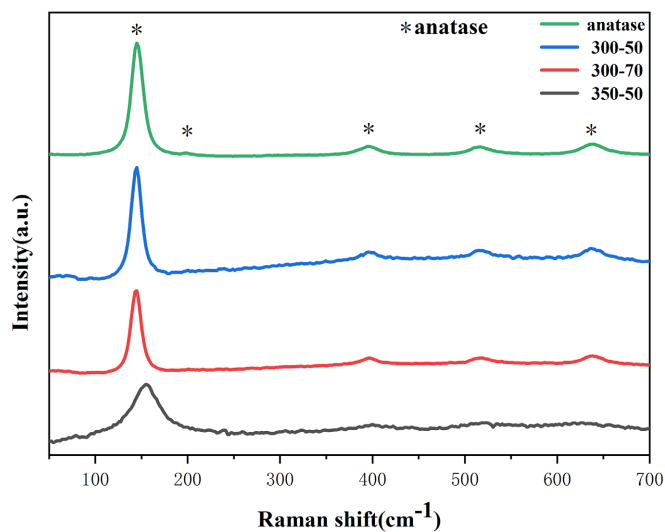


Figure 4. Raman patterns of white anatase and hydrogenated samples
图 4. 白色锐钛矿及氢化样品 Raman 图谱

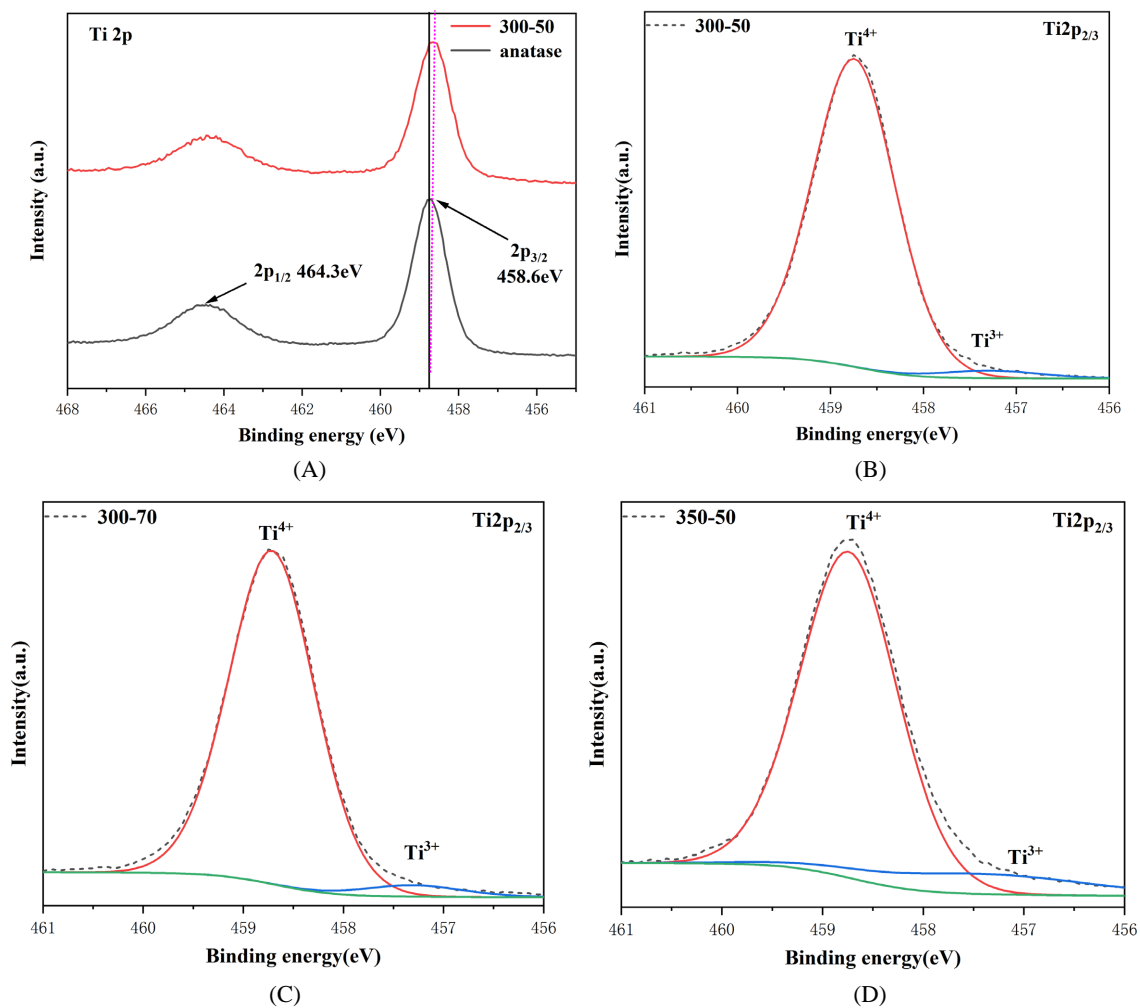


Figure 5. Ti 2p XPS and of Ti 2p_{3/2} curve fitting spectra of white anatase and hydrogenated TiO₂
图 5. 白色二氧化钛和氢化样品的 Ti 2pXPS 和 Ti 2p_{3/2} 分峰拟合图

图 6 为氢化二氧化钛样品的 O 1s XPS 图谱, 分峰拟合结果显示, Ti-O-Ti 键对应的 O 1s 光电子峰位于结合能 529.8 (± 0.1) eV, 位于较高结合能 531.7 (± 0.1) eV 处的峰对应于 Ti-OH, 说明氢化样品表面出现 -OH 基团, 即氢化反应会破坏二氧化钛中 Ti-O-Ti 键而形成 Ti-OH 键[16], 氢化样品中 Ti-OH/Ti-O-Ti 成键比例从 0.13 (蓝色 300-50 样品)增大至 0.23 (黑色 350-50 样品), 较多的羟基基团在光催化反应中可以形成氢键, 增加二氧化钛的极性、水溶性、吸附性和光电性质, 同时引导电子转移至二氧化钛表面进行反应, 提高了光催化性能[17]。

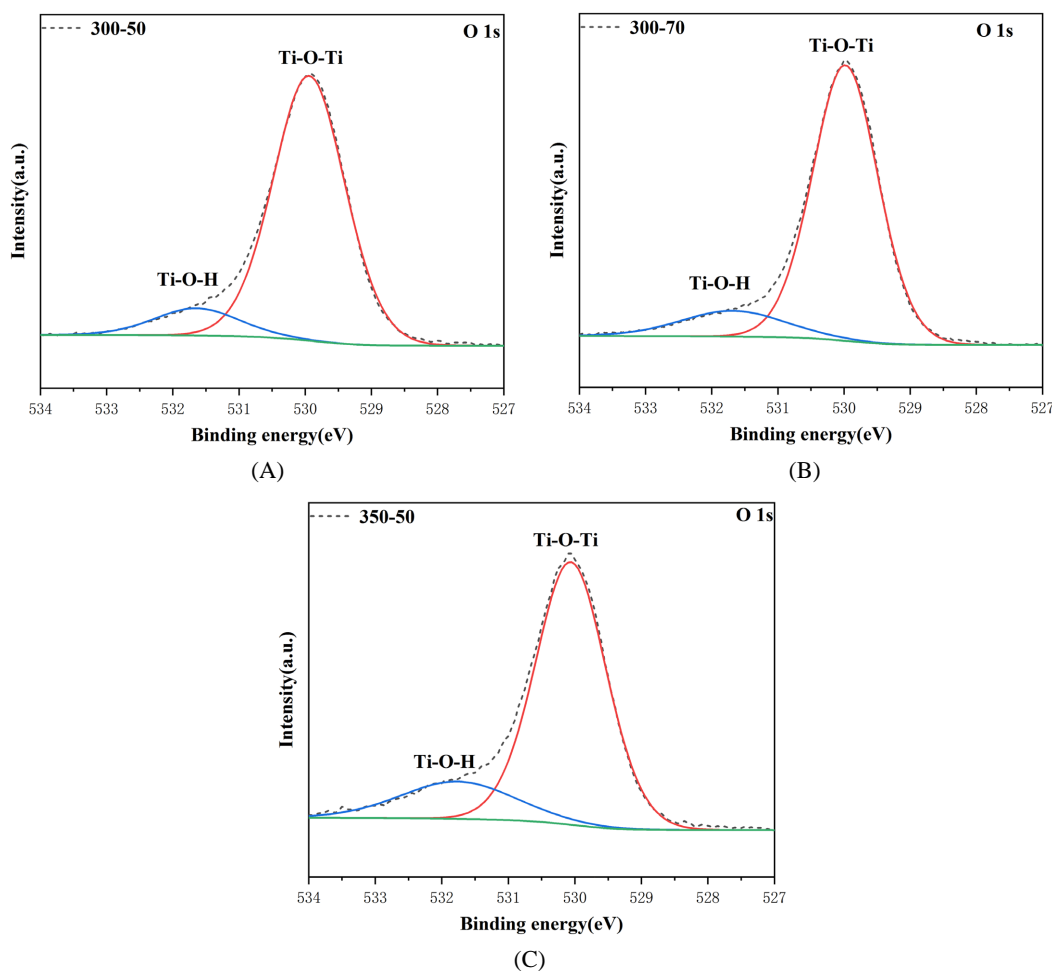


Figure 6. Curve fitting of O 1s XPS spectra of hydrogenated TiO₂
图 6. 氢化二氧化钛的 O 1s 分峰拟合图

蓝色 300-50 样品的电子顺磁共振(EPR)图谱进一步证明氢化反应引入了 Ti³⁺和氧空位缺陷(图 7), 其中 $g = 1.97$ 的 EPR 信号表示晶相表层存在 Ti³⁺ (Ti³⁺: $g = 1.96\sim 1.99$) [18], $g = 2.003$ 左右出现的 EPR 特征峰是氧空位捕获单电子时发出的信号[19]。

3.3. 光催化性能

图 8(A)为蓝色 300-50 样品在可见光条件下降解 RhB 溶液的紫外-可见吸收图谱。初始 RhB 溶液最高吸光度约为 1.4 ($t = 0$ min); 随着光照进行, 吸光度最大值迅速降低, 然后降速趋缓; 光照 60 min 后吸光度最高值变化不再显著, 吸光度约为 0.6, 计算可得降解率约为 60%。RhB 溶液从红色变为黄色, 最高

吸收峰从 554 nm 蓝移至约 500 nm, 主要归因于苯环上乙基脱落后脱色基团形成的中间产物[20] [21]; 观察到位于 259 nm 的吸收峰并未明显下降, 说明可见光照射下苯环并未完全降解为水和二氧化碳。

图 8(B)为白色二氧化钛和氢化样品在可见光照射下催化降解 RhB 溶液的浓度 - 时间曲线。由图可知, 氢化样品的光催化性能均优于白色锐钛矿样品; 蓝色 300-50 样品的可见光催化效率是白色锐钛矿样品的 6 倍以上, 即使是黑色 350-50 样品也增高了约 5 倍。可见, 氢化反应提高了二氧化钛在可见光区的光催化活性, 主要归因于氢化样品禁带宽度减小和表面 Ti-OH 键对电子转移促进作用。随着氢化反应温度和时间增加, 氢化样品的光催化效率先增后减, 说明缺陷含量过高不利于光催化性能。这是因为过多的缺陷会形成新的空穴 - 电子复合中心, 二者复合后能量以光的形式发出, 在荧光光谱(图 9, $\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$)上表现为较高的发光强度。因此, 氢化二氧化钛的光催化性能不仅与缺陷能级和能带结构有关, 空穴 - 电子对的有效分离也起到重要作用。蓝色 300-50 样品缺陷浓度适中, 既能吸收可见光, 又能有效分离光生空穴和电子, 因此表现出最好的光催化降解 RhB 溶液效果。

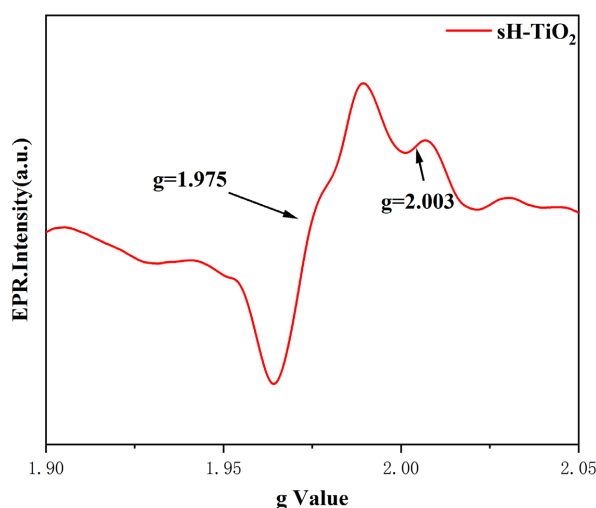


Figure 7. EPR spectrum of blue hydrogenated TiO_2

图 7. 蓝色 300-50 氢化二氧化钛的 EPR 图谱

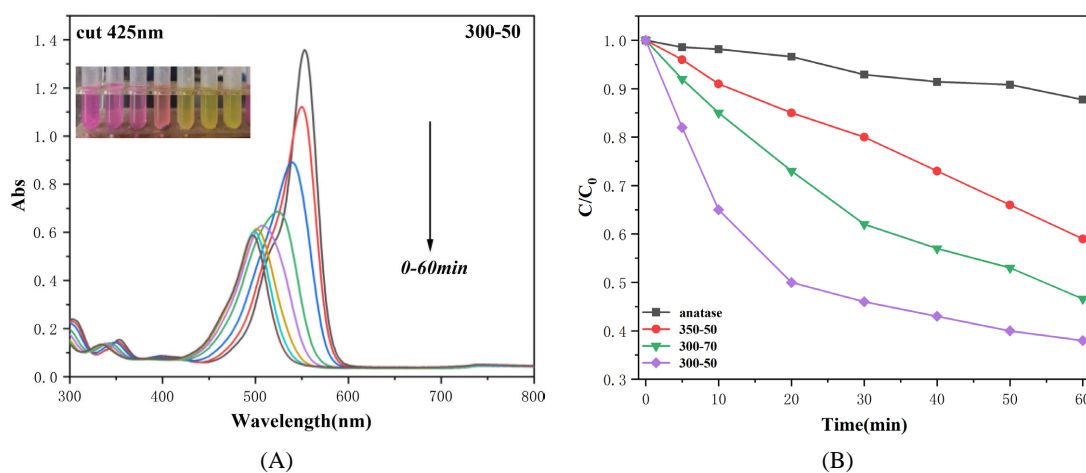


Figure 8. (A) UV-Vis absorption spectra of RhB solution degraded by blue 300-50 sample under visible light; (B) Relationship between C/C_0 and time of RhB solution degraded by white anatase and hydrogenation samples under visible light

图 8. (A) 蓝色 300-50 样品在可见光条件下降解 RhB 溶液的紫外 - 可见吸收图谱; (B) 白色锐钛矿及氢化样品可见光条件下降解 RhB 溶液的 C/C_0 与时间关系曲线

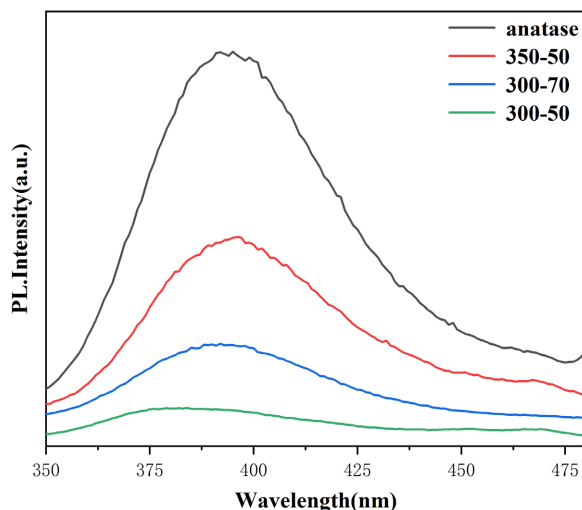
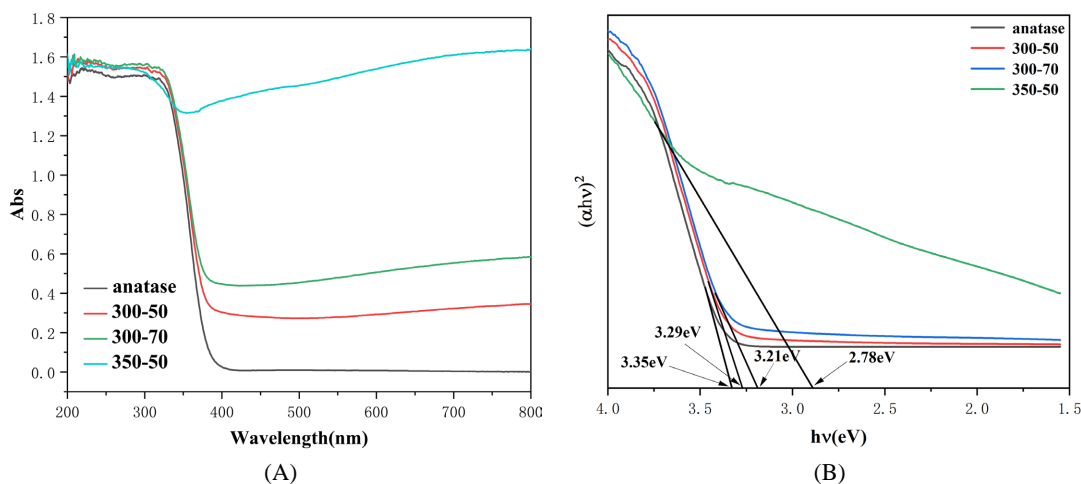


Figure 9. PL spectra of white anatase and hydrogenated TiO_2
图 9. 白色二氧化钛和氢化样品的荧光光谱

3.4. 能带结构

图 10(A)为白色二氧化钛和氢化样品的固体漫反射图谱。由图可知，白色锐钛矿二氧化钛(anatase)仅在紫外区域有吸收，而氢化样品的光吸收扩展至可见光区。蓝色氢化样品在可见光区域有吸收明显增强，黑色 350-50 样品在整个测试波长范围几乎达到全吸收。对图谱进行一阶微分可以确定样品的光吸收边界，数据显示小于 384 nm 的紫外吸收对应于锐钛矿二氧化钛的本征吸收，蓝色氢化样品的吸收限扩展至 480 nm 附近，而黑色氢化样品的吸光能力在 724 nm 后迅速下降。这说明氢化反应造成二氧化钛禁带宽度减小，可见光区能量可以激发电子跃迁，而更低能量光吸收($\lambda > 724 \text{ nm}$)归因于热效应吸收[22]。

图 10(B)为根据固体漫反射图谱得到的 $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 关系曲线，切线在横坐标轴上的截距即为半导体材料的禁带宽度 E_g 。其中， α 为吸收系数， $h\nu$ 为光子能量， h 为普朗克常数， ν 为入射光子频率， C 为比例常数[23]。结果显示，白色锐钛矿二氧化钛的禁带宽度约为 3.35 eV；随着氢化反应程度增加，氢化样品的禁带宽度逐渐减小，蓝色 300-50 样品和黑色 350-50 样品的禁带宽度分别为 3.21 eV 和 2.78 eV。图 10(C)为白色二氧化钛和氢化样品的 XPS 价态谱。可以看出，白色锐钛矿二氧化钛的价带顶位于费米能级以下 3.26 eV 处；随着氢化反应程度增加，氢化样品的无序外层厚度增加，价带顶逐渐升高[24]，蓝色 300-50 样品



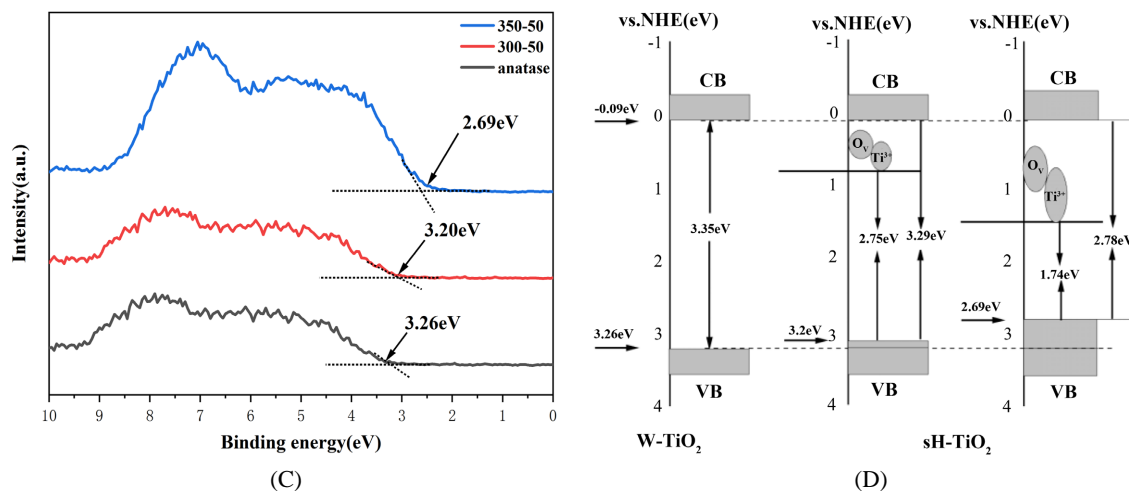


Figure 10. (A) UV-Vis DRS spectra; (B) Relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$; (C) XPS valence state spectrum and (D) Energy band structure of white anatase and hydrogenated samples

图 10. 白色锐钛矿和氢化样品的(A) UV-Vis DRS 图谱; (B) $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 关系图; (C) XPS 价态谱和(D) 能带结构

和黑色 350-50 样品的价带顶分别为 3.20 eV 和 2.69 eV。根据以上能级结构信息绘制氢化二氧化钛能带结构如图 10(D)所示, 杂质能级与文献报道一致[25]。氢化反应引入的 Ti^{3+} 和氧空位缺陷在禁带中形成杂质能级, 减少电子跃迁所需能量, 吸收并利用更长波长光, 使氢化二氧化钛能够吸收可见光区较低能量光子激发空穴 - 电子对跃迁, 因此扩展了吸光光谱区域, 使氢化样品光催化降解有机污染物效率显著增强(图 8(B))。随着氢化反应还原程度的加深, 氢化二氧化钛样品中缺陷含量增加可以形成新的电子 - 空穴对复合中心, 导致光催化效率降低, 因此黑色 350-50 样品相比于蓝色 300-50 样品表现出较差的光催化活性[26] [27]。

4. 结论

采用固态还原法, 以硼氢化钠为还原剂制备了蓝色和黑色氢化二氧化钛, 制备方法操作方便、反应条件温和、反应时间短。氢化二氧化钛样品具有典型的核壳结构, 随着氢化反应程度加深, 无序层厚度和缺陷浓度增大, 吸收光谱区域拓展, 吸光能力增强。在可见光照射条件下, 蓝色氢化二氧化钛具有优异的光催化降解 RhB 能量, 相比白色锐钛矿二氧化钛提高了 6 倍。

基金项目

中南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(CZY23018), 国家自然科学基金资助项目(21971258)。

参考文献

- [1] Jing, L., Qu, Y., Wang, B., *et al.* (2006) Review of Photoluminescence Performance of Nano-Sized Semiconductor Materials and Its Relationships with Photocatalytic Activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 1773-1787. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>
- [2] Ran, J., Zhang, J., Yu, J., *et al.* (2014) Earth-Abundant Cocatalysts for Semiconductor-Based Photocatalytic Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, **43**, 7787-7812. <https://doi.org/10.1039/C3CS60425J>
- [3] Qu, Y. and Duan, X. (2013) Progress, Challenge and Perspective of Heterogeneous Photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, **42**, 2568-2580. <https://doi.org/10.1039/C2CS35355E>
- [4] Chen, X., Shen, S., Guo, L., *et al.* (2010) Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, **110**, 6503-6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>

- [5] An, H., Zhou, J., Li, J., *et al.* (2009) Deposition of Pt on the Stable Nanotubular TiO₂ and Its Photocatalytic Performance. *Catalysis Communications*, **11**, 175-179. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.09.020>
- [6] Shafiee, A., Carrier, A.J., Nganou, C., *et al.* (2023) Mechanistic Insight into the Enhanced Photodegradation by Black Titanium Dioxide Nanofiber-Graphene Quantum Dot Composites. *Applied Surface Science*, **636**, Article ID 157836. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157836>
- [7] Yu, X., Kim, B. and Kim, Y.K. (2013) Highly Enhanced Photoactivity of Anatase TiO₂ Nanocrystals by Controlled Hydrogenation-Induced Surface Defects. *ACS Catalysis*, **3**, 2479-2486. <https://doi.org/10.1021/cs400577g>
- [8] 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>
- [9] Berends, D., Taffa, D.H., Meddeb, H., *et al.* (2023) Precise Control of Broadband Light Absorption and Density of Ti³⁺ States in Sputtered Black TiO₂ Thin Films. *Advanced Photonics Research*, **4**, Article ID 2300163. <https://doi.org/10.1002/adpr.202300163>
- [10] Chen, J., Ding, Z., Wang, C., *et al.* (2016) Black Anatase Titania with Ultrafast Sodium-Storage Performances Stimulated by Oxygen Vacancies. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 9142-9151. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01183>
- [11] Naldoni, A., Allieta, M., Santangelo, S., *et al.* (2012) Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO₂ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 7600-7603. <https://doi.org/10.1021/ja3012676>
- [12] Li, Y., Feng, Y., Bai, H., *et al.* (2023) Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance of Black TiO₂/SnO₂ Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, **960**, Article ID 170672. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170672>
- [13] Wang, W., Lu, C.H., Ni, Y.R., *et al.* (2012) Enhanced Visible-Light Photoactivity of {001} Facets Dominated TiO₂ Nanosheets with Even Distributed Bulk Oxygen Vacancy and Ti³⁺. *Catalysis Communications*, **22**, 19-23. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.02.011>
- [14] Liu, X., Xing, Z., Zhang, H., *et al.* (2016) Fabrication of 3D Mesoporous Black TiO₂/MoS₂/TiO₂ Nanosheets for Visible-Light-Driven Photocatalysis. *ChemSusChem*, **9**, 1118-1124. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600170>
- [15] Wang, D., Xu, Y., Sun, F., *et al.* (2016) Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ under Sunlight by MoS₂ Nanodots Modification. *Applied Surface Science*, **377**, 221-227. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.146>
- [16] Huang, Z.F., Song, J., Pan, L., *et al.* (2015) Carbon Nitride with Simultaneous Porous Network and O-Doping for Efficient Solar-Energy-Driven Hydrogen Evolution. *Nano Energy*, **12**, 646-656. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.043>
- [17] Ullattil, S.G. and Periyat, P. (2015) Green Microwave Switching from Oxygen Rich Yellow Anatase to Oxygen Vacancy Rich Black Anatase TiO₂ Solar Photocatalyst Using Mn(II) as "Anatase Phase Purifier". *Nanoscale*, **7**, 19184-19192. <https://doi.org/10.1039/C5NR05975E>
- [18] Tan, H., Zhao, Z., Niu, M., *et al.* (2014) A Facile and Versatile Method for Preparation of Colored TiO₂ with Enhanced Solar-Driven Photocatalytic Activity. *Nanoscale*, **6**, 10216-10223. <https://doi.org/10.1039/C4NR02677B>
- [19] Wang, G., Wang, H., Ling, Y., *et al.* (2011) Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Letters*, **11**, 3026-3033. <https://doi.org/10.1021/nl201766h>
- [20] Nair, P.R., Ramirez, C.R.S., Pinilla, M.A.G., *et al.* (2023) Black Titanium Dioxide Nanocolloids by Laser Irradiation in Liquids for Visible Light Photo-Catalytic/Electrochemical Applications. *Applied Surface Science*, **623**, Article ID: 157096. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157096>
- [21] Jiang, X., Zhang, Y., Jiang, J., *et al.* (2012) Characterization of Oxygen Vacancy Associates within Hydrogenated TiO₂: A Positron Annihilation Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 22619-22624. <https://doi.org/10.1021/jp307573c>
- [22] Lin, T., Yang, C., Wang, Z., *et al.* (2014) Effective Nonmetal Incorporation in Black Titania with Enhanced Solar Energy Utilization. *Energy & Environmental Science*, **7**, 967-972. <https://doi.org/10.1039/c3ee42708k>
- [23] Tunesi, S. and Anderson, M.A. (1987) Photocatalysis of 3,4-DCB in TiO₂ Aqueous Suspensions; Effects of Temperature and Light Intensity; CIR-FTIR Interfacial Analysis. *Chemosphere*, **16**, 1447-1456. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90084-1](https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90084-1)
- [24] Soares, E.T., Lansarin, M.A. and Moro, C.C. (2007) A Study of Process Variables for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **24**, 29-36. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322007000100003>
- [25] Suo, N., Sun, A., Yu, L., *et al.* (2020) Preparation and Study of Lattice Structure and Magnetic Properties of Bi³⁺ Ion-Doped Ni-Mg-Co Ferrites by Sol-Gel Auto-Combustion Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **95**, 360-

374. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05302-2>

- [26] Wang, X., Wang, F., Sang, Y., *et al.* (2017) Full-Spectrum Solar-Light-Activated Photocatalysts for Light-Chemical Energy Conversion. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1700473. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700473>
- [27] Fan, C., Chen, C., Wang, J., *et al.* (2015) Black Hydroxylated Titanium Dioxide Prepared via Ultrasonication with Enhanced Photocatalytic Activity. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 11712. <https://doi.org/10.1038/srep11712>