

铝沉积还原制备蓝色二氧化钛

盛 鹏, 赵广耀, 徐 丽, 刘双宇, 王 博,
刘海镇, 马 光, 韩 钰, 陈 新

(全球能源互联网研究院有限公司 先进输电技术国家重点实验室, 电工新材料技术联合实验室, 北京 102209)

摘 要: 在光催化研究中, 提高光催化剂的催化效率, 降低催化剂成本吸引了广泛的研究兴趣。本研究通过铝沉积还原方法制备出表面铝原子修饰的蓝色二氧化钛。该蓝色二氧化钛具有一种独特的核壳结构, 纳米颗粒内部为结晶核, 外部为含有大量氧空位和一定量沉积铝原子的非晶层。在模拟太阳光照射下, 该蓝色二氧化钛表现出优异的光催化污染物降解和光电化学性能。在高真空条件下, 当蒸发的金属铝原子沉积在二氧化钛纳米颗粒上时, 可以进一步将 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} , 使得催化剂表面含有大量的氧空位等表面缺陷。此外, 适量的铝沉积在催化剂表面成为光生载流子阱, 促进光生载流子的分离和输运, 从而使得样品光催化活性增强。当沉积适量 Al 时, 样品 $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ 表现出最为优异的光催化污染物降解性能, 在 8 min 内就可将甲基橙溶液完全降解, 且其光电流($1.47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)是本征二氧化钛($0.17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)的 8 倍以上, 展现出优异的光电化学性能。

关 键 词: 蓝色二氧化钛; 铝沉积还原; 光催化; 污染物降解; 光电化学

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Reductive Preparation of Blue TiO_2 via Deposition of Aluminum

SHENG Peng, ZHAO Guang-Yao, XU Li, LIU Shuang-Yu, WANG Bo,
LIU Hai-Zhen, MA Guang, HAN Yu, CHEN Xin

(Material Laboratory of State Grid Corporation of China, State Key laboratory of Advanced Transmission Technology, Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China)

Abstract: Improving catalysis efficiency and reducing production cost attract extensive interest for the study of photocatalyst. Herein a blue titania crystal with aluminum atoms modified on the surface was prepared by aluminum reduction and deposition. The blue titania displays a unique core-shell structure with crystallization nuclei inside and with oxygen vacancies and aluminum atoms outside. And the blue titania shows excellent photocatalytic and electrochemical performance under simulated sunlight. Under high vacuum, with vaped aluminum atoms being deposited on titania nanocrystals, Ti^{4+} is reduced to Ti^{3+} , which creates a large number of oxygen vacancies on the surface. Additionally, moderate amounts of aluminum atoms coated on titania become photo-induced charge carrier traps, facilitating the separation and transport of charge carriers, which enhances the photocatalytic capability. $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ exhibits the best photocatalytic performance, degrading methyl orange in 8 min, and it shows excellent photochemical property with the photocurrent of $1.47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, which is more than 8 times as high as that of pristine titania ($0.17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Key words: blue titania; aluminum reduction and deposition; photocatalysis; contaminant degradation; photoelectrochemistry

收稿日期: 2017-12-19; 收到修改稿日期: 2018-02-02

基金项目: 国家电网公司科学技术项目(SGRIDGKJ[2015]452)

Science and Technology Project of State Grid Corporation of China (SGRIDGKJ[2015]452)

作者简介: 盛 鹏(1986-), 男, 高级工程师. E-mail: shpjob@163.com

日益严峻的能源危机和环境污染问题促使研究者们不断探索清洁可再生能源。光催化即利用太阳能激发半导体产生光生电子和空穴,将太阳能转换成化学能等,是解决能源危机和环境污染问题的一种理想途径。作为最为理想的光催化剂之一,二氧化钛(TiO_2)以其储量丰富、无毒、稳定性好等优点而在光催化污染物降解和产氢等方面得到广泛研究^[1-7]。然而, TiO_2 带隙较宽(3.0~3.2 eV),仅能吸收紫外光,这部分能量仅占太阳光总能量的不足5%。

在过去的数十年研究中,为获得更好的光吸收性能,大量的金属(Co, Ni, Mn, Fe, Cr, ...)或者非金属(N, S, C, I, ...)被用来掺杂 TiO_2 ,以使其颜色发生改变^[8-20]。其中金属Al廉价易得,且与Ti具有相似的离子半径(Ti^{4+} 的离子半径为0.061 nm, Al^{3+} 的离子半径为0.053 nm),能够有效掺杂 TiO_2 形成置换型固溶体。热等离子技术^[21]、固相反应^[21-23]和原子层沉积^[24]等方法用于制备Al掺杂 TiO_2 ,一方面,上述方法使用含Al化合物作为反应物,不能在 TiO_2 中有效地生成 Ti^{3+} 或者氧空位(V_O);另一方面,过多Al掺杂导致的体相缺陷会成为光生载流子复合中心,不利于光催化性能的改善。

本课题组前期采用双温区铝还原法成功制备出黑色二氧化钛^[25]。基于该双温区铝还原方法,本工作将铝粉端温度提升至900℃,并且通过调整高低温区之间的距离,成功制备出一种表面改性的铝沉积蓝色二氧化钛。

1 实验方法

1.1 蓝色二氧化钛的制备

将本征P25和铝粉均匀平铺装入 Al_2O_3 坩埚中,分别置于管式炉两端温区内。利用机械泵抽真空,待炉中气压小于0.5 Pa后,对本征P25和铝粉开始加热。其中,铝粉加热至900℃,本征P25加热至600℃,保温6 h,并且通过调整高低温区之间的距离,成功制备出不同Al负载量的 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ (其中y代表Al的负载量,通过电感耦合等离子光谱(ICP-AES)测试定量)。当高低温区间距为20、10和0 cm时,分别得到样品 TiO_{2-x} 、 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_{0.36}$ 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_{1.37}$ 。

1.2 样品表征

利用紫外可见及近红外分光光度计(UV-Vis-NIR spectrometer, Hitachi U 4100)测试样品的吸收光谱;利用X射线衍射仪(Bruker D8 Advance X-Ray powder diffractometer, Cu $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418$ nm)表征样品的相组成;利用高分辨透射电子显微镜(JEOL

JEM 2100F, 操作电压为200 kV)观察样品的形貌以及表面非晶层;利用X射线光电子能谱仪(XPS, Perkin-Elmer, PHI-500C ESCA system, Mg $\text{K}\alpha$ 射线, $h\nu=1253.6$ eV)、拉曼光谱(Thermal Dispersive Spectrometer, 激发波长532 nm, 激光强度10 mW)和电子顺磁共振谱(EPR, Bruker EMX-8 spectrometer, 9.44 GHz, 300 K)等表征样品的表面缺陷态;利用分光荧光计(F-4600, Hitachi, Japan, 激发波长320 nm)测试样品的光生载流子传输情况。

2 结果与讨论

图1为本征二氧化钛(P25)和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的XRD图谱,铝沉积还原处理后,样品的相组成并未发生较大改变,仅有很少量的锐钛矿相转变成金红石相。有研究表明,铝元素掺杂会促进二氧化钛从锐钛矿相向金红石相的转变^[22,26-29]。此外,XRD图谱显示 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品中不存在金属铝、 Al_2O_3 或者 Al_2TiO_5 等杂相。其中蓝黑色样品 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_{1.37}$ 中的Al/Ti原子比高达2.72:18.79(XPS测试结果),说明Al已经成功掺入二氧化钛晶格成为置换型原子^[21-22,30]。

高分辨电子显微镜(HRTEM)用于观察样品的显微结构特征(图2)。P25(图2(a))和 TiO_{2-x} (图2(c))的电镜照片显示,纳米颗粒表面没有沉积细小的Al纳米颗粒,而 $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ 纳米颗粒表面沉积了很多细小的Al纳米颗粒,直径在2 nm左右(图2(e))。表1为样品的化学元素组成,可以发现通过XPS测得的Al含量明显高于ICP测试结果。XPS的测试深度一般小于5 nm,而ICP测试的是整个材料中物质的含量,因此表1测试结果也说明,Al主要沉积在二氧化钛纳米颗粒表面。值得注意的是,P25纳米颗粒结晶完好(图2(b)),而铝还原后的样品呈现出独特的核壳结构,内部为良好的结晶核,外部为无定形层(图2(d)和(f))。

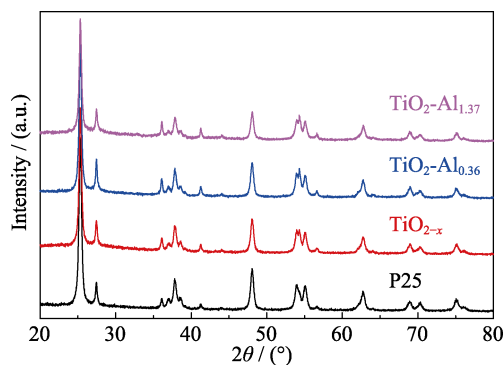


图1 本征P25和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of intrinsic P25 and $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$

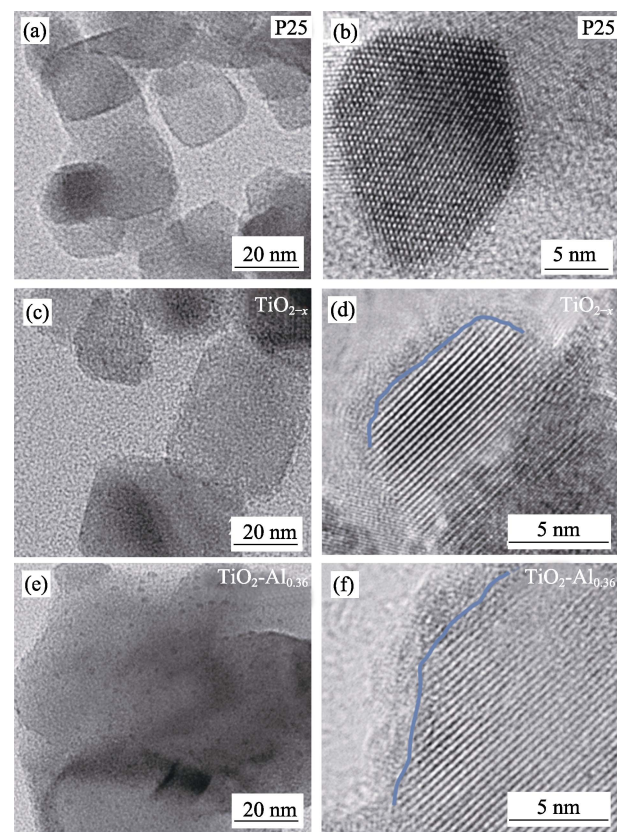


图2 本征 P25 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的 TEM(a), (c), (e) 和 HRTEM (b), (d), (f) 照片
Fig. 2 TEM (a), (c), (e) and HRTEM (b), (d), (f) images of intrinsic P25 and $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$

表 1 本征 P25 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的化学元素组成
Table 1 Elemental analysis of intrinsic P25 and $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$

| Samples | Elemental compositions/wt% | | | |
|---------------------------------|----------------------------|------|------|------|
| | XPS | | | ICP |
| | Ti | O | Al | Al |
| $\text{TiO}_2(\text{P25})$ | 26.4 | 73.6 | — | — |
| TiO_{2-x} | 39.4 | 60.6 | — | — |
| $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ | 47.5 | 49.8 | 2.72 | 0.36 |
| $\text{TiO}_2\text{-Al}_{1.37}$ | 35.8 | 59.0 | 5.19 | 1.37 |

由图 3(a)可见, $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的颜色发生了较大变化, 其中 TiO_{2-x} 变为灰色, $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ 为蓝色, $\text{TiO}_2\text{-Al}_{1.37}$ 为深蓝色。图 3(b)的光吸收谱表明, 铝还原样品的可见光和近红外光吸收性能明显增强, 而 P25 只能吸收紫外光。进一步负载一定量的 Al, $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_{1.37}$ 表现出更加优异的光吸收性能, 其吸收光谱覆盖太阳光谱的 60% 以上。经过铝还原处理, 二氧化钛纳米颗粒表面产生了大量的还原态 Ti^{3+} (或 V_O)^[21], 形成中间态, 使得二氧化钛能带结构发生改变, 从而增强光吸收^[25, 31-32]。一定量的金属铝沉积在二氧化钛表面导致更多 Ti^{3+} (或 V_O) 的形成^[24]。从图 3(b)中可以发现, $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品

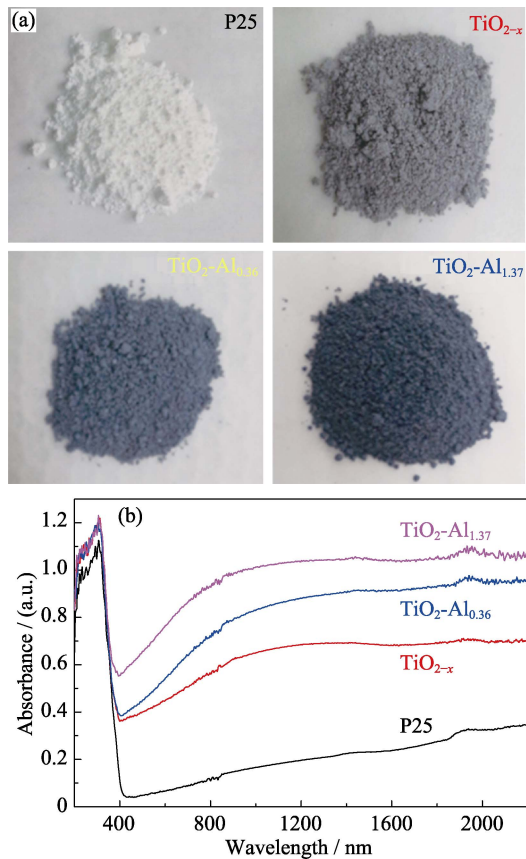


图3 本征 P25 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的(a)实物照片和(b)紫外-可见-近红外漫反射吸收光谱图
Fig. 3 Photographs (a) and UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra of of intrinsic P25 and $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$

的带隙并没有发生较明显改变, 大致位于 390 nm 处, 这同本征二氧化钛的带隙 3.2 eV 较为一致。
前期研究工作中, 通过铝还原方法在二氧化钛表面引入大量氧空位和较厚非晶壳层, 大量氧空位和较厚非晶壳层的引入使得材料能带结构发生改变, 二氧化钛表现出出色的光吸收性能, 呈现为黑色^[33-34]。本研究工作在引入少量氧空位和表面壳层的同时, 进一步在二氧化钛表面均匀沉积负载适量的铝。铝元素的负载以及少量掺杂同样对二氧化钛的能带结构造成一定影响, 从而使得样品显示出蓝色, 即为蓝色二氧化钛^[35]。
拉曼光谱测试(图 4(a))清楚地表明铝还原样品表面存在无定形层和氧空位。拉曼光谱中位于 145 cm^{-1} 处的振动峰归属于 Ti-O 键的外部振动峰, 经铝还原处理后出现明显的平移和宽化。这种平移和宽化主要来自于晶粒尺寸的改变或者非晶化的形成^[36-37]。图 2 显示铝还原处理后样品的晶体尺寸并未发生明显改变, 因此此处振动峰的平移和宽化主要是由于表面非晶层和大量氧空位的形成。作为一种探测含有未配对电子顺磁物种的高敏感技术,

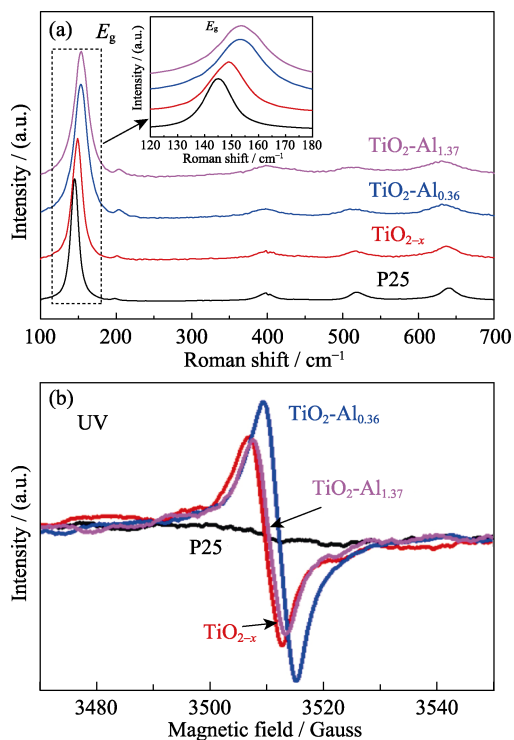


图4 本征 P25 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的(a)拉曼光谱和(b)电子顺磁共振谱

Fig. 4 Raman (a) and EPR (b) spectra of intrinsic P25 and $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$

EPR 被广泛用于表征氧化物中氧空位的存在。如图 4(b) 所示, 经过铝还原处理后的样品在 g 值为 2.003 处出现明显的振动峰, 该峰来自于未配对电子, 说

明经过铝还原样品中出现了大量的 Ti^{3+} [38-39]。随着少量 Al 沉积在二氧化钛表面, 其 EPR 强度明显增强, 说明样品中 Ti^{3+} 含量进一步增加。但随着更多的铝沉积在二氧化钛上, 表面热导可能增大, 使得无定形壳层进一步结晶, 因而 EPR 强度反而降低。

XPS 广泛用于研究材料表面化学键和价带边结构。如图 5(a)所示, 位于 458.5 和 464.3 eV 处的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ XPS 峰对应于二氧化钛中的 $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ 键。经过铝还原处理后, $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品中的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ XPS 峰发生了一定程度的红移(图 5(a)和(b)), 这与文献[37-39]研究结果较为一致。有文献报道, Ti^{3+} 的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ XPS 峰分别位于 457.6 eV 和 463.5 eV 处[39-44], 由此推断 XPS 峰的红移是 Ti^{3+} 的形成导致的。如图 5(c)所示, 位于 74.0 eV 的峰对应于 $\text{Al}^{3+}\text{-O}$ 键, 说明 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_{0.36}$ 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_{1.37}$ 中存在铝。图 5(d)为各样品的价带边结构, 从图中可以看出铝还原处理后样品的价带边并未发生明显改变。

光致发光谱(PL)能够清楚地反映材料内部自由载流子的复合情况。如图 6(a)所示, 铝还原处理样品的 PL 峰相对于 P25 明显减弱, 说明铝还原样品内部光生载流子的复合明显减弱。这是由于形成的氧空位作为电子阱延长了光生载流子的复合时间, 使得光生载流子更容易到达纳米颗粒表面参与化学反应[45-46]。适量的铝沉积在二氧化钛上, PL 峰强度进一步减弱, 说明适量的铝沉积在二氧化钛纳米颗

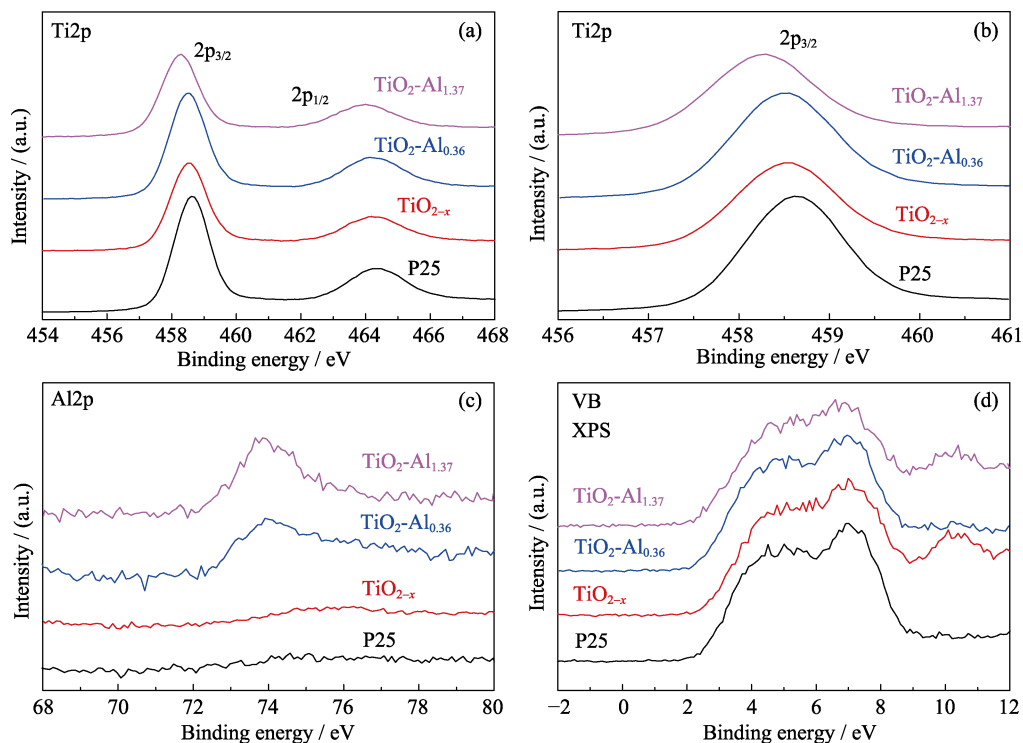


图5 本征 P25 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的(a) $\text{Ti}2\text{p}$ 、(b) $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 和(c) $\text{Al}2\text{p}$ 的 XPS 图谱以及(d) XPS 价带边

Fig. 5 XPS spectra $\text{Ti}2\text{p}$ (a), $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ (b), $\text{Al}2\text{p}$ (c), and XPS valence band edge (d) of intrinsic P25 and $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$

粒表面促进了氧空位的形成, 这与 TEM 和拉曼测试结果一致。但是, 过量的铝负载又会成为载流子的复合中心, 从而导致 PL 峰增强, 即载流子复合更加严重。

光催化甲基橙(MO)降解用来评价材料的光催化性能的优劣。如图 6(b)所示, 铝还原之后, TiO_{2-x} 与 P25 的光催化 MO 降解活性相当, 并且在光催化前 4 min 内优于 P25。当铝适量沉积在二氧化钛上时, $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ 表现出最好的光催化 MO 降解活性, 甲基橙在 8 min 内基本完全降解, 这主要得益于光吸收的增强以及氧空位引起的光生载流子的快速分离和输运。负载适量的铝, 样品光吸收性能进一步增强且氧空位含量进一步增多, 故光催化性能得以

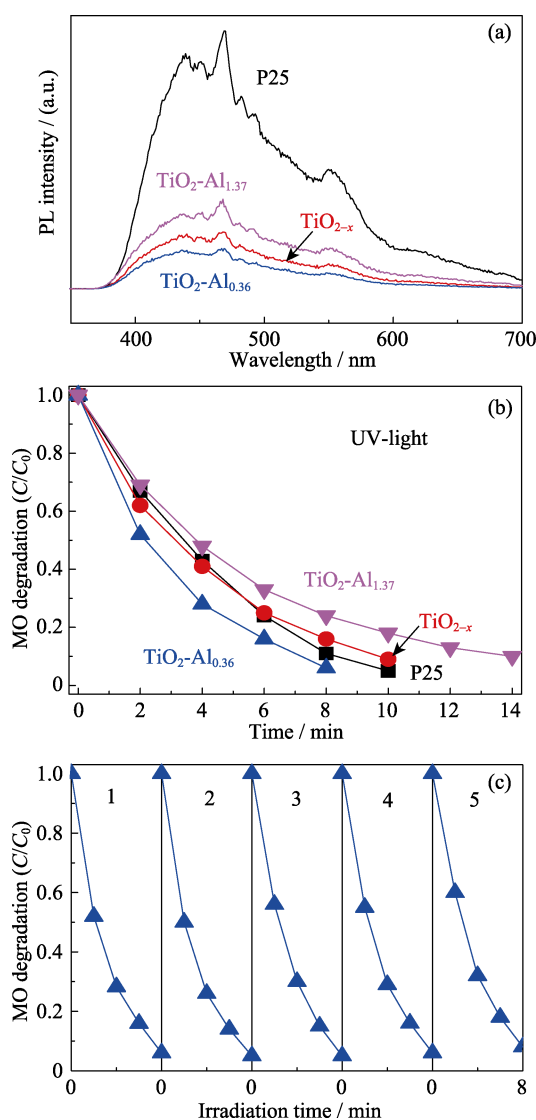


图 6 本征 P25 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的 (a) 光致发光谱, (b) 光催化甲基橙降解性能和 (c) $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ 样品光催化甲基橙降解循环性能

Fig. 6 PL spectra (a), photocatalytic degradation of methyl orange (b) of intrinsic P25 and $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ and photocatalytic degradation of methyl orange (c) of $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$

提高。但是, 当负载过量的铝时, 过量的铝会成为光生载流子的复合中心, 故 $\text{TiO}_2\text{-Al}_{1.37}$ 光催化性能反而下降, 这同 PL 谱和 EPR 的分析结果一致。光催化 MO 循环测试表明, $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ 具有良好的光催化稳定性(图 6(c))。

为探索样品的光电化学性能, 通过悬涂法在 FTO 衬底上沉积 TiO_2 薄膜, 并在空气中 500°C 退火 1 h, 然后再经过铝还原处理, 即得到铝还原负载样品。实验记录了模拟太阳光照射下还原前后样品在电极电势 $-1.3\sim 0.6\text{ V}$ 区间内, 1 mol/L NaOH 电解质 ($\text{pH}=13.6$) 中, 以 10 mV/s 扫描速度所获得的线性

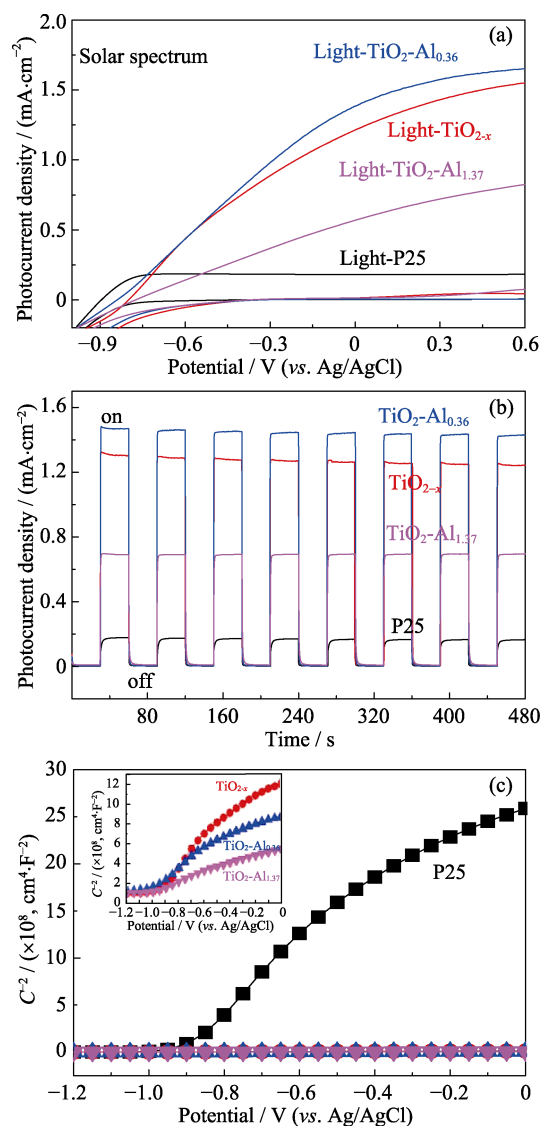


图 7 本征 P25 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$ 样品的 (a) 模拟太阳光照射条件下的线性扫描伏安(LSV)曲线, (b) 全光谱光照下样品的瞬态光电流响应曲线(0.23 V vs. SCE)和 (c) 无光照、频率 1 kHz 下测得的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 7 (a) LSV curves under simulated sunlight irradiation, (b) transient photocurrent curve under full spectra irradiation (0.23 V vs. SCE), and Mott-Schottky curve with no sunlight irradiation at 1 kHz of intrinsic P25 and $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_y$

扫描伏安(LSV)曲线,结果如图7所示。由图7可以看出,P25与铝还原样品都具有较小的暗电流,说明在黑暗条件下此电势区间内没有发生明显的电催化裂解水的反应。在模拟太阳光光照下,与P25相比,铝还原样品同样显示出更高的光电流,这主要是由于铝还原样品可以更有效地吸收和利用可见光。为探究样品的光响应情况,实验在0.23 V(vs. Ag/AgCl)处施加30 s周期的间歇开/关光照,测试了本征P25及铝还原样品的瞬态光电流响应特性。图7(b)为全光谱光照下样品的光电流-时间($J-t$)曲线,可以看出本征P25及铝还原样品对间歇性光照都具有快速的响应,无光照时电流约为零,施加光照,光电流瞬间产生且在极短时间内达到稳定水平,而在遮光的瞬间,电流迅速下降至初始水平。这种迅速稳定的光电流响应在多个遮光/光照的循环操作中保持了良好的稳定性。从图7(b)中可以看出, $\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$ 样品的稳态光电流达到了 $1.47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 约为本征P25稳态光电流($0.17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)的8倍以上。

为了明确还原前后二氧化钛中载流子浓度的变化,实验在无光照条件下, 1.0 mol/L NaOH 电解液中以 1 kHz 频率测试了样品的 Mott-Schottky 曲线,结果如图7(c)所示。本征P25及铝还原样品的 Mott-Schottky 曲线线性部分斜率都是正的,说明 TiO_2 具有 n 型半导体特性。本征P25和铝还原样品的线性区域斜率差异较大,说明两种样品中载流子浓度有显著差别。通过以下公式计算半导体材料中的载流子浓度:

$$N_d = (2/e_0\epsilon\epsilon_0) [d(1/C^2)/dV]^{-1}$$

式中, e_0 、 ϵ 、 ϵ_0 、 N_d 和 $d(1/C^2)/dV$ 分别代表了电子电荷量、半导体相对介电常数(锐钛矿为31)、真空介电常数、载流子浓度以及 Mott-Schottky 曲线斜率。根据计算, P25 和铝还原样品的载流子浓度分别为 2.79×10^{18} 、 6.78×10^{20} 、 1.07×10^{21} 和 $1.86 \times 10^{21}/\text{cm}^3$, 铝还原样品的载流子浓度比本征P25高两个数量级。这说明铝还原处理在 TiO_2 表面引入大量的缺陷,使得样品的电子浓度大大提高,进一步增加适量铝的沉积量,表面缺陷浓度以及载流子进一步增加。

3 结论

通过双温区铝沉积还原法,成功制备出表面沉积少量铝的蓝色二氧化钛($\text{TiO}_2\text{-Al}_{0.36}$)。相对于P25和 TiO_{2-x} , 该蓝色二氧化钛表面含有大量的缺陷态,如氧空位和无定形层等,并显示出更加优异的可见光和近红外光响应特性。表面引入氧空位和少量铝原子明显促进样品光生载流子的分离和输运,延长

光生载流子寿命,从而使得样品的光催化污染物降解和光电化学特性显著增强。

参考文献:

- [1] GRATZEL M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, **414**(6861): 338–344.
- [2] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(1): 69–96.
- [3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37.
- [4] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(7): 2891–2959.
- [5] LU X J, MOU X L, WU J J, *et al.* Improved-performance dye-sensitized solar cells using Nb-doped TiO_2 electrodes: efficient electron injection and transfer. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**(3): 509–515.
- [6] LU X J, HUANG F Q, MOU X L, *et al.* A general preparation strategy for hybrid TiO_2 hierarchical spheres and their enhanced solar energy utilization efficiency. *Advanced Materials*, 2010, **22**(33): 3719–3722.
- [7] SHANKAR K, BASHAM J I, ALLAM N K, *et al.* Recent advances in the use of TiO_2 nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(16): 6327–6359.
- [8] HENDERSON M A. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. *Surface Science Reports*, 2011, **66**(6/7): 185–297.
- [9] LIU L, CHEN X B. Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9890–9918.
- [10] MA Y, WANG X L, JIA Y S, *et al.* Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9987–10043.
- [11] CHEN C C, MA W H, ZHAO J C. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**(11): 4206–4219.
- [12] CHEN X B, LIU L, HUANG F Q. Black titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(7): 1861–1885.
- [13] DE ANGELIS F, DI VALENTIN C, FANTACCI S, *et al.* Theoretical studies on anatase and less common TiO_2 phases: bulk, surfaces, and nanomaterials. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9708–9753.
- [14] DAHL M, LIU Y D, YIN Y D. Composite titanium dioxide nanomaterials. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9853–9889.
- [15] LIU G, YANG H G, PAN J, *et al.* Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9559–9612.
- [16] PAN X Y, YANG M Q, FU X Z, *et al.* Defective TiO_2 with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 2013, **5**(9): 3601–3614.
- [17] REICHE H, BARD A J. Heterogeneous photosynthetic production of amino-acids from methane-ammonia-water at Pt-TiO_2 : implications in chemical evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 1979, **101**(11): 3127–3128.
- [18] LINSEBIGLER A L, LU G Q, YATES J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(3): 735–758.
- [19] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 2010, **110**(11): 6503–6570.

- [20] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, *et al.* Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9919–9986.
- [21] TSAI C Y, HIS H C, BAI H, *et al.* Single-step synthesis of Al-doped TiO₂ nanoparticles using non-transferred thermal plasma torch. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, **51**(1): 01AL01.
- [22] LEE J E, OH S M, PARK D W. Synthesis of nano-sized Al doped TiO₂ powders using thermal plasma. *Thin Solid Films*, 2004, **457**(1): 230–234.
- [23] LIU S Y, LIU G C, FENG Q G. Al-doped TiO₂ mesoporous materials: synthesis and photodegradation properties. *Journal of Porous Materials*, 2010, **17**(2): 197–206.
- [24] KIM S K, CHOI G J, LEE S Y, *et al.* Al-doped TiO₂ films with ultralow leakage currents for next generation dram capacitors. *Advanced Materials*, 2008, **20**(8): 1429–1435.
- [25] WANG Z, YANG C Y, LIN T Q, *et al.* Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(10): 3007–3014.
- [26] WANG M Q, GONG B, YAO X, *et al.* Preparation and microstructure properties of Al-doped TiO₂-SiO₂ gel-glass film. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(4): 2055–2058.
- [27] LI C Z, SHI L Y, XIE D M, *et al.* Morphology and crystal structure of Al-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by vapor phase oxidation of titanium tetrachloride. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(38/39): 4128–4135.
- [28] TAYLOR M L, MORRIS G E, SMART R S. Influence of aluminium doping on titania pigment structural and dispersion properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **262**(1): 81–88.
- [29] ISLAM M M, BREDOW T, GERSON A. Electronic properties of oxygen-deficient and aluminum-doped rutile TiO₂ from first principles. *Physical Review B*, 2007, **76**(4): 045217–1–9.
- [30] CHOI Y J, SEELEY Z, BANDYOPADHYAY A, *et al.* Aluminum-doped TiO₂ nano-powders for gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, **124**(1): 111–117.
- [31] WANG Z, YANG C Y, LIN T Q, *et al.* H-doped black titania with very high solar absorption and excellent photocatalysis enhanced by localized surface plasmon resonance. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(43): 5444–5450.
- [32] CHEN X B, LIU L, YU P Y, *et al.* Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, **331**(6018): 746–750.
- [33] LI L D, YAN J Q, WANG T, *et al.* Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *Nature Communications*, 2015, **6**: 5881.
- [34] LEI F C, SUN Y F, LIU K T, *et al.* Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(19): 6826–6829.
- [35] TSAI C Y, KUO T H, HIS H C. Fabrication of Al-doped TiO₂ visible-light photocatalyst for low-concentration mercury removal. *International Journal of Photoenergy*, 2012(2): 483–490.
- [36] PARKER J C, SIEGEL R W. Raman microprobe study of nano-phase TiO₂ and oxidation-induced spectral changes. *Journal of Materials Research*, 1990, **5**(6): 1246–1252.
- [37] LI BASSI A, CATTANEO D, RUSSO V, *et al.* Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: the influence of size and stoichiometry. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**(7): 074305–1–9.
- [38] CORONADO J M, MAIRA A J, CONESA J C, *et al.* EPR study of the surface characteristics of nanostructured TiO₂ under UV irradiation. *Langmuir*, 2001, **17**(17): 5368–5374.
- [39] XIONG L B, LI J L, YANG B, *et al.* Ti³⁺ in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application. *Journal of Nanomaterials*, 2012: 831524–1–13.
- [40] CUI H, ZHAO W, YANG C Y, *et al.* Black TiO₂ nanotube arrays for high-efficiency photoelectrochemical water-splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(23): 8612–8616.
- [41] YIN H, LIN T Q, YANG C Y, *et al.* Gray TiO₂ nanowires synthesized by aluminum-mediated reduction and their excellent photocatalytic activity for water cleaning. *Chemistry-A European Journal*, 2013, **19**(40): 13313–13316.
- [42] ZHU G L, LIN T Q, LU X J, *et al.* Black brookite titania with high solar absorption and excellent photocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(34): 9650–9653.
- [43] BERTOTI I, MOHAI M, SULLIVAN J L, *et al.* Surface characterization of plasma-nitrided titanium: an XPS study. *Applied Surface Science*, 1995, **84**(4): 357–371.
- [44] RAHMAN M M, KRISHNA K M, SOGA T, *et al.* Optical properties and X-ray photoelectron spectroscopic study of pure and Pb-doped TiO₂ thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1999, **60**(2): 201–210.
- [45] GESENHUES U. Al-doped TiO₂ pigments: influence of doping on the photocatalytic degradation of alkyd resins. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2001, **139**(2/3): 243–251.
- [46] LUO Z H, GAO Q H. Decrease in the photoactivity of TiO₂ pigment on doping with transition-metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 1992, **63**(3): 367–375.