

Fe₃O₄/TiO₂复合材料的制备与性能研究

王 睿, 刘 杨, 张 蕾, 孙明烨*

牡丹江师范学院物理与电子工程学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2025年12月20日; 录用日期: 2026年1月13日; 发布日期: 2026年1月23日

摘 要

本研究分别采用溶剂热法与溶胶-凝胶法, 成功制备了Fe₃O₄磁性纳米材料及具有核壳式结构的Fe₃O₄/TiO₂复合材料。通过调节钛酸四丁酯的用量, 实现了对TiO₂壳层包覆程度的有效调控。为进一步确定材料性能, 采用X射线衍射(XRD)与透射电子显微镜(TEM)对复合材料的微观形貌及结构特性进行了表征与分析。结果表明TiO₂壳层为无定型结构, 能够有效避免Fe₃O₄核的氧化与磁性衰减, 拥有便捷磁回收功能。采用煅烧方法将无定型TiO₂壳层转变为锐钛矿型。以罗丹明b (RhB)溶液为模拟污染物, 在太阳光下进行光催化实验测试材料光催化性能。

关键词

四氧化三铁, 二氧化钛, 核壳结构

Preparation and Properties of Fe₃O₄/TiO₂ Composite Materials

Rui Wang, Yang Liu, Lei Zhang, Mingye Sun*

College of Physics and Electronic Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: December 20, 2025; accepted: January 13, 2026; published: January 23, 2026

Abstract

In this study, Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and Fe₃O₄/TiO₂ magnetic nanocomposites with core-shell structure were successfully prepared by solvothermal method and sol-gel method respectively. The coverage degree of TiO₂ shell was effectively regulated by adjusting the amount of tetrabutyl titanate. To further determine the material properties, the microstructure and structural characteristics of the composites were characterized and analyzed by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that the TiO₂ shell is amorphous and effectively avoids the oxidation

*通讯作者。

文章引用: 王睿, 刘杨, 张蕾, 孙明烨. Fe₃O₄/TiO₂复合材料的制备与性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(1): 111-118.
DOI: 10.12677/ms.2026.161013

and magnetic attenuation of the Fe_3O_4 core, and has a convenient magnetic recovery function. The amorphous TiO_2 shell layer was transformed into anatase type by calcination. The photocatalytic performance of the material was tested by designing a photocatalytic experiment under sunlight with Rhodamine b (RhB) solution as a simulated pollutant.

Keywords

Fe_3O_4 , TiO_2 , Core-Shell Structure

Copyright © 2026 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

工业废水中常含有难降解的有机化合物,对人类健康及水生生态系统构成严重威胁。采用先进的环保技术处理工业废水,已成为破解水污染治理难题的关键所在。废水处理是实现水资源可持续利用的核心环节,旨在深度去除污染物,使水质满足安全排放的要求。现今已经研究并应用了许多传统的废水处理方法来解决这个问题,包括生物处理、化学处理、物理过滤和吸附。然而,这些传统的废水处理方法在处理富含持久性有机污染物的水方面存在局限性和缺点[1]-[3]。与其他形式的废水处理技术相比,光催化技术因其绿色、低成本、可持续的工艺而受到越来越多的关注[4]-[6]。纳米 TiO_2 是最常用的光催化剂之一,天然的 TiO_2 存在三种晶型结构:锐钛矿、金红石和板钛矿型。除了上述三种结构外, TiO_2 还有许多亚稳态如 $\text{TiO}_2(\text{B})$ (单斜晶系)。每种晶相都表现出不同的光学性质(带隙、折射率)、表面状态和物理性质。因其光化学稳定性高、成本低廉及本身无毒害等优异特性,被公认为一种理想的纳米光催化材料,在降解工业废水中有机污染物方面展现出卓越的效能,具有巨大的实际应用潜力,已被广泛应用于废水处理[5]-[10]。然而,除了上述优点外, TiO_2 还有一些局限性:纳米级 TiO_2 具有较宽的禁带宽度,仅吸收紫外线光,对太阳光的利用率不高;电子和空穴的复合速度快,限制其光催化反应效率[11][12]; TiO_2 的纳米级粒径使其难以回收,易在环境中残留并造成二次污染,限制其大规模应用。研究者们通过金属或非金属离子掺杂、改变晶体形貌及半导体复合来降低带隙,提高对太阳能的利用率及催化活性[13]-[21]。针对 TiO_2 难以回收的问题,有研究者提出可以使用磁性材料与 TiO_2 复合,使得复合材料在外置磁场的作用下可以轻松回收。

本文采用溶剂热法成功制备了 Fe_3O_4 磁核,并进一步通过溶胶凝胶法,以钛酸四丁酯为钛源,在 Fe_3O_4 表面构建 TiO_2 包覆层,从而获得具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料。同时参照 Zhang 等人的工作[22],采用煅烧方法将无定型 TiO_2 壳层转变为锐钛矿型。在该复合体系中,作为磁性组分赋予材料优异的磁响应特性,便于在外加磁场作用下实现快速分离与回收;同时, TiO_2 包覆层则提供了丰富的光催化活性位点,赋予复合材料良好的光催化性能。所制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料可以有效解决 TiO_2 光催化剂因其纳米尺寸在实际应用中难以从反应体系中高效分离与回收的关键问题。可以大幅提升 TiO_2 光催化剂的回收效率,降低了 TiO_2 光催化剂残留于水环境中可能引发的持续性生态影响与二次污染,提升其在实际水处理应用过程中的便利性与安全性。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

六水三氯化铁、乙酸钠、柠檬酸钠、乙二醇、乙腈、氨水、钛酸四丁酯。均购于阿拉丁试剂有限公司。

2.2. 实验仪器

电热恒温鼓风干燥箱, DGG-9030BD; 精密增力电动搅拌器, JJ-1; 超声波清洗机, JP-020S; 电子分析天平, BSA24S; X 射线衍射仪, X'Pert PRO MPD; 透射电子显微镜, JEM-2100F。

2.3. Fe_3O_4 磁核的制备

称取 1.95 g 六水三氯化铁、3.6 g 乙酸钠、0.6 g 柠檬酸钠和 60 ml 乙二醇加入到烧杯中, 用玻璃棒搅拌均匀, 直至完全溶解。将混合溶液转移至聚四氟乙烯反应器中, 在 200°C 下反应 10 h。待反应釜完全冷却后, 用磁铁分离黑色 Fe_3O_4 磁核用无水乙醇洗涤后在电热恒温鼓风干燥箱中以 60°C 、3 h 的条件干燥备用。

2.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备

A 液: 用烧杯将 100 mg 的 Fe_3O_4 磁核分散到 120 ml 无水乙醇和 40 ml 乙腈的混合溶剂中, 利用超声波辅助分散 30 min。再滴加 1 mL 氨水并继续超声 10 min, 将 A 溶液转移至烧杯中。B 液: 将一定量的钛酸四丁酯溶解于 30 ml 无水乙醇中和 10 ml 乙腈的混合溶液中, 超声辅助分散 5 min。在机械搅拌的条件下向 A 液中以 1 ml/min 的速度滴加 B 液, 持续搅拌 3 h。最后用磁铁分离得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料, 并用乙醇和乙腈交替洗涤 3 次, 在 60°C 下干燥 3 h。将制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料置于 300°C 的恒定温度下进行煅烧处理, 煅烧时长设置为 3 h。

2.5. 光催化活性实验

以太阳光为光源, 在太阳光照射下研究所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料对罗丹明 b (RhB) 的光催化降解活性。将 25 mg 复合材料与 50 ml RhB 水溶液(10 mg/L)混合, 使其在暗环境下搅拌 30 min, 以达到吸附/脱附平衡。维持搅拌并将溶液置于太阳光照射下, 每隔 20 min 进行取样, 磁分离并保留上清液。对 RhB 溶液的特征吸收峰(554 nm)处的吸光度进行测量, 观察其变化情况。

3. 结果与讨论

3.1. TEM 表征

采用透射电子显微镜(TEM)对 Fe_3O_4 样品的形貌与微观结构进行表征分析, 如图 1 所示, 为不同放大倍率下的 Fe_3O_4 的 TEM 图像。从图 1(a)可知, 图像清晰显示 Fe_3O_4 内核呈均匀球体结构, 纳米颗粒尺寸相近, 分散性良好, 颗粒之间没有团聚现象, 表明该材料在制备过程中具备较好的形貌控制效果。

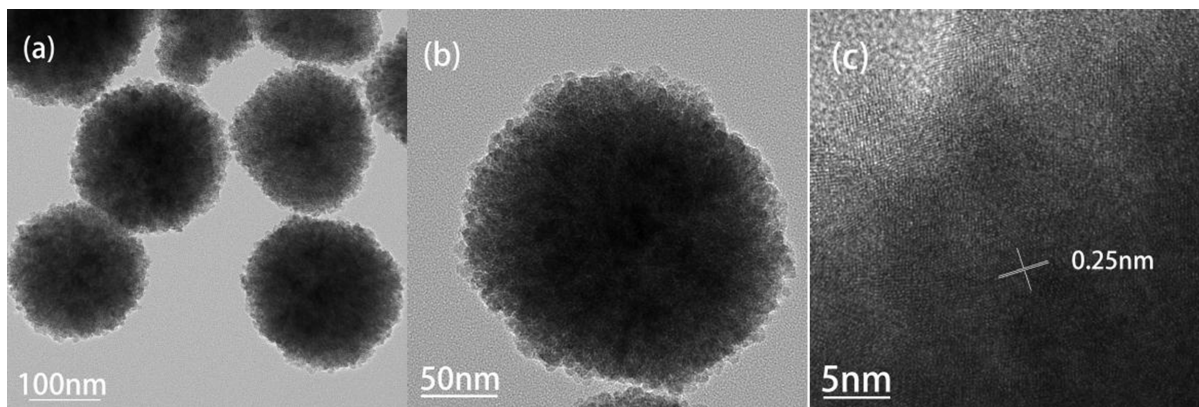


Figure 1. TEM image of Fe_3O_4 magnetic core

图 1. Fe_3O_4 磁核的 TEM 图像

进一步通过图 1(b)图像可知 Fe_3O_4 纳米颗粒的平均直径约为 200 nm，而在图 1(c)图像中可以明显观察到晶格条纹，晶格条纹间距为 0.25 nm，对应 Fe_3O_4 的(311)晶面。

改变钛酸四丁酯用量为 1 ml、2 ml、4 ml 包覆 Fe_3O_4 ，制得的材料依次命名为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -1、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -2、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -4。其 TEM 图像分别对应图 2(a)~(c)，从图 2(a)中可以观察到，当钛酸四丁酯的用量为 1 ml 时，材料出现了严重的团聚以及粘连现象，图中黑色球体为 Fe_3O_4 ，灰色不规则形状为 TiO_2 包覆层，该现象可能由于钛酸四丁酯用量不足，无法在所有 Fe_3O_4 表面形成一层完整、致密、均匀的 TiO_2 壳层所致。水解产生的 TiO_2 会优先以“小岛”的形态附着在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面能量较高的位置，而后续水解产生的 TiO_2 难以均匀地沉积在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面，导致包覆的均匀性较差且难以控制。且钛酸四丁酯用量低，水解速度过快，生成的 TiO_2 纳米颗粒会填充在 Fe_3O_4 的缝隙中，形成团聚体。从图 2(b)可以观察到，当钛酸四丁酯的用量增至为 2 ml 时，材料的团聚程度与用量为 1 ml 时即图 2(a)相比有所减弱，但仍存在一定团聚及粘连现象。当钛酸四丁酯的用量进一步增加为 4 ml 即图 2(c)时，复合材料尺寸均匀，分散性良好，且经过 TiO_2 的包覆后，材料表面呈现粗糙且不规则的形貌。从 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -4 复合材料的高倍率 TEM 图 2(d)中可以观察到，与原始 Fe_3O_4 图像即图 1(b)的规则球体相比，可以发现复合材料呈现出不规则的类球体形貌。这表明 TiO_2 已经成功包覆并形成核壳结构，制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料。

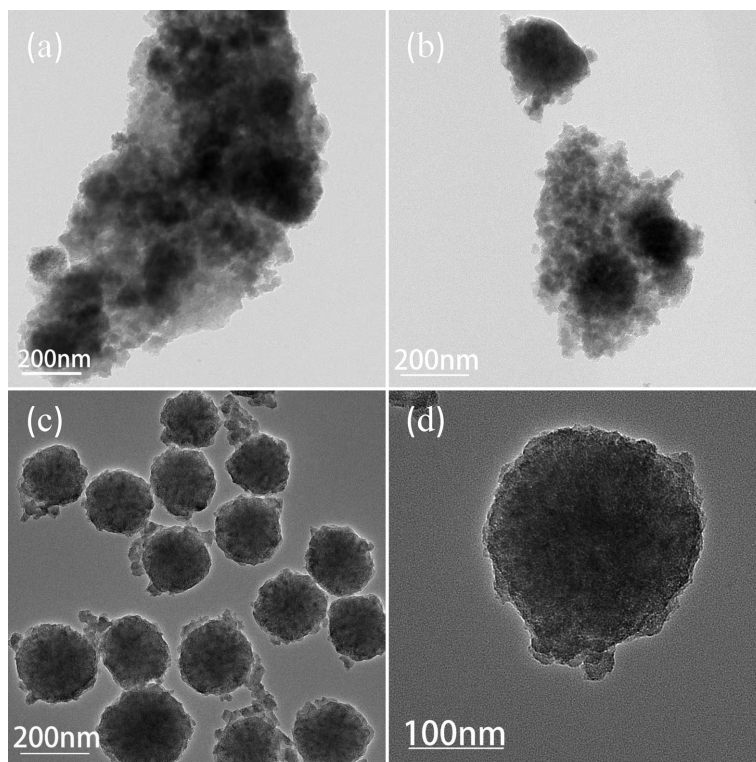


Figure 2. TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composite materials

图 2. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的 TEM 图像

3.2. XRD 表征

用 X 射线衍射(XRD)对样品进行进一步研究，如图 3 所示，a 曲线代表的是 Fe_3O_4 的 XRD 图谱，从 XRD 图谱中可以看出，采用溶剂热法制备的 Fe_3O_4 样品呈现出典型的尖晶石结构，其衍射峰位于 $2\theta = 30.1^\circ$ (220)、 35.5° (311)、 43.1° (400)、 53.3° (422)、 57.0° (511)、 62.5° (440)处，与 Fe_3O_4 (PDF#98-000-0294)

标准卡片图谱相符合,证实了产物的纯相与高结晶度。**b** 曲线代表的是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的 XRD 图谱,从图谱中可以发现没有明显的 TiO_2 特征衍射峰,同时属于 Fe_3O_4 的特征峰信号明显减弱,这一现象可归因于制备过程中 TiO_2 前驱体水解时包覆了 Fe_3O_4 表面,形成包覆层,屏蔽了 Fe_3O_4 的 X 射线衍射信号。无定型结构的 TiO_2 不存在明显的长程有序晶体排列,因此其自身不会在 XRD 图谱中产生尖锐的特征衍射峰。而当它以连续、均匀的壳层形式覆盖在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面时,会对 Fe_3O_4 的衍射信号产生物理性遮蔽。表现为 Fe_3O_4 特征峰的强度降低甚至部分峰形宽化,所以 Fe_3O_4 的特征峰信号减弱。从而证明成功地在 Fe_3O_4 表面构建了一层无定型 TiO_2 包覆层,制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料,并未引入其他晶相杂质,且 TiO_2 壳层为无定型结构,为后续材料的应用奠定了结构基础。

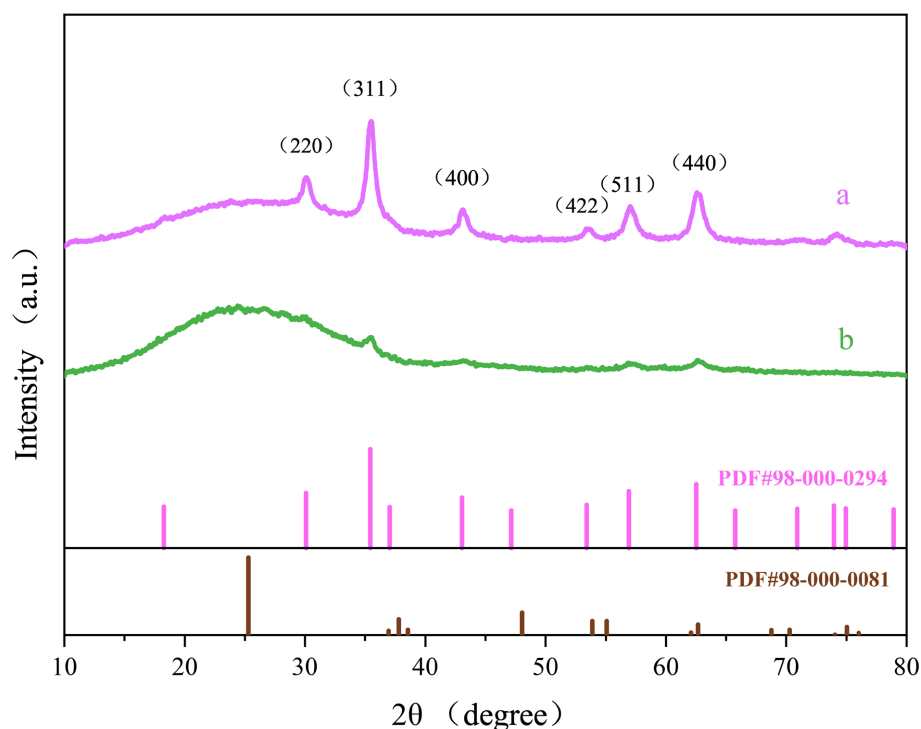


Figure 3. XRD patterns of Fe_3O_4 magnetic core and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composite material

图 3. Fe_3O_4 磁核和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的 XRD 图谱

3.3. 磁性性能

本实验所制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料具备优异的磁响应性能。如图 4 所示,通过外置磁场,分散于水中的复合材料可在 5 秒内实现快速回收,展现出高效且灵敏的磁分离能力,显著提升了实验操作与后续处理的效率。该性能极大地避免了纳米催化剂材料使用后因材料流失带来的二次污染问题。同时可以看出所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料单次磁回收率超过 99%,意味着该复合材料使用后,体系中绝大部分的催化剂都可以从反应体系中彻底分离出来。相较于离心或过滤等方法,磁回收更为便捷、高效且磁回收操作简便、耗时短,在实用性与效率上具有明显的优势。

3.4. 光催化活性表征

以 RhB 水溶液为模拟污染物,在太阳光照射条件下,用紫外-可见吸收光谱,监测 RhB 的吸收峰 (554 nm),评估 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的光催化性能。如图 5(a)所示为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料光催化降解 RhB

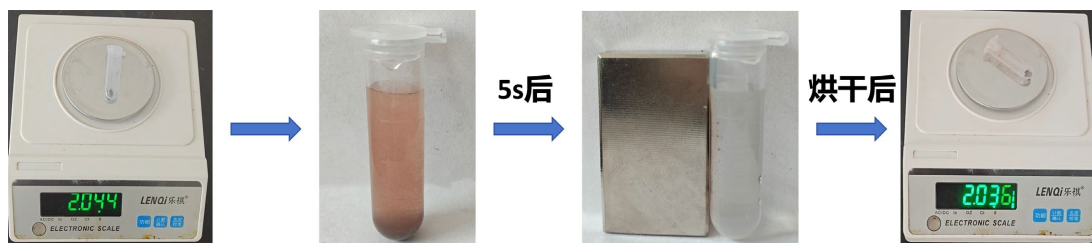


Figure 4. The $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composite material is magnetically enriched

图 4. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料被磁铁富集

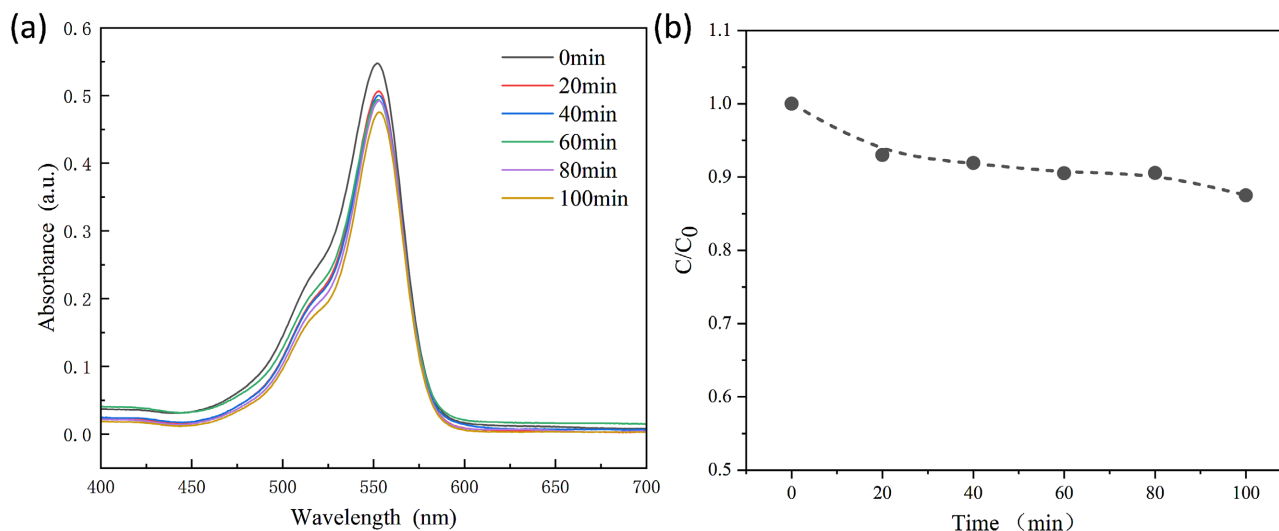


Figure 5. (a) UV-visible absorption spectrum and (b) degradation rate of RhB by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composite material

图 5. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料降解 RhB 的(a) 紫外 - 可见吸收光谱(b) 降解率

的紫外 - 可见吸收光谱。从图中可以看出, 随着光照时间的延长, RhB 特征峰逐渐下降, 并伴有蓝移现象。这是因为 RhB 是一种具有大 π 键共轭体系的染料分子, 在光催化氧化作用下, RhB 分子发生了脱乙基化反应。每脱去一个乙基, 其分子轨道能隙便会增大, 因此最大吸收峰(554 nm)强度逐渐降低。此外光催化过程会破坏发色团共轭结构, 共同产生蓝移现象[23]。图 5(b)所示为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料对 RhB 的降解率。计算在太阳光条件下照射恒定时间间隔后(C), 和照射前(C_0) RhB 特征吸收峰的强度比。结果表明在照射 100 min 后, RhB 的降解率为 14%。降解率不高的原因为宽带隙的 TiO_2 仅吸收太阳光中紫外光, 对可见光利用率不高。

4. 结论

本文采用溶剂热法, 成功制备了尺寸均匀、分散性良好且具有优异磁性能的纳米 Fe_3O_4 磁核, XRD 分析结果表明其具有 Fe_3O_4 典型晶面所对应的特征衍射峰, 证实其高质量的晶体结构与物相纯度。在此基础上, 进一步通过溶胶凝胶法, 在 Fe_3O_4 磁核表面构建了不同包覆程度的 TiO_2 壳层, 制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料, 复合后 TiO_2 为无定型。进一步通过煅烧处理, 可使无定型 TiO_2 转化为锐钛矿型, 同时 Fe_3O_4 磁核没有被破坏, 复合材料具有磁响应性能。与纯 TiO_2 光催化剂相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料在使用后可以通过磁铁高效富集回收, 实现快速的固液分离, 便于回收与循环使用, 避免造成二次污染。相较耗时耗能高、操作繁琐的传统分离方法, 磁回收操作简单, 回收率高, 适用于大规模处理。通过光催化实验发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料在太阳光下对 RhB 有光催化降解能力, 光照 100 min 对 RhB 的降解率为 14%。

降解率不高的原因为宽带隙的 TiO_2 仅吸收太阳光中紫外光, 对可见光利用率不高, 后续可通过对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料进行进一步敏化改性, 拓宽其光响应区域进而提升其光催化活性。

基金项目

本项工作得到了牡丹江师范学院优势特色学科培育项目多功能硬质材料项目阶段性成果, 牡丹江师范学院科研项目(GP2021003), 黑龙江省教育厅基本科研业务费重点项目(1455MNUZD003)和黑龙江省自然科学基金联合基金培育项目(PL2024F024)的支持。

参考文献

- [1] 张洪, 张雨霏, 张皓楠. 工业废水的处理方法[J]. 化学工程与装备, 2024(11): 155-158.
- [2] Sun, Y. and O'Connell, D.W. (2022) Application of Visible Light Active Photocatalysis for Water Contaminants: A Review. *Water Environment Research*, **94**, e10781. <https://doi.org/10.1002/wer.10781>
- [3] Sathya, K., Nagarajan, K., Carlin Geor Malar, G., Rajalakshmi, S. and Raja Lakshmi, P. (2022) A Comprehensive Review on Comparison among Effluent Treatment Methods and Modern Methods of Treatment of Industrial Wastewater Effluent from Different Sources. *Applied Water Science*, **12**, Article No. 70. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>
- [4] Ding, Y., Yang, G., Zheng, S., Gao, X., Xiang, Z., Gao, M., *et al.* (2024) Advanced Photocatalytic Disinfection Mechanisms and Their Challenges. *Journal of Environmental Management*, **366**, Article ID: 121875. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121875>
- [5] Xie, E., Zheng, L., Li, X., Wang, Y., Dou, J., Ding, A., *et al.* (2019) One-Step Synthesis of Magnetic- TiO_2 -Nanocomposites with High Iron Oxide-Composing Ratio for Photocatalysis of Rhodamine 6G. *PLOS ONE*, **14**, e0221221. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0221221>
- [6] Li, Y., Qin, Z., Guo, H., Yang, H., Zhang, G., Ji, S., *et al.* (2014) Low-Temperature Synthesis of Anatase TiO_2 Nanoparticles with Tunable Surface Charges for Enhancing Photocatalytic Activity. *PLOS ONE*, **9**, e114638. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0114638>
- [7] Eddy, D.R., Permana, M.D., Sakti, L.K., Sheha, G.A.N., Solihudin, Hidayat, S., *et al.* (2023) Heterophase Polymorph of TiO_2 (Anatase, Rutile, Brookite, TiO_2 (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials*, **13**, Article No. 704. <https://doi.org/10.3390/nano13040704>
- [8] Al-Nuaim, M.A., Alwasiti, A.A. and Shnain, Z.Y. (2022) The Photocatalytic Process in the Treatment of Polluted Water. *Chemical Papers*, **77**, 677-701. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02468-7>
- [9] Eddy, D.R., Ishmah, S.N., Permana, M.D., Firdaus, M.L., Rahayu, I., El-Badry, Y.A., *et al.* (2021) Photocatalytic Phenol Degradation by Silica-Modified Titanium Dioxide. *Applied Sciences*, **11**, Article No. 9033. <https://doi.org/10.3390/app11199033>
- [10] Mascolo, G., Comparelli, R., Curri, M.L., Lovecchio, G., Lopez, A. and Agostiano, A. (2007) Photocatalytic Degradation of Methyl Red by TiO_2 : Comparison of the Efficiency of Immobilized Nanoparticles versus Conventional Suspended Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.068>
- [11] Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T. and Closset, R. (2024) Crystallization and Optical Behaviour of Nanocomposite Sol-Gel TiO_2 : Ag Films. *Molecules*, **29**, Article No. 5156. <https://doi.org/10.3390/molecules29215156>
- [12] Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., *et al.* (2020) Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using TiO_2 -Based Photocatalysts: A Review. *Journal of Cleaner Production*, **268**, Article ID: 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>
- [13] Feliczak-Guzik, A. (2022) Nanomaterials as Photocatalysts—Synthesis and Their Potential Applications. *Materials*, **16**, Article No. 193. <https://doi.org/10.3390/ma16010193>
- [14] Li, W., Yang, X., Fu, H., An, X. and Zhao, H. (2019) Synthesis of TiO_2 -Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Offering Highly Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **19**, 7089-7096. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16624>
- [15] Li, X., Wei, H., Song, T., Lu, H. and Wang, X. (2023) A Review of the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water by Modified TiO_2 . *Water Science & Technology*, **88**, 1495-1507. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.288>
- [16] Niu, M., Cheng, D. and Cao, D. (2014) SiH/TiO_2 and GeH/TiO_2 Heterojunctions: Promising TiO_2 -Based Photocatalysts under Visible Light. *Scientific Reports*, **4**, Article No. 4810. <https://doi.org/10.1038/srep04810>
- [17] Huang, B., Su, E., Huang, Y. and Tseng, H. (2018) Tailored Pt/TiO_2 Photocatalyst with Controllable Phase Prepared via

- a Modified Sol-Gel Process for Dye Degradation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18**, 2235-2240. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14237>
- [18] Banerjee, A. (2011) The Design, Fabrication, and Photocatalytic Utility of Nanostructured Semiconductors: Focus on TiO₂-Based Nanostructures. *Nanotechnology, Science and Applications*, **4**, 35-65. <https://doi.org/10.2147/nsa.s9040>
- [19] Zeni, P.F., Santos, D.P.D., Canevarolo, R.R., Yunes, J.A., Padilha, F.F., Júnior, R.L.C.d.A., *et al.* (2018) Photocatalytic and Cytotoxic Effects of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanoparticles on Melanoma Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18**, 3722-3728. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14621>
- [20] Nguyen, D. and Hong, S. (2016) Synthesis of Metal Ion-Doped TiO₂ Nanoparticles Using Two-Phase Method and Their Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**, 1911-1915. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11971>
- [21] Chauhan, R., Kumar, A. and Chaudhary, R.P. (2012) Structural and Photocatalytic Studies of Mn Doped TiO₂ Nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **98**, 256-264. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.009>
- [22] Zhang, H., Yu, M. and Qin, X. (2019) Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanofibers: The Surface Crystalline Phase Matters. *Nanomaterials*, **9**, Article No. 535. <https://doi.org/10.3390/nano9040535>
- [23] Li, L., Chen, X., Quan, X., Qiu, F. and Zhang, X. (2023) Synthesis of CuO_x/TiO₂ Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performance. *ACS Omega*, **8**, 2723-2732. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07364>