

二氧化钛微球制备及其光催化降解亚甲基蓝染料的研究

曾 静, 刘 曦*

武汉东湖学院护理与健康管理学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年2月25日; 录用日期: 2026年3月18日; 发布日期: 2026年3月30日

摘 要

本研究采用硅油两步脱水法成功制备二氧化钛(TiO_2)微球, 并评估了其在光催化降解亚甲基蓝染料中的应用效果。以 TiO_2 纳米粒子水分散液为原料, 通过在硅油中进行两次脱水过程获得直径尺寸为 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 微球。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)及光学显微镜等手段对合成的微球进行了详细的形貌和结构表征。光催化性能评估结果表明, 制备的 TiO_2 微球具有优异的光催化活性, 在光照4 h后, 对亚甲基蓝的降解率可达86%。硅油两步脱水法不仅提供了一种制备高效 TiO_2 微球的简便、高效方法, 所得催化剂在染料废水处理方面也展现出卓越性能, 为环境污染治理提供了可行的解决方案。

关键词

硅油两步脱水法, 二氧化钛, 微球, 光催化

Preparation of Titanium Dioxide Microspheres and Their Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye

Jing Zeng, Xi Liu*

School of Nursing and Health Management, Wuhan Donghu University, Wuhan Hubei

Received: February 25, 2026; accepted: March 18, 2026; published: March 30, 2026

*通讯作者。

文章引用: 曾静, 刘曦. 二氧化钛微球制备及其光催化降解亚甲基蓝染料的研究[J]. 材料科学, 2026, 16(4): 10-17.
DOI: 10.12677/ms.2026.164067

Abstract

In this study, titanium dioxide (TiO₂) microspheres were successfully prepared using a two-step dehydration method with silicone oil, and their application in the photocatalytic degradation of methylene blue dye was evaluated. Using a TiO₂ nanoparticle aqueous dispersion as the raw material, TiO₂ microspheres with diameters ranging from 1 to 100 μm were obtained through two dehydration steps in silicone oil. The synthesized microspheres were thoroughly characterized in terms of morphology and structure using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and optical microscopy. The photocatalytic performance evaluation results demonstrate that the prepared TiO₂ microspheres exhibit excellent photocatalytic activity, achieving a degradation efficiency of 86% for methylene blue after 4 hours of light irradiation. The two-step dehydration method using silicone oil not only provides a simple and efficient approach for preparing high-performance TiO₂ microspheres but also demonstrates the outstanding potential of the resulting catalyst in dye wastewater treatment, offering a feasible solution for environmental pollution remediation.

Keywords

Two-Step Silicone Oil Dehydration Method, Titanium Dioxide, Microspheres, Photocatalysis

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

近年来, 工业染料废水的大量排放对水生态环境构成严重威胁, 已成为亟待解决的环境问题之一。统计数据显示, 全球每年有超过 70 万吨合成染料被排放至水体, 其中亚甲基蓝因其高稳定性和生物毒性而备受关注[1][2]。传统的物理吸附、化学絮凝等处理方法虽在一定程度上能去除污染物, 但普遍存在能耗高、运行成本大及易产生二次污染等不足[3]。因此, 开发高效、经济、环境友好的染料废水处理技术具有重要的现实意义。

光催化氧化技术因其反应条件温和、氧化能力强、无二次污染等优势, 在有机污染物降解领域展现出广阔的应用前景[4]。其中, TiO₂ 凭借其优异的光催化活性、良好的化学稳定性及无毒特性, 成为研究最为广泛的光催化剂之一[5][6]。在紫外光激发下, TiO₂ 价带电子跃迁至导带, 产生具有强氧化性的空穴和羟基自由基, 可将有机染料分子矿化降解[7]。然而, 常规 TiO₂ 纳米粉体在液相体系中易团聚、比表面积有限且难以回收再利用, 严重制约其规模化应用[8]。

将 TiO₂ 构筑为微米级球形结构, 不仅能有效抑制纳米粒子团聚、提高分散性, 还可显著增加材料比表面积与光吸收效率, 并便于催化剂的分离与循环使用, 因而成为提升 TiO₂ 光催化性能的重要策略[9]。目前, TiO₂ 微球的制备方法主要包括溶胶-凝胶法[10]、水热法[11]、喷雾干燥法[12]等, 但上述方法普遍存在工艺复杂、需要特殊设备或制备周期长等局限性。尽管微球化设计优势显著, 如何通过简便、可控的制备路线获得结构规整、性能稳定的 TiO₂ 微球仍是当前研究的热点与难点。

本研究以 TiO₂ 纳米粒子水分散液为前驱体, 采用硅油两步脱水法, 在无需模板及复杂设备的条件下成功制备了 TiO₂ 微球。通过 SEM、XRD、XPS 等多种表征手段系统分析了微球的形貌、晶相结构及表面化学状态, 并评价了其在紫外与可见光条件下对亚甲基蓝的光催化降解性能。结果表明, 所得 TiO₂ 微

球具有优异的光催化活性与可回收性, 为染料废水处理提供了一种兼具简便性与高效性的新思路。

2. 实验部分

2.1. 原料及纯化

TiO₂ 纳米粒子水分散液(15 nm, 30 wt%)购于常州科纳达新材料有限公司。为去除水分散液中可能存在的大颗粒杂质和沉淀, 取 35 mL 15 nm TiO₂ 水分散液装入 50 mL 离心管中, 在 15℃ 下以 18,000 r/min 离心 30 min, 并回收上清液备用。正己烷和亚甲基蓝均购于国药集团化学试剂有限公司, 不需进一步纯化。

2.2. 硅油两步脱水法制备 TiO₂ 微球

本硅油两步脱水法制备 TiO₂ 微球步骤如下:

第一步: 形成宏观尺寸液滴。在塑料培养皿中注入适量硅油, 使容器底部完全覆盖, 用喷雾器将 TiO₂ 纳米粒子水分散液喷洒到硅油中, 将培养皿置于真空烘箱中 70℃ 加热 24 h。

第二步: 硅油脱水。取出培养皿, 小心倾倒出硅油, 保持 TiO₂ 液滴不受扰动。将培养皿放置于 25℃ 恒温恒湿环境中继续干燥 2~3 天, 用易挥发的正己烷冲洗收集的 TiO₂ 微球, 除去表面残留硅油, 即可从培养皿底部获得 TiO₂ 微球。

2.3. 测试与表征

光催化性能测试: 将约 20 mg TiO₂ 微球加入 50 mL 浓度为 2 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 先在暗处搅拌 1 h 以达到吸附-脱附平衡。随后分别在 48 W 日光灯和 48 W 紫外灯($\lambda = 365$ nm)照射下进行光催化降解实验, 每隔 1 h 取样, 利用紫外-可见分光光度计测定 664 nm 处的吸光度, 计算降解率。

表征: 采用 SEM 研究 TiO₂ 微球形貌特征和尺寸大小, 将 TiO₂ 微球样品用导电胶带粘附于样品台上, 真空喷金 90 s 后移入显微镜腔体中抽真空检测; 采用 XRD 对样品进行晶体晶型辨别与成分判定; 采用 XPS 测试 TiO₂ 微球表面元素组成及 Ti 和 O 价态; 采用紫外-可见近红外分光光度计(UV-vis)研究 TiO₂ 微球光催化降解亚甲基蓝的光选择性吸收情况。

3. 结果与讨论

3.1. TiO₂ 微球组装过程及形貌分析

由于硅油与水不相溶, 并且二者之间存在显著的界面张力, 加之水的密度略高于硅油, 当 TiO₂ 纳米粒子的水分散液被加入到硅油中时, 这些粒子会在硅油和水的界面上累积。这种累积形成了一种独特的包水液滴结构并在重力作用下最终降落到基材底部, 如图 1 所示。

在第一次 70℃ 的脱水过程中, 半球形液滴在热硅油中部分蒸发, 随着水分的减少, 纳米粒子间的距离缩小, 当距离达到一定程度, 带正电的 TiO₂ 纳米粒子之间产生强烈的静电排斥, 限制了它们在空间中的移动, 导致从流体状态转变为凝胶状态, 产生阻塞相变。在第二次 25℃ 的脱水过程中, 半球形液滴表面的薄硅油层保护了纳米粒子, 随着水分的进一步挥发, 纳米粒子在毛细管引力和范德华力的作用下形成紧密结构。液滴表面的硅油可以通过正己烷等有机溶剂去除。

将 15 nm TiO₂ 纳米粒子离心处理后的水分散液采用喷雾法加入盛满硅油的培养皿中, 经硅油两步脱水法可制备得到肉眼可见的透明 TiO₂ 微球。大量 TiO₂ 微球分散分布于培养皿基底表面, 微球尺寸存在一定分布范围, 直径主要集中在数微米至数十微米之间, 整体分布较为均匀, 表明所采用的制备工艺具有良好的可重复性和批量制备能力(图 2(a))。微球整体呈规则的球形或半球形结构, 表面光滑且轮廓清晰。

部分微球之间存在接触或聚集现象, 同时可观察到少量碎片状附着物, 可能是测试过程中产生的导电胶附着物(图 2(b))。

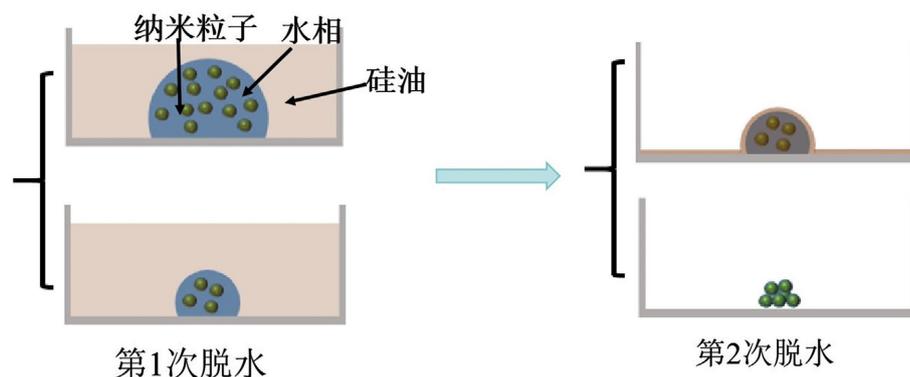


Figure 1. Schematic of the two-step silicone oil dehydration method for preparing TiO_2 microspheres
图 1. 硅油两步脱水法制备 TiO_2 微球示意图

微球底部呈现出明显的圆形轮廓, 边缘处由于二次电子信号的边缘增强效应而呈现明亮的环形对比度, 证实微球为实心球体结构。微球与基底之间的接触界面清晰, 表明微球具有良好的结构完整性和机械稳定性(图 2(c))。局部放大图(图 2(d))进一步揭示了微球表面的微观形貌。在 200 nm 尺度下, 可以观察到微球表面由大量致密排列的纳米颗粒组成, 呈现出均匀的纳米颗粒堆积结构。

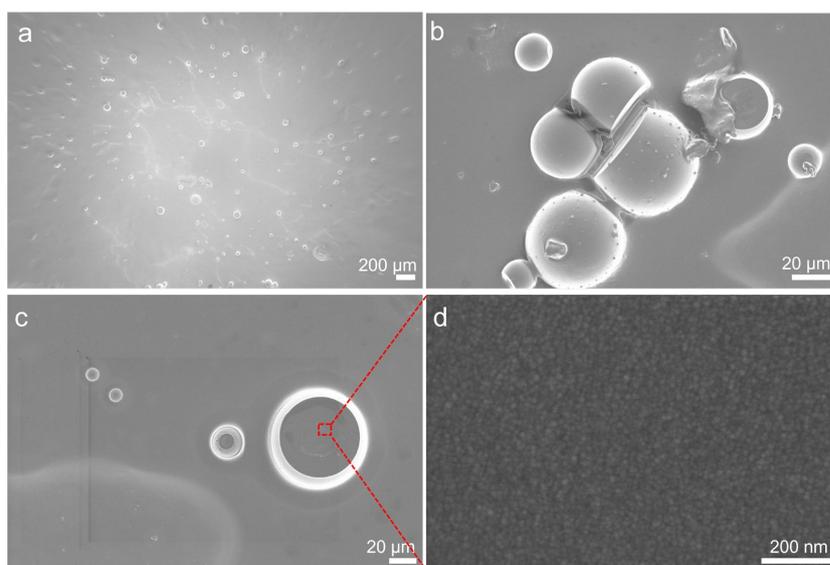


Figure 2. SEM images of TiO_2 microspheres: (a) full-field view, (b) side view, (c) bottom view, and (d) magnified view
图 2. TiO_2 微球的 SEM 图(a) 全视图, (b) 侧视图, (c) 底部图和(d) 局部放大图

3.2. TiO_2 微球性能表征

如图 3(a)所示, 特征峰对应的衍射角 2θ 分别为 27.6° 、 36.07° 、 41.46° 和 54.55° , 与标准谱图(JCPDS 21-1272)对比, 特征峰分别对应晶面(110)、(101)、(111)和(211), 符合锐钛矿型 TiO_2 结构。

根据 TiO_2 纳米粒子最强衍射特征峰(110)的半峰宽, 利用谢乐(Scherrer)公式估算 TiO_2 粒子的晶粒尺

寸, Scherrer 公式如下:

$$D = \kappa\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

其中, λ 为 X 射线波长(nm), 通常取 1.54056; κ 为常数, 通常取 0.89; θ 为布拉格衍射角; β 为最强衍射峰半峰宽; D 为晶粒平均直径。根据 Scherrer 公式计算, TiO_2 微球中 TiO_2 纳米粒子的平均直径约为 17.5 nm。

图 3(b) 为 TiO_2 微球的 XPS 全谱图。谱图中可明确识别出 Ti 2p、O 1s 和 N 1s 的特征峰信号, 其中 O 1s 和 Ti 2p 峰强度较高, 证实了 TiO_2 为样品的主体成分。N 1s 信号的出现源于测试过程中的 N_2 保护。全谱结果表明样品表面主要由 Ti 和 O 元素组成, 与 TiO_2 的化学计量比一致。图 3(c) 为 Ti 2p 的高分辨 XPS 谱图。在结合能 458.9 eV 和 464.7 eV 处分别出现了两个对称且尖锐的特征峰, 分别对应 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的自旋-轨道分裂峰。两峰之间的结合能差值为 5.8 eV, 与 Ti^{4+} 的标准自旋-轨道分裂能量一致, 表明 TiO_2 微球中钛元素主要以 Ti^{4+} 氧化态存在, 未检测到明显的 Ti^{3+} 或低价态钛的信号, 进一步证实了样品具有良好的化学计量比和较高的化学纯度。图 3(d) 为 O 1s 的高分辨 XPS 谱图。在结合能 529.8 eV 处出现了一个强而尖锐的主峰, 归属于 TiO_2 晶格中 Ti-O 键的晶格氧(O^{2-})。峰形较为对称且半峰宽较窄, 表明样品中氧的化学环境较为单一, 以晶格氧为主, 表面羟基氧或吸附氧的含量较低。

综上所述, XRD 和 XPS 分析结果共同证实, 所制备的微球为锐钛矿相 TiO_2 , 具有良好的结晶度和化学纯度, 钛元素以 Ti^{4+} 形态稳定存在, 为其光催化性能的发挥提供了可靠的物相基础和化学结构保障。

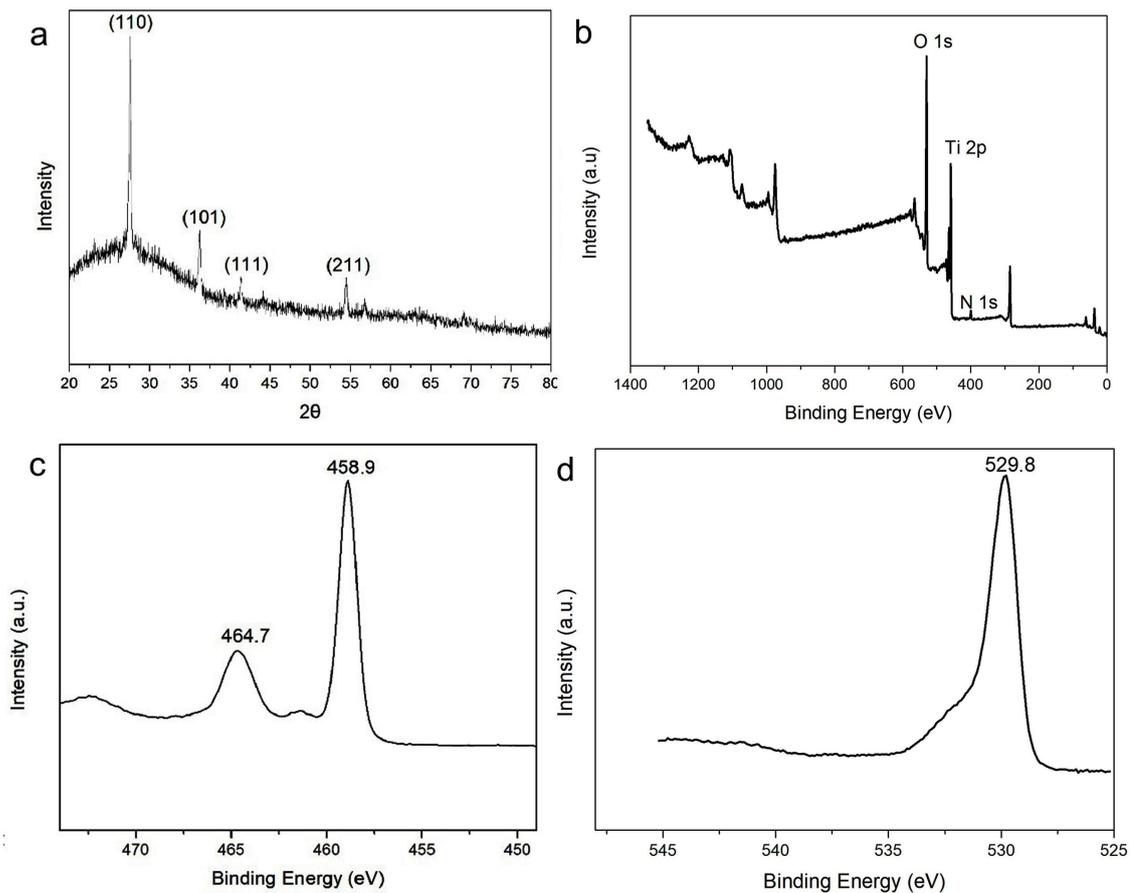


Figure 3. (a) XRD pattern, (b) XPS survey spectrum, (c) Ti 2p XPS spectrum, and (d) O 1s XPS spectrum of TiO_2 microspheres
图 3. TiO_2 微球的(a) XRD 图谱, (b) XPS 全谱图, (c) Ti2p 的 XPS 谱图, (d) O1s 的 XPS 谱图

3.3. 光催化降解亚甲基蓝性能

TiO₂ 微球的光催化性能通过紫外吸收光谱测定亚甲基蓝的降解情况来评价。图 4(a)为 TiO₂ 微球在日光灯下不同时间(0 h、1 h、2 h、3 h 和 4 h)亚甲基蓝溶液的吸光度和降解效率。亚甲基蓝溶液的特征吸收峰位于 664 nm, 随着时间的延长, 其吸光度逐渐降低。降解效率 D 可用以下公式计算:

$$D = (C_0 - C) / C_0 \quad (2)$$

其中, C_0 和 C 分别表示亚甲基蓝的初始浓度和光催化反应后的浓度。在日光灯照射下, 亚甲基蓝溶液的颜色变化不明显。如图 4(a)所示, TiO₂ 微球在 0 h、1 h、2 h、3 h 和 4 h 的吸光度峰值分别为 0.186、0.182、0.176、0.172 和 0.169, 对应的降解效率分别为 0、0.02、0.03、0.05 和 0.07。TiO₂ 微球在日光灯下的光催化降解效果不显著(图 4(a))。

而在紫外灯照射下, 随着时间的延长, 亚甲基蓝溶液的颜色逐渐变浅, 最终几近无色。图 4(b)所示, TiO₂ 微球在 0 h、1 h、2 h、3 h 和 4 h 的吸光度峰值分别为 0.186、0.126、0.083、0.041 和 0.022, 对应的降解效率分别为 0、0.32、0.55、0.73 和 0.86。图 4(c)为两种光照条件下 TiO₂ 微球降解亚甲基蓝的降解率 (D)随时间变化的对比曲线。在紫外灯照射下, 降解率随时间稳步上升, 4 h 后降解率为 86%, 表现出优异的光催化活性。而在日光灯照射下, 降解率在 4 h 内几乎无明显变化, 始终维持在较低水平。两者的对比结果进一步证实, 紫外光是驱动 TiO₂ 微球光催化降解亚甲基蓝的关键因素, 可见光条件下的降解贡献可以忽略不计。

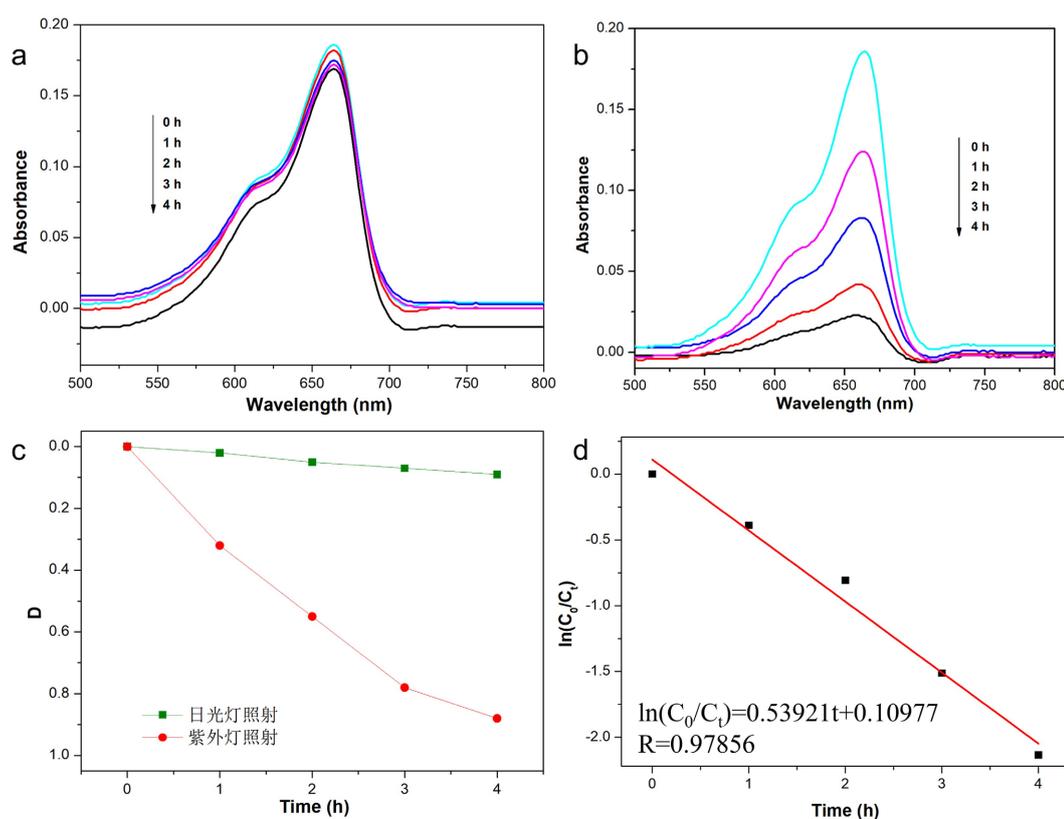


Figure 4. (a) UV-vis absorption spectra of TiO₂ microspheres under fluorescent lamp irradiation, (b) UV-vis absorption spectra under UV lamp irradiation, and (c) comparison of degradation efficiency under different light irradiation conditions

图 4. TiO₂ 微球的(a) 日光灯照射下的 UV-vis 吸收光谱, (b) 紫外灯照射下的 UV-vis 吸收光谱, (c) 不同光照条件下的降解效率对比, (d) 紫外灯照射下的一级反应动力学曲线

图 4(d)为紫外灯照射条件下光催化降解亚甲基蓝的一级反应动力学拟合曲线。以 $\ln(C_0/C_t)$ 对照射时间 t 作图, 数据点呈现良好的线性关系, 拟合方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.53921t + 0.10977$, 相关系数 $R = 0.97856$, 表明 TiO_2 微球光催化降解亚甲基蓝的过程符合准一级反应动力学模型。由拟合结果可知, 表观反应速率常数 $k = 0.539 \text{ h}^{-1}$, 该速率常数反映了 TiO_2 微球在紫外光照射下具有较高的光催化反应活性。准一级动力学模型的良好拟合也表明, 在实验浓度范围内, 光催化降解速率与亚甲基蓝浓度之间呈线性依赖关系, 降解过程主要受光生活性氧物种与染料分子之间的表面反应控制。

综上所述, TiO_2 微球在紫外光照射下对亚甲基蓝表现出优异的光催化降解性能, 4 h 内降解率接近 100%, 降解过程遵循准一级反应动力学规律, 表观速率常数为 0.539 h^{-1} 。而在日光灯照射条件下降解效果不显著, 进一步验证了紫外光激发是 TiO_2 微球实现高效光催化降解的必要条件。

在光催化降解亚甲基蓝的实验中, 光照条件对降解效率具有决定性影响。在无紫外光照射的对照实验中, 即使体系中存在 TiO_2 微球, 亚甲基蓝溶液的浓度也几乎未发生明显变化, 表明 TiO_2 微球在暗态条件下无法引发亚甲基蓝的氧化降解, 光催化反应的启动依赖于紫外光对 TiO_2 的激发, 这与 TiO_2 作为宽禁带半导体在紫外光照射下产生光生电子-空穴对的基本催化机理相一致。随着紫外光照射时间的延长, 亚甲基蓝的降解率逐渐提高。这是由于在持续光照条件下, TiO_2 微球不断吸收光子能量并产生光生载流子, 光生电子与空穴持续迁移至微球表面参与氧化还原反应, 使得亚甲基蓝分子的累积降解量随时间稳步增加[13]。因此, 适当延长紫外光照射时间有利于提高 TiO_2 微球对有机染料的光催化降解效率。

为深入理解上述降解规律的物理化学本质, 有必要从光催化反应机理层面进行分析。 TiO_2 作为 n 型半导体, 其禁带宽度约为 3.2 eV (锐钛矿相), 在紫外光($\lambda \leq 387 \text{ nm}$)照射下, 价带电子吸收光子能量后跃迁至导带, 同时在价带产生空穴(h^+)。光生空穴具有强氧化性, 可与 TiO_2 微球表面吸附的 H_2O 或 OH^- 反应, 生成具有高反应活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$); 同时, 导带电子可被表面吸附的溶解氧捕获, 生成超氧根自由基($\cdot\text{O}_2^-$) [14]。上述活性氧物种($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$)能够有效攻击亚甲基蓝分子中的发色基团, 使其逐步氧化分解为小分子中间产物, 最终矿化为 CO_2 和 H_2O [15]。这种光生载流子与活性氧物种的协同氧化作用, 构成了 TiO_2 微球光催化降解有机污染物的核心机制。

4. 结论

在本研究中, 我们成功制备了 TiO_2 微球, 并研究了其光催化降解亚甲基蓝的性能。通过硅油两步脱水法, 我们得到了具有良好结晶性和较高光催化活性的 TiO_2 微球。XRD 和 XPS 分析表明, 所制备的 TiO_2 微球具有优异的锐钛矿型晶体结构, 为其高效光催化降解亚甲基蓝提供了良好的催化活性基础。实验结果显示, TiO_2 微球对亚甲基蓝具有优异的光催化降解性能, 在紫外光照射下, 随着反应时间的延长, 亚甲基蓝的降解率显著提高。本研究为 TiO_2 微球在光催化领域的进一步研究和应用提供了理论基础和实验依据。未来的研究可以从以下几个方面展开: 首先, 进一步优化 TiO_2 微球的制备方法和调控技术, 提高其比表面积和光催化活性; 其次, 深入探究光催化降解亚甲基蓝的反应机制, 明确反应的主要影响因素和关键步骤; 最后, 考虑将 TiO_2 微球与其他材料或方法相结合, 进一步提升其光催化性能, 拓展其在环境修复和水处理等领域的应用潜力。

基金项目

湖北省自然科学基金(2024AFB282); 武汉东湖学院自然科学基金项目(2023dhzk010)。

参考文献

- [1] Clifton, J. and Leikin, J.B. (2003) Methylene Blue. *American Journal of Therapeutics*, **10**, 289-291. <https://doi.org/10.1097/00045391-200307000-00009>

- [2] Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A.H., Ahmad, A., *et al.* (2022) Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, **14**, Article 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- [3] Oladoye, P.O., Ajiboye, T.O., Omotola, E.O. and Oyewola, O.J. (2022) Methylene Blue Dye: Toxicity and Potential Elimination Technology from Wastewater. *Results in Engineering*, **16**, Article 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- [4] Fang, S. and Hu, Y.H. (2022) Thermo-Photo Catalysis: A Whole Greater than the Sum of Its Parts. *Chemical Society Reviews*, **51**, 3609-3647. <https://doi.org/10.1039/d1cs00782c>
- [5] Rafique, M., Hajra, S., Irshad, M., Usman, M., Imran, M., Assiri, M.A., *et al.* (2023) Hydrogen Production Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Comprehensive Review. *ACS Omega*, **8**, 25640-25648. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00963>
- [6] Zhang, B., Sun, B., Liu, F., Gao, T. and Zhou, G. (2024) TiO₂-Based S-Scheme Photocatalysts for Solar Energy Conversion and Environmental Remediation. *Science China Materials*, **67**, 424-443. <https://doi.org/10.1007/s40843-023-2754-8>
- [7] Eddy, D.R., Permana, M.D., Sakti, L.K., Sheha, G.A.N., Solihudin., Hidayat, S., *et al.* (2023) Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials*, **13**, Article 704. <https://doi.org/10.3390/nano13040704>
- [8] 杜意恩, 杨召弟, 李玉梅. TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料的制备及光催化性能[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2023, 43(4): 1-7.
- [9] Wang, D., Tian, H., Zhu, J., Lu, Z., He, Z. and Song, S. (2024) Enhanced Photocatalytic Degradation of Toluene on Surface C- and CN-Modified TiO₂ Microspheres. *Applied Surface Science*, **673**, Article 160862. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160862>
- [10] 王雪怡, 王智远, 余伟, 等. 高压辅助溶胶-凝胶法制备 La 掺杂 TiO₂ 光催化剂及其可见光降解甲基橙研究[J]. 材料导报, 2024, 38(2): 55-59.
- [11] Hamza, M.A., Rizk, S.A., Ezz-Elregal, E.M., El-Rahman, S.A.A., Ramadan, S.K. and Abou-Gamra, Z.M. (2023) Photosensitization of TiO₂ Microspheres by Novel Quinazoline-Derivative as Visible-Light-Harvesting Antenna for Enhanced Rhodamine B Photodegradation. *Scientific Reports*, **13**, Article No. 12929. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38497-9>
- [12] 伍锐, 鲍瑞, 刘鹏, 等. 喷雾热解法制备非晶型 TiO₂@ Ag/AgBr 复合光催化剂的性能[J]. 粉末冶金技术, 2023, 41(3): 193-198+217.
- [13] Rosdiana, E.A., Prasetya, N.B.A. and Gunawan, G. (2023) Synthesis and Characterization of TiO₂-Chitosan Beads and Its Application as a Degradation Agent of Methylene Blue. *Trends in Sciences*, **20**, Article 6670. <https://doi.org/10.48048/tis.2023.6670>
- [14] Sadikin, S.N., Ridwan, J., Umar, M.I.A., Raub, A.A.M., Yunas, J., Hamzah, A.A., *et al.* (2023) Photocatalytic Activity and Stability Properties of Porous TiO₂ Film as Photocatalyst for Methylene Blue and Methylene Orange Degradation. *International Journal of Electrochemical Science*, **18**, Article 100246. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100246>
- [15] Jin, Y., Tang, W., Wang, J., Ren, F., Chen, Z., Sun, Z., *et al.* (2023) Construction of Biomass Derived Carbon Quantum Dots Modified TiO₂ Photocatalysts with Superior Photocatalytic Activity for Methylene Blue Degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, **932**, Article 167627. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167627>