



## Tổng hợp và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ dưới ánh sáng khả kiến

### Synthesis and photocatalytic activity of composite $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ under visible light

Phan Thị Mai Trâm<sup>(1)</sup>, Nguyễn Văn Kim<sup>(1)</sup>, Nguyễn Thị Việt Nga<sup>(1)</sup> Trần Thị Thu Phương<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

E-mail: [tranthithuphuong@qnu.edu.vn](mailto:tranthithuphuong@qnu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 14/8/2018

Accepted: 28/8/2018

#### Keywords:

$\text{CuO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{xCu}_2\text{O-TiO}_2$ ,  
photocatalysis, methylene blue.

#### ABSTRACT

Composite  $\text{xCu}_2\text{O-TiO}_2$ , where x is the ratio of  $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{TiO}_2 + \text{Cu}_2\text{O})$  in weight, were synthesized by a two-step process. Firstly,  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocubes were synthesized via soft-template method. Then,  $\text{Cu}_2\text{O}$  were combined with  $\text{TiO}_2$  through in-situ hydrolysis of  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  in ethanol solvent. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), and UV-vis diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results of photocatalytic activity test showed that  $\text{xCu}_2\text{O-TiO}_2$  materials can act as a photocatalyst in the photodegradation of methylene blue in aqueous solution under visible light and the catalytic activity depends on the content of  $\text{Cu}_2\text{O}$  in the materials.

## 1. Giới thiệu chung

$\text{TiO}_2$  là một trong số các chất xúc tác quang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý môi trường do tính ổn định, không độc và giá thành thấp. Tuy nhiên, một hạn chế lớn của vật liệu này là chỉ hấp thụ ánh sáng tử ngoại do có năng lượng vùng cấm lớn, làm giảm khả năng ứng dụng của chúng trong thực tiễn [1]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc kết hợp  $\text{TiO}_2$  với một chất bán dẫn loại p sẽ cải thiện đáng kể khả năng xúc tác của  $\text{TiO}_2$  [2, 3].  $\text{Cu}_2\text{O}$  là chất bán dẫn loại p, có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,0 – 2,14 eV), đặc biệt vùng hóa trị và vùng dẫn của  $\text{Cu}_2\text{O}$  đều nằm cao hơn so với  $\text{TiO}_2$  [3]. Việc kết hợp  $\text{Cu}_2\text{O}$  với  $\text{TiO}_2$  hy vọng sẽ cải thiện khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến đồng thời hạn chế sự tái tổ hợp của cặp electron – lỗ trống quang sinh từ đó nâng cao hiệu quả xúc tác quang của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến.

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các vật liệu sau tổng hợp được phân tích bằng các phương pháp XRD, SEM, EDS, IR và XPS. Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy quang của xanh metylen trong dung dịch nước dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu này là  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , NaOH, Glucozo ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), Etanol, được mua từ công ty hóa chất Quảng Đông-Trung Quốc, Poly etylen glycol (PEG), Tetra isopropyl orthotitanate  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  và xanh metylen ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ ), từ công ty hóa chất Merck.

## 2.2. Tổng hợp vật liệu

### 2.2.1. Tổng hợp $\text{Cu}_2\text{O}$

Hòa tan hoàn toàn một lượng chính xác PEG và  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vào 2 cốc riêng biệt có sẵn 100 ml nước cất, sau đó cho từ từ dung dịch  $\text{CuCl}_2$  vào dung dịch PGE, khuấy 15 phút, 10 ml dung dịch NaOH 2M được thêm vào từng giọt, khuấy trong 30 phút. Thêm 0,27 gam glucozo, nâng nhiệt độ lên  $50^\circ\text{C}$ , khuấy 30 phút, thu kết tủa màu đỏ gạch. Rửa kết tủa bằng nước cất và etanol để loại bỏ hóa chất thừa. Cuối cùng, mẫu được sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$  trong 10 giờ

### 2.2.2. Tổng hợp vật liệu $x\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$

Lấy 0,01 gam  $\text{Cu}_2\text{O}$  phân tán trong 25 ml etanol, rung siêu âm 10 phút. Tiếp đến a ml  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  được nhỏ từng giọt vào dung dịch, đồng thời khuấy liên tục trong 1 giờ. Sau phản ứng, hỗn hợp được cho vào autoclave giữ ở nhiệt độ  $180^\circ\text{C}$  trong 0,5 giờ. Kết thúc quá trình tổng hợp, ly tâm tách lấy chất rắn, rửa nhiều lần bằng nước cất và etanol, sau đó sấy ở  $60^\circ\text{C}$  trong 10 giờ trong tủ sấy chân không. Vật liệu thu được kí hiệu là  $x\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ . Trong đó, x là phần trăm khối lượng của  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

$$x = \frac{m_{\text{Cu}_2\text{O}}}{m_{\text{Cu}_2\text{O}} + m_{\text{TiO}_2}} \quad (x = 6\%; 9\%; 16\%)$$

## 2.3. Đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Bruker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ , điện áp 30kV, cường độ dòng ống phát 0,01A. Phổ hồng ngoại của mẫu vật liệu được ghi trên máy IRPrestige-21 (Shimadzu). Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy Nova Nano SEM 450. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DRS) trạng thái rắn của mẫu được đo trên máy GBC Instrument-2885. Phổ XPS được ghi trên phổ kế ESCALab 250 (Thermo Scientific Corporation) với một nguồn tia X đơn sắc của Al K $\alpha$  (1486,6 eV).

## 2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

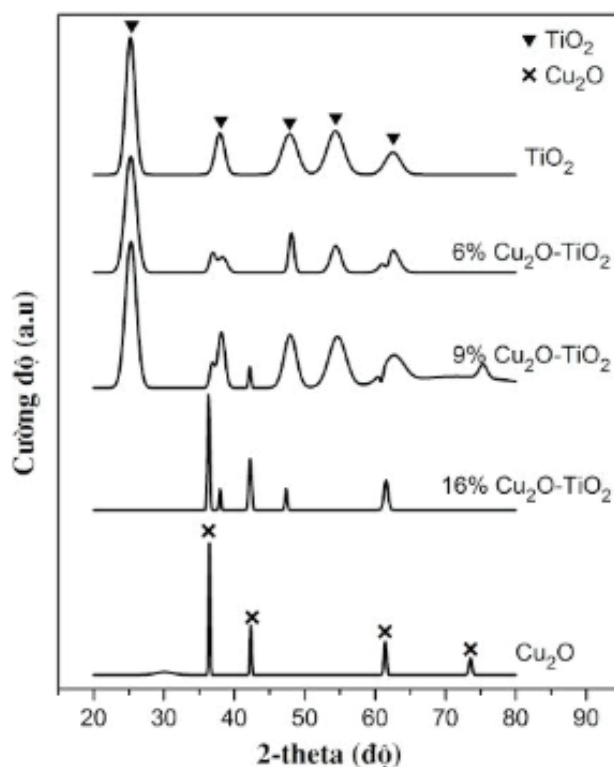
Hoạt tính xúc tác của vật liệu xác định qua phản ứng khử mà dung dịch xanh metylen (MB). Cân 0.05 gam vật liệu cho vào 80 ml MB, khuấy trên máy khuấy từ 30 phút trong bóng tối, ở nhiệt độ phòng. Lấy 8 ml mẫu,

lọc và xác định nồng độ còn lại của MB (mẫu  $T_0$ ). Sau đó tiếp tục quá trình xúc tác dưới sự chiếu sáng bằng bóng đèn dây tóc wolfram 220V-60W của nhà máy Rạng Đông (Việt Nam), qua kính lọc tia UV. Mẫu được lấy ra sau mỗi 1 giờ và xác định nồng độ MB còn lại bằng phương pháp đo quang trực tiếp tại bước sóng 663 nm trên thiết bị UV-vis Jenway 6800 của Anh.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc trưng vật liệu

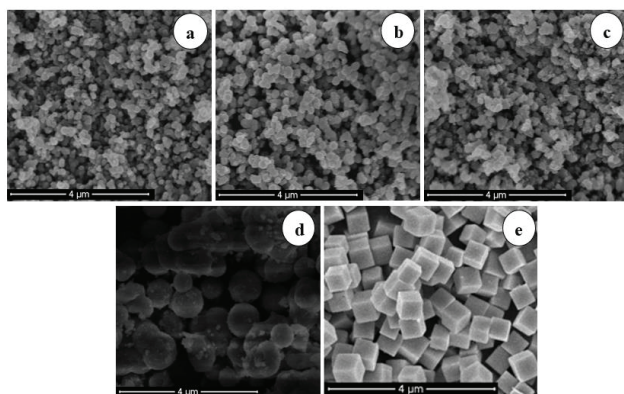
Để phân tích thành phần pha và kích thước tinh thể, các mẫu vật liệu biến tính x%  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  được phân tích bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu biến tính  $x\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{TiO}_2$

Từ Hình 1 có thể thấy rằng ngoài các pic đặc trưng cho  $\text{TiO}_2$ , khi tăng hàm lượng  $\text{Cu}_2\text{O}$ , các pic nhiễu xạ đặc trưng cho  $\text{Cu}_2\text{O}$  xuất hiện nhiều hơn với cường độ lớn hơn, đặc biệt mẫu 16%  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  xuất hiện các pic nhiễu xạ với cường độ khá lớn tại vị trí  $2\theta$  khoảng  $36,6^\circ$ ,  $42,5^\circ$  và  $61,6^\circ$  tương ứng với nhiễu xạ của các mặt (111), (200), (220) đặc trưng cho  $\text{Cu}_2\text{O}$  dạng lập phương [4, 5].

Hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) được trình bày ở Hình 2 và Bảng 1.

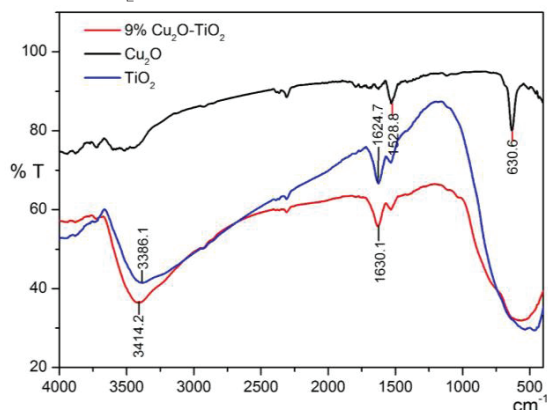


Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu:  $\text{TiO}_2$  (a), 6% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  (b), 9% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  (c), 16% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  (d) và  $\text{Cu}_2\text{O}$  (e)

Bảng 1. Kích thước hạt khi thay đổi hàm lượng  $\text{Cu}_2\text{O}$

Tên mẫu	Kích thước hạt theo SEM (nm)
$\text{TiO}_2$	30–60
6% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$	40–60
9% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$	50–70
16% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$	130–280
$\text{Cu}_2\text{O}$	300 – 400

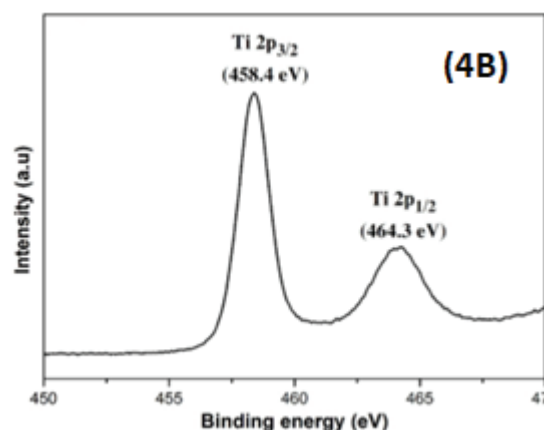
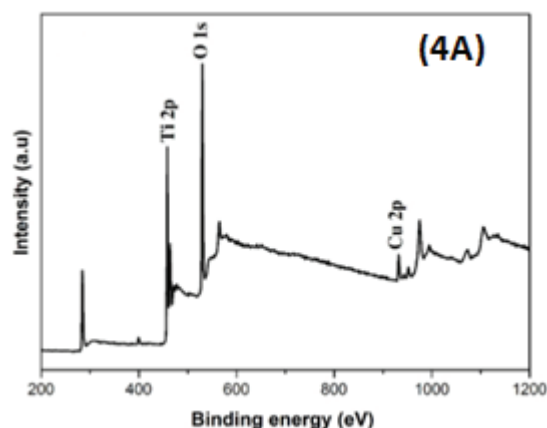
Hình 2 cho thấy nhìn chung tất cả các mẫu vật liệu  $\text{xCu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  tổng hợp được đều có dạng hình cầu giống với mẫu  $\text{TiO}_2$ . Tuy nhiên, kích thước hạt tăng dần khi hàm lượng  $\text{Cu}_2\text{O}$  tăng. Đặc biệt, mẫu biến tính 16%  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  kích thước hạt tăng mạnh và kém đồng đều hơn so với 2 mẫu còn lại, nếu quan sát kỹ có thể thấy những hạt có hình dạng lập phương giống như mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

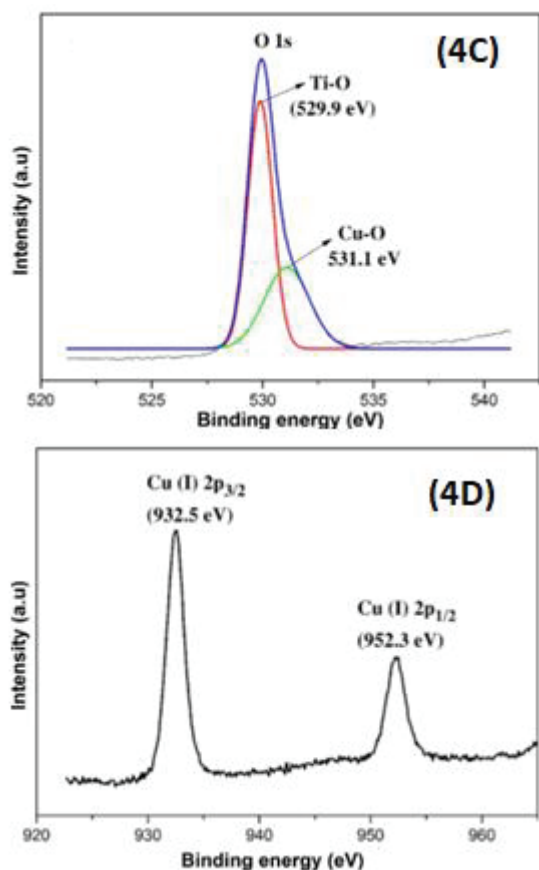


Hình 3. Phổ IR của vật liệu  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  và 9% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$

Để biết thêm thông tin về thành phần và tương tác của các nhóm nguyên tố trong vật liệu, các mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  và vật liệu 9% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  được phân tích phổ hồng ngoại. Từ kết quả phổ IR trong Hình 3 ta có, các pic ở vị trí khoảng 1600 và 3300 – 3400  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm OH của phân tử nước bị hấp phụ trên các vật liệu và nhóm OH của Ti-OH [6]. Pic ứng với số sóng khoảng 630  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết Cu-O trong  $\text{Cu}_2\text{O}$  [7], trong khi đó dao động của nhóm Ti-O-Ti nằm trong khoảng từ 400-600  $\text{cm}^{-1}$  [8]. Đối với vật liệu biến tính 9% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  các dải dao động này chồng lên nhau và có sự mở rộng nhẹ về phía có số sóng lớn hơn, điều này có thể là do sự tương tác giữa  $\text{TiO}_2$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$  khi hình thành composite.

Để làm sáng tỏ bản chất của liên kết hóa học và tính chất ở mặt tiếp xúc, vật liệu 9% $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  được đại diện đặc trưng bằng phương pháp phân tích phổ quang điện tử tia X (XPS). Kết quả trình bày ở Hình 4



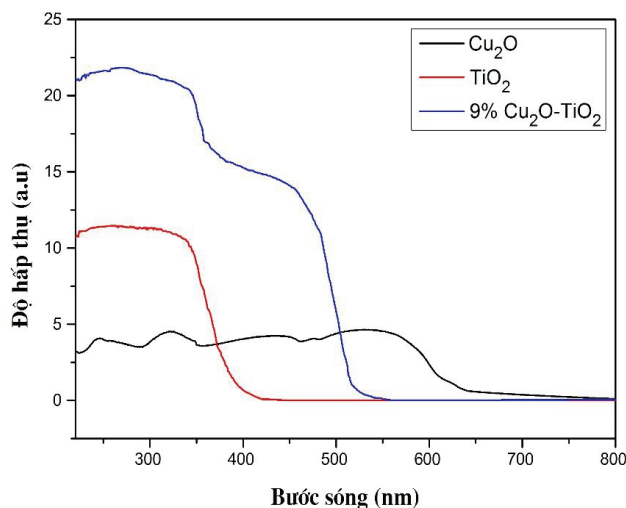


Hình 4: Phổ XPS của vật liệu 9Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>: (A) phổ XPS của Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>; (B) phổ XPS độ phân giải cao của Ti 2p; (C) O 1s; (D) Cu 2p

Hình 4A cho thấy bề mặt của vật liệu 9%Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> bao gồm Ti, O và Cu, điều này chứng tỏ rằng TiO<sub>2</sub> và Cu<sub>2</sub>O phân bố tốt vào nhau trong quá trình hình thành vật liệu composite. Trên Hình 4B, phổ Ti 2p xuất hiện hai đỉnh ở khoảng 458,4 eV (Ti 2p<sub>3/2</sub>) và 464,3 eV (Ti 2p<sub>1/2</sub>) có sự dịch chuyển nhẹ về phía vùng năng lượng liên kết cao hơn so với TiO<sub>2</sub> chưa biến tính (485,2 và 464,2 eV), nguyên nhân của sự dịch chuyển này có thể là do sự tương tác giữa Ti và Cu trong quá trình hình thành vật liệu composite [9]. Hình 4C trình bày phổ XPS của O 1s, bao gồm hai đỉnh ở 529,9 eV và 531,1 eV, tương ứng với năng lượng liên kết Ti-O và Cu-O [10]. Phổ Cu 2p (Hình 4D) xuất hiện hai pic tại 932,5 eV và 952,3 eV, tương ứng với Cu 2p<sub>3/2</sub> và Cu 2p<sub>1/2</sub> trong Cu<sub>2</sub>O, kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả XRD ghi nhận được ở trên.

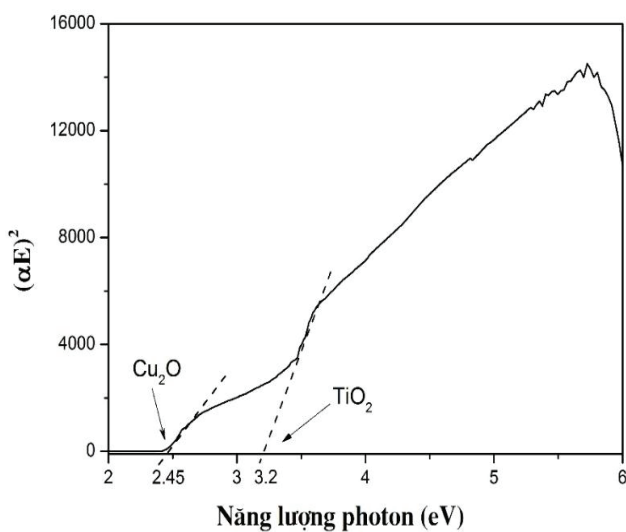
Để xác định khả năng hấp thụ ánh sáng và khảo sát năng lượng vùng cấm của các vật liệu tổng hợp được, các vật liệu Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> và 9%Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> được phân tích bằng phương pháp phổ UV-Vis rắn và kết quả được trình bày ở Hình 5. Kết quả cho thấy vật liệu 9%Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> có hai pic hấp thụ, pic thứ nhất nằm

trong vùng tử ngoại ( $\lambda < 400$  nm), pic này có thể do TiO<sub>2</sub>; pic thứ hai nằm trong vùng khả kiến, khoảng 500 nm, pic này có thể do Cu<sub>2</sub>O. Trong khi đó, phổ UV-vis của TiO<sub>2</sub> cho thấy vật liệu này hoàn toàn không có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Việc hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của vật liệu biến tính là một thuận lợi cơ bản cho việc sử dụng chúng làm xúc tác quang dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.



Hình 5. Phổ UV-vis trạng thái rắn của mẫu Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> và 9%Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>

Từ kết quả đo UV-vis rắn, sự phụ thuộc của  $(\alpha E)^2$  theo năng lượng ánh sáng hấp thụ của vật liệu 9%Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> được trình bày ở Hình 6. Đồ thị này cho thấy hai giá trị năng lượng vùng cấm là 2,45 eV và 3,2 eV, có thể tương ứng với năng lượng vùng cấm của Cu<sub>2</sub>O và TiO<sub>2</sub>.



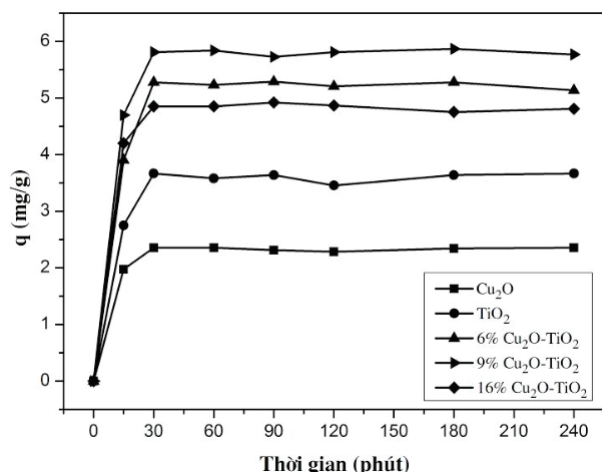
Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $(\alpha E)^2$  theo năng lượng ánh sáng hấp thụ của vật liệu 9%Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>



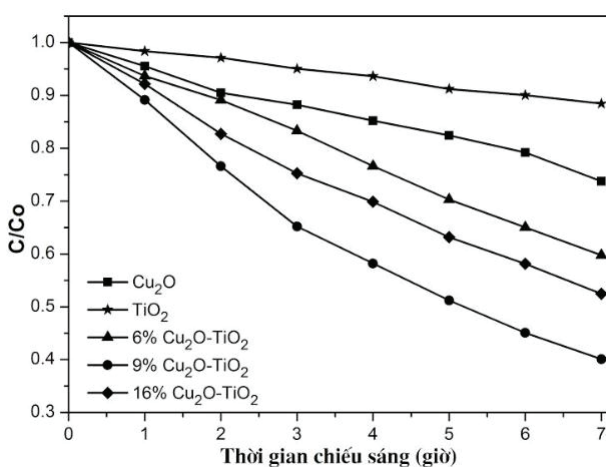
Như vậy, vật liệu composit bao gồm hai chất bán dẫn  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{TiO}_2$  đã được tổng hợp thành công. Hai chất bán dẫn này thể hiện tính chất quang rõ ràng. Hy vọng chúng sẽ có những kết hợp hữu ích trong việc làm chất xúc tác quang.

### 3.2. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu $\text{xCu}_2\text{O-TiO}_2$

Để có thể đánh giá chính xác hoạt tính xúc tác quang, đầu tiên các mẫu được khảo sát khả năng hấp phụ đối với MB. Kết quả được trình bày trong Hình 7 cho thấy khả năng hấp phụ của các vật liệu là không đáng kể, sau 30 phút, nồng độ MB trong tất cả các trường hợp hầu như không thay đổi. Vì vậy, trong quá trình khảo sát khả năng xúc tác quang, phản ứng tiến hành trong bóng tối 30 phút, sau đó xác định nồng độ  $T_0$  của MB trước khi chiếu sáng.



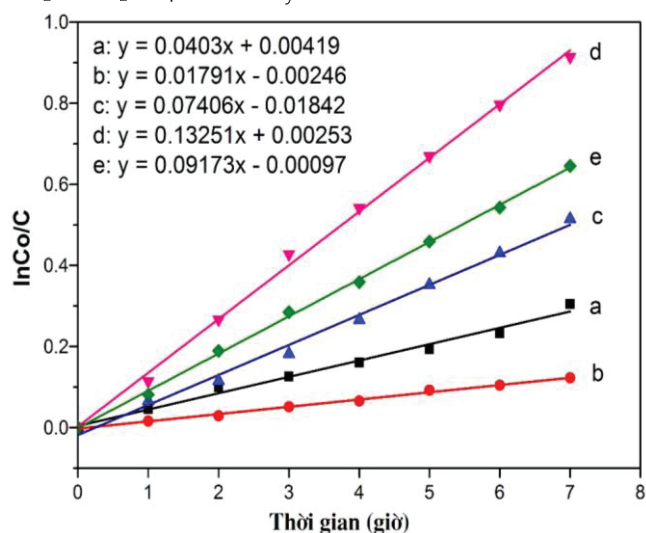
Hình 7. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi dung lượng hấp phụ theo thời gian của các mẫu vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  và  $\text{xCu}_2\text{O-TiO}_2$  đối với xanh metylen



Hình 8. Đồ thị sự thay đổi nồng độ của xanh metylen theo thời gian phản ứng  $t$  trên các vật liệu ( $m_{\text{xt}} = 50 \text{ mg}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg/l}$ ,  $V = 80 \text{ ml}$ , đèn sợi đốt 60W - 220V)

Hình 8 chỉ ra rằng tất cả các mẫu vật liệu  $9\%\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  đều có khả năng quang xúc tác phân hủy MB cao hơn hẳn các vật liệu thành phần khi chưa kết hợp. Khi tăng hàm lượng  $\text{Cu}_2\text{O}$  từ 6% lên 9% thì hiệu quả xúc tác tăng từ 40,22% lên 59,91%, điều này có thể là do khi tăng hàm lượng  $\text{Cu}_2\text{O}$  dẫn đến làm tăng số tâm hấp thụ ánh sáng, làm tăng khả năng xúc tác. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng  $\text{Cu}_2\text{O}$  từ 9% lên 16% hiệu quả xúc tác lại giảm từ 53,58% xuống 47,56%, điều này có thể là do khi tăng hàm lượng  $\text{Cu}_2\text{O}$  từ 9% lên 16% kích thước hạt composite tăng mạnh từ 50–80 nm lên 130–280 nm và không đồng nhất làm ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của vật liệu.

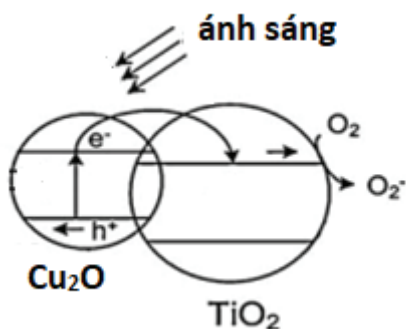
Quá trình xúc tác quang hóa bắt đầu từ sự tương tác của các electron và lỗ trống quang sinh với một số chất bị hấp phụ lên bề mặt vật liệu ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ), do vậy khá phù hợp với mô hình Langmuir-Hinshelwood. Kết quả nghiên cứu động học của quá trình phản ứng phân hủy MB với các vật liệu xúc tác  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  và  $\text{xCu}_2\text{O-TiO}_2$  được trình bày trên Hình 9



Hình 9. Đồ thị mô phỏng mô hình Langmuir-Hinshelwood các mẫu vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a),  $\text{TiO}_2$  (b),  $6\%\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  (c),  $9\%\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  (d),  $16\%\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  (e)

Kết quả khảo sát động học cho thấy vật liệu  $9\%\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  có hằng số tốc độ phản ứng cao nhất  $k = 0,13251$  với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,99757$ , cao hơn nhiều so với  $6\%\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  ( $k = 0,07406$ ;  $R^2 = 0,99258$ ) và  $16\%\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  ( $k = 0,09173$ ;  $R^2 = 0,99878$ )

Từ những kết quả phân tích ở trên, có thể thấy rằng việc kết hợp  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{TiO}_2$  đã cải thiện đáng kể khả năng xúc tác quang của các vật liệu thành phần. Điều này có thể do tác dụng hiệp trợ lẫn nhau của  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{TiO}_2$  đã khắc phục được những hạn chế của cả  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{TiO}_2$  vì thế cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu. Từ đó, quá trình quang xúc tác trên vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  có thể mô tả như Hình 10



Hình 10. Mô hình dịch chuyển điện tử trong vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$

## Kết luận

Thông qua các kỹ thuật phân tích hóa lý hiện đại như XRD, SEM, IR, UV-vis DRS và XPS có thể khẳng định rằng vật liệu composite  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  đã được tổng hợp thành công bằng cách thủy phân  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  trên tinh thể  $\text{Cu}_2\text{O}$  trong dung môi etanol theo phương pháp thủy nhiệt. Các vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  đã thể hiện tính chất quang của  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{TiO}_2$ , và có khả năng đóng vai trò như một chất xúc tác quang trong phản ứng phân hủy xanh metylen trong dung dịch nước dưới điều kiện ánh sáng khả kiến. Trong số các mẫu có hàm lượng  $\text{Cu}_2\text{O}$  khác nhau đã nghiên cứu, mẫu 9% $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  được xác định có hoạt tính xúc tác quang cao nhất.

## Tài liệu tham khảo

1. Wenxia Zhaoa, Zhipeng Bai, Ailing Ren, Bin Guo, Can Wu, "Sunlight photocatalytic activity of CdS modified  $\text{TiO}_2$  loaded on activated carbon fibers", *Applied Surface Science* **256** (2010) 3493–3498.
2. Yabo Wang, Ya-nan Zhang, Guohua Zhao, Hongyi Tian, Huijie Shi, and Tianchen Zhou, Design of a Novel  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ /Carbon Aerogel Electrode and Its Efficient Electrosorption-Assisted Visible Light Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol, *Mater. Interfaces* **4** (2012) 3665–3972.
3. Ma J., Kai W., Liangyin L., Tianli Z., Yong K., Sridhar K., "Visible – light photocatalytic decolorization of Orange II on  $\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$  nanocomposites", *Ceramics International* **41** (2) (2015) 2050–2056.
4. Huang L., Feng P., Hongjuan W., Hao Y., Zhong L., "Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$  nano–nano heterostructure photocatalysts", *Catalysis Communications* **10** (2009) 1839–1843.
5. Qingwei Zhu, Yihe Zhang, Fengshan Zhou, Fengzhu Lv, Zhengfang Ye, Feidi Fan, Paul K. Chu, Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$  immobilized on diatomite for photocatalytic treatment of red water produced from manufacturing of TNT, *Chemical Engineering Journal* **171** Issue 1 (2011) 61–68.
6. Qiao W. T., Zhou G. W., Zhang X. T., Li T. D., "Preparation and photocatalytic activity of highly ordered mesoporous  $\text{TiO}_2\text{-SBA-15}$ ", *Materials Science and Engineering C* **29** (2009) 1498–1502.
7. Nagase K., Zheng Y., Kodama Y., Kakuta J., "Dynamic Study of the Oxidation State of Copper in the Course of Carbon Monoxide Oxidation over Powdered  $\text{CuO}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$ ", *Journal of Catalysis* **187** Issue 1 (1999) 123–130.
8. Kumar P. M., Badrinarayanan S., Sastry M., "Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states", *Thin Solid Films* **358**, Issues 1–2 (2000) 122–130.
9. Lalitha K., Sadanandam G., Kumari V. D., Subrahmanyam M., Sreedhar B., and Hebalkar N.Y., "Highly Stabilized and Finely Dispersed  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ : A Promising Visible Sensitive Photocatalyst for Continuous Production of Hydrogen from Glycerol:Water Mixtures", *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 22181–22189.
10. Zhang J., Yan W., Cuiping Y., Xia S., Lai J., Jiewu C., Zhong C., Ting X., Yucheng W., "Enhanced visible-light photoelectrochemical behaviour of heterojunction composite with  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles-decorated  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays", *New Journal of Chemistry* **38** (2014) 4975–4984.