# Tổng hợp và đánh giá khả năng loại bỏ xanh methylene của cấu trúc dị thể hạt nano Cu<sub>2</sub>O/ống nano TiO<sub>2</sub>

- Phạm Văn Việt
- Nguyễn Chánh Trung
- Lê Văn Hiếu Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐH Quốc gia Tp.HCM
- Cao Minh Thì

Trường Đại học Công nghệ Tp. HCM (HUTECH)

(Bài nhận ngày 27 tháng 12 năm 2016, nhận đăng ngày 30 tháng 10 năm 2017)

# TÓM TẮT

Các hạt nano Cu<sub>2</sub>O gắn lên các ống nano TiO<sub>2</sub> (viết tắt là: Cu<sub>2</sub>O/TNTs) được tổng hợp bằng phương pháp khủ quang nhằm tăng khả năng quang xúc tác của ống nano TiO<sub>2</sub> dưới điều kiện ánh sáng mặt trời. Các đặc trưng của vật liệu được kiểm tra bằng phổ quang điện tử tia X (XPS), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Phổ XPS xác nhận sự tồn tại của Cu<sub>2</sub>O trong mẫu. Hoạt **Từ khóa:** ống nano TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O/ống nano Ti tính quang xúc của Cu<sub>2</sub>O/TNTs được thể hiện thông qua khả năng loại bỏ xanh methylene (MB) dưới ánh sáng mặt trời. MB mất màu nhanh bởi Cu<sub>2</sub>O/TNTs trong 30 phút và đạt hiệu suất 89,7 % tốt hơn rất nhiều so với TNTs ở cùng điều kiện. Các kết quả của nghiên cứu này chứng minh tiềm năng ứng dụng xử lý các chất hữu cơ đôc hai có trong nước của loại vật liêu này.

**Từ khóa:** ống nano TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O/ống nano TiO<sub>2</sub>, quang xúc tác, ánh sáng mặt trời

# MỞ ĐẦU

Sự bùng nổ dân số cùng với tốc độ đô thị hóa, công nghiệp hóa nhanh chóng đã và đang tao ra một sức ép lớn tới môi trường sống ở Việt Nam. Chất thải từ các nhà máy gây ô nhiễm nghiêm trọng đến đời sống của con người, do đó nguồn nước sach là một vấn đề cấp thiết [1]. Gần đây, vấn đề ô nhiễm nguồn nước do các chất hữu cơ độc hại được các nhà khoa học quan tâm hàng đầu. Môi trường nước ô nhiễm thường tồn tại các thải hữu cơ thí dụ như các hợp chất vòng benzene, những chất có nguồn gốc từ các chất tẩy rửa, thuốc trừ sâu, thuốc kích thích sinh trưởng, thuốc diệt cỏ, hóa chất công nghiệp (Methylene blue, rhodamine-B, hexachlorobenzene, amoxicillin...); cũng như các loại sinh vật chưa được xử lý hoặc xử lý không triệt để. Hiện nay, để xử lý nguồn nước ô nhiễm có rất nhiều phương pháp tiên tiến, thí dụ như lắng đọng kết tủa, xử lý sinh học, cơ học, nhiệt, hóa, xử lý vật lý hoặc kết hợp nhiều phương pháp lại với nhau [2-4]. Một số phương pháp xử lý nước đã đạt được những thành công nhất định, tuy nhiên, mỗi phương pháp đều có những hạn chế riêng và phạm vi ứng dụng nhất định. Gần đây việc ứng dụng vật liệu nano vào phương pháp xử lý nước bằng chất xúc tác nano với nhiều ưu điểm so với các phương pháp truyền thống.

Vật liệu nano là các vật liệu có kích thước rất nhỏ (cỡ nano mét) vì chúng có những tính chất ưu việt như diện tích bề mặt của vật liệu lớn hơn so với vật liệu khối, tăng hiệu suất, giảm giá thành và thân thiện với môi trường đối với quá trình xử lý nước [5, 6]. Trong các loại vật liệu nano xử lý nước, TiO<sub>2</sub> là vật liệu không độc hại, ổn định hóa học cao và có hoạt tính quang xúc tác mạnh [5, 7]. Tuy nhiên, khi đưa về dạng ống nano (viết tắt là TNTs) thì tăng diện tích hiệu dụng của nó lên đáng kể nhưng nó lại có độ rộng vùng cấm quang khá lớn (3,87 eV), do đó sự hấp thụ ánh sáng để tạo cặp điện tử - lỗ trống xảy ra chủ yếu trong vùng ánh sáng tử ngoại. Vì vậy, nhằm khắc phục hạn chế này, người ta thường chế tạo các cấu trúc dị thể của kim loại như Ag, Cu, Pt [8] hoặc oxide kim loại như SnO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuO, ZnO với TNTs [9, 10].

Đồng (I) oxide (Cu<sub>2</sub>O) được biết đến là chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm hẹp, khoảng 2,0 ~ 2,2 eV ở nhiệt độ phòng [11-13]. Trong quá trình quang xúc tác, các điện từ sinh quang từ vùng dẫn của Cu<sub>2</sub>O sẽ di chuyển đến vùng dẫn của TiO<sub>2</sub>, trong khi các lỗ trống di chuyển theo hướng ngược lại từ vùng hóa trị của TiO<sub>2</sub> di chuyển vào vùng hóa trị của Cu<sub>2</sub>O, do đó việc tách điện tử - lỗ trống được tăng cường [14]. Sự hình thành tiếp giáp dị thể p–n giữa Cu<sub>2</sub>O (loại p) và TiO<sub>2</sub> (loại n) giúp giảm sự tái tổ hợp điện tử lỗ trống.

Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo hạt nano Cu<sub>2</sub>O gắn lên TNTs bằng phương pháp khử quang. Đây là một phương pháp có thể tổng hợp dễ dàng, chi phí đầu tư thấp, hiệu suất hình thành cấu trúc nano cao và ít độc hại [15]. Bên cạnh đó, khả năng loại bỏ dung dịch xanh methylene của hệ vật liệu này dưới điều kiện ánh sáng mặt trời cũng được đánh giá.

# VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

# Chế tạo Cu<sub>2</sub>O/TNTs bằng phương pháp khử quang

Hóa chất được sử dụng bao gồm: TNTs được tổng hợp bằng quá trình thủy nhiệt và đã được công bố như tài liệu [16], bột Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Trung Quốc, độ tinh khiết lớn hơn 99 %), nước khử ion (DI) với điện trở 18,2 M $\Omega$  từ máy lọc nước Puris Evo (Hàn Quốc), ethanol, acetone (Trung Quốc, độ tinh khiết lớn hơn 98 %), MB (Trung Quốc, độ tinh khiết lớn hơn 99 %).

0,0604 g muối Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> được hòa tan vào 125 mL nước DI và khuấy trong 10 phút. Tiếp theo, cho 1,0 g TNTs vào dung dịch muối hòa tan, tiếp tục khuấy 45 phút cho TNTs phân tán đều trong dung dịch. Sau đó, dung dịch được đặt vào hệ khử quang, trong điều kiện ánh sáng tử ngoại phát ra từ đèn UVC (18 W,  $\lambda = 254$  nm) trong 24 giờ. Sản phẩm tạo thành được rửa qua nước DI 5 lần rồi sấy khô trong không khí ở 100 °C trong 2 giờ. Quy trình chi tiết được thể hiện ở Hình 1.





### Các đặc trưng của vật liệu

Hình thái bề mặt và hình dạng vật liệu được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) từ máy JEM–1400. Thành phần nguyên tử và bề mặt mẫu được đo bằng máy JEOL JSM-7401F. Khả năng quang xúc tác của vật liệu được xác định bằng phổ hấp thụ của dung dịch MB từ 400 nm đến 800 nm bằng máy quang phổ kế UV – Vis Hitachi U2910 (Nhật Bản). Phân tích các thành phần nguyên tố của kim loại bằng phương pháp đo phổ XPS từ hệ máy ESCA – 5600 với nguồn Al K $\alpha$  đơn sắc (1486,6 eV) hoạt động tại 13,9 kV.

### Đo khả năng phân hủy MB

Đầu tiên, pha dung dịch MB với nồng độ là 10 ppm. Sau đó, đo độ hấp thụ ban đầu tại bước sóng 664 nm. Tiếp theo, thêm 0,03 g mẫu cần đo vào 30 mL dung dịch MB, khuấy đều liên tục trong bóng tối trong 10 phút để cân bằng giữa hấp phụ và giải hấp. Sau đó, dung dịch được chiết ra để đo độ hấp thu tại đỉnh đặc trưng của MB tại 664 nm. Mẫu được chiếu bằng ánh sáng mặt trời trực tiếp trong khoảng thời gian từ 11 giờ trưa đến 1 giờ chiều, nhiệt độ ngoài trời vào khoảng 35–40 °C để phân tích khả năng loại bỏ xanh methylene của vật liệu. Các mẫu đo quang xúc tác được đo phổ hấp thu bằng quang phổ kế hai chùm tia UV-Vis sau mỗi 5 phút chiếu ánh sáng mặt trời.

# KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

# Màu sắc của mẫu Cu<sub>2</sub>O/TNTs sau khi tổng hợp

Ban đầu TNTs có màu trắng tinh (Hình 2A) sau khi tổng hợp, mẫu thu được có màu xanh nhạt (Hình 2B). Điều này thể hiện sự tồn tại của hợp chất Cu trong sản phẩm.



Hình 2. Hình ảnh thực tế của mẫu bột TNTs (A) và Cu<sub>2</sub>O/TNTs (B)

## Hình thái của Cu<sub>2</sub>O/TNTs

Hình 3 là ảnh TEM của các mẫu TNTs và  $Cu_2O/TNTs$ . Từ ảnh TEM (Hình 3A) nhận thấy TNTs có kích thước đồng đều và đường kính của TNTs khoảng 8 – 12 nm. Hình 3B cho thấy trên

TNTs có các hạt màu đen bám lên và có kích thước hạt đồng đều và đường kính của chúng khoảng từ 5–10 nm. Tuy nhiên, sự phân bố của các hạt nano này là không đồng nhất.



Hình 3. Ảnh TEM của mẫu TNTs (A), Cu<sub>2</sub>O/TNTs với thang 50 nm (B) và thang 20 nm (C)





Hình 4. Ảnh FESEM tại vị trí chụp mẫu (A) và phổ EDX của mẫu Cu<sub>2</sub>O/TNTs (B)

Để xác định sự tồn tại của Cu<sub>2</sub>O cũng như thành phần các nguyên tố khác trong mẫu, tiến hành phân tích phổ EDX của mẫu Cu<sub>2</sub>O/TNTs tại vị trí như Hình 4A. Kết quả cho thấy mẫu có sự tồn tại của các nguyên tố Cu, Ti, O với các giá trị phần trăm nguyên tử lần lượt là 0,95 %; 19,67 %; 60,46 % (bảng nhỏ ở Hình 3B). Điều này cho thấy có sự xuất hiện hợp thức của Cu và để xác định chính xác là hợp thức nào, mẫu này tiếp tục được khảo sát bằng phổ XPS.

## Phân tích phổ XPS của Cu<sub>2</sub>O/TNTs

Hình 5A cho thấy có sự tồn tại các trạng thái oxy hóa của các thành phần với các đỉnh đặc trưng bao gồm: Cu2p, O1s và Ti2p.Phổ XPS phân giải cao của O1s (Hình 5B) cho thấy oxy hiện diện trong mẫu có một đỉnh đặc trưng tại vị trí có năng lượng liên kết là 530,8 eV. Đỉnh này

Trang 118

cho thấy sự xuất hiện chủ yếu của liên kết oxygen trong khối của TiO<sub>2</sub> [17]. Trong khi đó, phổ XPS phân giải cao của Ti2p (Hình 5C) cho thấy có hai đỉnh tại vị trí có năng lượng liên kết lần lượt là 459,4 eV và 465,1 eV. Các đỉnh này đặc trưng cho các trạng thái oxy hóa của Ti<sup>4+</sup> và Ti<sup>3+</sup> trên bề mặt của TiO<sub>2</sub>. Hơn thế nữa, độ chênh lệch năng lượng giữa hai đỉnh Ti2p<sub>1/2</sub> và Ti2p<sub>3/2</sub> là 5,7 eV được chứng minh là hợp chất TiO<sub>2</sub> [18]. Ngoài ra, phổ XPS phân giải cao của Cu2p (Hình 5D) cũng cho thấy hai đỉnh có vị trí năng lượng liên kết lần lượt là 933,1 eV và 952,8 eV ứng với hai đỉnh đặc trưng Cu2p<sub>3/2</sub> và Cu2p<sub>1/2</sub>. Các đỉnh phổ Cu2p<sub>3/2</sub> và Cu2p<sub>1/2</sub> này ứng với năng lượng liên kết trên cho thấy được sự tồn tại các trạng thái oxy hóa của Cu lần lượt là  $Cu^{1+}$  và  $Cu^0$  [19].



Hình 5. Phổ XPS của mẫu Cu<sub>2</sub>O/TNTs (A) và phổ XPS độ phân giải cao của đỉnh O1s (B), Ti2p (C), Cu2p (D) Đặc tính quang xúc tác của đồng đính lên ống nano của TiO<sub>2</sub>



Hình 6. Khả năng loại bỏ MB của Cu<sub>2</sub>O/TNTs dưới điều kiện ánh sáng mặt trời (A), phổ hấp thụ của các mẫu (B) và màu sắc của dung dịch sau khi xúc tác sau 30 phút (C)

Trang 119

Hình 6A cho thấy tốc độ loại bỏ MB của Cu<sub>2</sub>O/TNTs là vượt trội so với TNTs, điều này thể hiện ở chỗ là sau 5 phút được chiếu sáng, Cu<sub>2</sub>O/TNTs đã loại bỏ gần như hoàn toàn dung dịch MB, trong khi đó TNTs xúc tác yếu hơn và đat trang thái bão hòa sau 30 phút. Hiệu suất loại bỏ dung dịch MB sau 30 phút của Cu<sub>2</sub>O/TNTs và TNTs lần lượt là 89,7 % và 72,5 %. Ngoài ra, Hình 6B cho thấy phổ hấp thụ của dung dịch MB khi có chất xúc tác Cu<sub>2</sub>O/TNTs và TNTs sau 30 phút chiếu ánh sáng mặt trời. Khi có chất xúc tác TNTs và Cu<sub>2</sub>O/TNTs đô hấp thu của MB giảm mạnh. Đặc biệt sự có mặt của Cu<sub>2</sub>O/TNTs đã làm đỉnh hấp thụ của MB tại 664 nm biến mất hoàn toàn sau 30 phút chiếu ánh sáng mặt trời. Hơn thế nữa, Hình 6C cho thấy màu sắc của dung dịch MB khi có chất xúc tác Cu<sub>2</sub>O/TNTs đã gần như trong suốt, trong khi mẫu với chất xúc tác TNTs thì dung dịch vẫn còn vấn đục.

# Cơ chế quang xúc tác

Cơ chế quá trình quang xúc tác của  $Cu_2O/TNTs$  là khả năng làm phân hủy các chất hữu cơ do cặp điện tử (e<sup>-</sup>) và lỗ trống (h<sup>+</sup>) sinh ra sau khi hấp thụ ánh sáng chiếu tới. Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời, điện tử sinh quang từ vùng dẫn của  $Cu_2O$  nhanh chóng di chuyển sang vùng dẫn của TiO<sub>2</sub> và ngược lại, lỗ trống sinh quang từ vùng hóa trị của TiO<sub>2</sub> di chuyển sang vùng hóa trị của Cu<sub>2</sub>O. Điện tử và lỗ trống khuếch tán ra bề mặt và phản ứng với H<sub>2</sub>O và O<sub>2</sub> hấp thụ trên bề mặt màng và tạo ra các gốc tự do hydroxyl (•OH) và superoxide (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) có khả năng oxy hóa khử các chất hữu cơ.

Bên cạnh đó, vì vùng dẫn của Cu<sub>2</sub>O nhỏ hơn vùng dẫn của TNTs khoảng 1,0 eV nên sự ghép cặp Cu<sub>2</sub>O và TNTs tạo cấu trúc tiếp giáp dị thể có vai trò quan trọng trong việc phân tách và dẫn truyền điện tích. Nhờ đó, giúp hạn chế sự tái hợp điện tử - lỗ trống góp phần tang cường hoạt tính quang xúc tác [20].



di chuyển điện tích của Cu<sub>2</sub>O và TNTs sau khi được kích thích bởi ánh sáng mặt trời

# KẾT LUẬN

Vật liêu Cu<sub>2</sub>O/TNTs với các hạt nano Cu<sub>2</sub>O được gắn lên bề mặt TNTs được tổng hợp thành công bằng phương pháp khử quang. Các phép đo TEM và XPS đã chứng minh được các hạt nano hình thành là Cu<sub>2</sub>O với kích thước khoảng 5-10 nm đã đính lên bề mặt TNTs. Các hạt nano Cu<sub>2</sub>O đã đính lên bề mặt TNTs làm tăng khả năng quang xúc tác của TNTs dưới điều kiện ánh sáng mặt trời. Cu<sub>2</sub>O/TNTs có khả năng loại bỏ MB 89,7 % khi được chiếu dưới ánh sáng mặt trời và cải thiện khả năng quang xúc tác hơn nhiều so với TNTs. Từ kết quả trên, giải thích được những ưu điểm vượt trội của vật liệu cấu trúc một chiều dạng ống so với vật liệu khối cũng như việc pha tạp kim loại Cu2O trên nền TNTs làm khả năng quang xúc tác trở nên vượt trội.

# Synthesis and evaluation of the methylene blue removal ability of $Cu_2O$ nanoparticles/TiO<sub>2</sub> nanotubes heterostructure

- Pham Van Viet
- Nguyen Chanh Trung
- Le Van Hieu University of Science, VNU-HCM
- Cao Minh Thi Ho Chi Minh University of Technology (HUTECH)

# ABSTRACT

Cu<sub>2</sub>O nanoparticles loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes (Cu<sub>2</sub>O/TNTs) were synthesized by photoreduction method for the enhancement of photocatalyst activity of TNTs under sunlight condition. Characteristic properties of these materials were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Transmission electron microscopy (TEM) images and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). XPS spectra confirmed the existence of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles in the sample. The photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O/TNTs was evaluated by the survey of the removal of methylene blue (MB) solution under direct sunlight condition. The discoloration of MB solution by Cu<sub>2</sub>O/TNTs was faster and better than by TNTs after 30 minute – irradiation. The MB removal efficiency of Cu<sub>2</sub>O/TNTs was up to 89.7 % with the above condition. The results of this study demonstrated that this material for the treatment of the toxic organic substances in the polluted water poses extremely potentials.

Keyword: TiO<sub>2</sub> nanotubes, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanotubes, photocatalysis, sunlight

# TÀI LIỆU THAM KHẢO

- M. Falkenmark, C. Widstrand, Population and water resources: a delicate balance, *Population Bulletin*, 47, 3, 1–36 (1992).
- [2]. T. Matsuo, T. Nishi, Activated carbon filter treatment of laundry waste water in nuclear power plants and filter recovery by heating in vacuum, *Carbon*, 38, 3, 709–714 (2000).
- [3]. M.A. Hararah, K.A. Ibrahim, A.H. Al-Muhtaseb, R.I. Yousef, Adnan Abu-Surrah, Ala'a Qatatsheh, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto polymeric adsorbents, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 4, 1908–1913 (2010).
- [4]. M.M. Hamed, S.M. Yakout, H.S. Hassan, Solid phase extraction of nitrate and nitrite

anions using naturally and available sorbent, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 295, 1, 697–708 (2012).

- [5]. S.A. Amin, M. Pazouki, A. Hosseinnia, Synthesis of TiO<sub>2</sub>–Ag nanocomposite with sol–gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*, *Powder Technology*, 196, 1, 697–708 (2009).
- [6]. G.F. Cao, Y. Sun, J.G. Chen, L.P. Song, J.Q. Jiang, Z.T. Liu, Z.W. Liu, Structure modified by silver-loaded montmorillonite with antibacterial properties, *Applied Clay Science*, 93-94, 3, 102–106 (2014).
- [7]. G. Guo, B. Yu, P. Yu, X. Chen, Synthesis and photocatalytic applications of Ag/TiO<sub>2</sub>nanotubes, *Talanta*, 79, 3, 570–5 (2009).

- [8]. B. Zhu, Q. Guo, S. Wang, X. Zheng, S. Zhang, S. Wu, W. Huang, Synthesis of metal-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes and their catalytic performance for low-temperature co oxidation, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 88, 2, 301–308 (2006).
- [9]. L.R. Hou, C.Z. Yuan, Y. Peng, Synthesis and photocatalytic property of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites, *Journal of Hazardous Materials*, 139, 2, 310–315 (2007).
- [10]. N. Wang, X. Li, Y. Wang, Y. Hou, X. Zou, G. Chen, Synthesis of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanotube composite film by a two-step route, *Materials Letters*, 62, 21-22, 3691– 3693 (2008).
- [11]. T. Hong, F. Tao, J. Lin, W. Ding, M. Lan, , One-pot synthesis of hierarchical Cu<sub>2</sub>O/Cu hollow microspheres with enhanced visiblelight photocatalytic activity, *Journal of Solid State Chemistry*, 174–182 (2015).
- [12]. H. Yin, X. Wang, L. Wang, Q. Nie, Y. Zhang, W. Wu, Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterostructured hollow sphere with enhanced visible light photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, 72, 176–183 (2015).
- [13]. Y. YU, L. Zhang, J. Wang, Z. Yang, M. Long, N. Hu, Y. Zhang, Preparation of hollow porous Cu<sub>2</sub>O microspheres and photocatalytic activity under visible light irradiation, *Nanoscale Research Letters*, 7, 1, 347 (2012).
- [14]. Y. Bessekhouad, D. Robert, J.V. Weber, Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

heterojunctions, *Catalysis Today*, 101, 3–4, 315–321 (2005).

- [15]. P.V. Viet, B.T. Phan., C.M. Thi, L.V. Hieu, Controlled formation of silver nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanotubes by photoreduction method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16, 1–7 (2016).
- [16]. P.V. Viet, B.T.Phan., L.V. Hieu, C.M. Thi, The effect of acid treatment and reactive temperature on the formation of tio<sub>2</sub> nanotubes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 7, 5202–5206 (2015).
- [17]. O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Copper based TiO<sub>2</sub> honeycomb monoliths for CO<sub>2</sub> photoreduction, *Catalysis Science & Technology*, 4, 6, 1631–1637 (2014).
- [18]. J. Navas, A. Sánchez-Coronilla, T. Aguilar, N.C. Hernández, D.M. de los Santos, J. Sánchez-Márquez, D. Zorrilla, C. Fernández-Lorenzo, R. Alcántara, J. Martín-Calleja, Experimental and theoretical study of the electronic properties of Cu-doped anatase TiO<sub>2</sub>, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8, 3835–3845 (2014).
- [19]. J. Haber, T. Machej, L. Ungier, J. Ziółkowski, ESCA studies of copper oxides and copper molybdates, *Journal of Solid State Chemistry*, 25, 3, 207–218 (1978).
- [20]. Y. Liu, Jinhua Li, H. Chen, D. Li, B. Zhou, W. Cai, Enhanced photoelectrochemical properties of cu<sub>2</sub>o-loaded short TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode prepared by sonoelectrochemical deposition, *Nano-Micro Letters*, 2, 4, 277–284 (2010).