

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG KHỬ CO₂ CỦA Cu₂O/ZnO

Đến tòa soạn 17-01-2024

Tạ Ngọc Bách¹, Lê Thị Hồng Phong¹, Vũ Hồng Kỳ¹, Đỗ Hùng Mạnh¹, Ngô Thị Hồng Lê^{1*}, Vũ Đình Lâm², Phùng Thị Thu³, Trịnh Xuân Anh⁴

1. Viện Khoa học vật liệu, VAST, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

2. Học viện Khoa học và Công nghệ, VAST, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

3. Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà nội, VAST, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

4. Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt Việt, Hà Nội, Việt Nam

*Email: hongle@ims.vast.ac.vn

SUMMARY

STUDY ON THE FABRICATION AND PHOTOREDUCTION PROPERTIES OF CO₂ BY Cu₂O/ZnO NANOWIRE MATERIAL SYSTEM

In this work, we successfully synthesized Cu₂O/ZnO nanowire material systems, adjusting the molar ratios between Cu₂O and ZnO using hydrothermal and wet chemical methods. Notably, the Cu₂O nanoclusters displayed a square shape with a size of about 100-200 nm, adhered to ZnO nanowires. The Cu₂O/ZnO composite system, as a photocatalyst, converts CO₂ into CH₄ gas in an aqueous environment. The highest conversion efficiency, at 28.44 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, was achieved by the Cu₂O/ZnO sample with the highest Cu₂O concentration, surpassing pure ZnO (4.66 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) by a factor of six. The enhanced catalytic activity is attributed to the expansion of the absorption range into the visible light region and the synergic interaction between ZnO and Cu₂O at the interface. Moreover, the surface morphology plays a crucial role in enhancing the CO₂ photoreduction activity of the Cu₂O/ZnO system.

Keywords: ZnO, nanowire, Cu₂O, photoreduction of CO₂

1. MỞ ĐẦU

Sự gia tăng lượng khí thải carbon dioxide (CO₂) do các hoạt động kinh tế gây ra là một trong những thách thức lớn trên toàn thế giới. Đã có nhiều giải pháp tích cực được đưa ra, trong số đó, khử CO₂ thành nhiên liệu có chứa carbon, chẳng hạn như carbon monoxide (CO) hoặc methane (CH₄), bằng năng lượng mặt trời tái tạo là một trong những công nghệ thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu [1].

Công nghệ quang khử CO₂ sử dụng các chất xúc

tác quang trong phản ứng quang xúc tác. Trong số các chất xúc tác quang, oxide bán dẫn kẽm (ZnO) là một trong những ứng viên được nghiên cứu phổ biến do có hoạt tính xúc tác quang tương đối cao, dễ dàng chế tạo, không độc hại và chi phí sản xuất thấp [3-5]. Tuy nhiên, điểm hạn chế lớn nhất của vật liệu này là tốc độ tái kết hợp điện tử-lỗ trống quang sinh xảy ra nhanh. Vì vậy, ái lực giữa bề mặt CO₂ và ZnO thấp và độ hấp thụ ánh sáng không đủ dẫn đến hiệu suất quang khử CO₂ của ZnO tính khiết không đáp ứng được yêu cầu thực tế [3]. Để vượt qua những trở ngại này, các cấu trúc nano một

chiều (1D), chẳng hạn như ống nano (NT), thanh nano (NR) và dây nano (NW) có triển vọng lớn làm chất quang xúc tác do tính dị hướng vốn có của chúng và sự vận chuyển điện tử hiệu quả khi ở kích thước một chiều [4,5].

Ngoài biến đổi cấu trúc hay biến tính bề mặt, ZnO còn có thể được kết hợp với các oxit khác, trong đó có Cu_2O , để tăng cường hoạt tính quang xúc tác. Cu_2O là vật liệu có khả năng hấp thụ tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Nhiều công bố đã chứng tỏ rằng các cấu trúc p-n kết hợp từ hai oxit này rất thuận lợi cho việc tách điện tích, từ đó cải thiện hoạt tính quang xúc tác để khử CO_2 [2,4,6,7].

Dựa trên các luận điểm trên, chúng tôi đã tiến hành gắn Cu_2O trên bề mặt dây nano ZnO bằng phương pháp hoá đơn giản. Cu_2O được tạo ra có dạng hình khối lập phương với kích thước khoảng 100-200 nm, được bám trên bề mặt ZnO. Quy trình tối ưu đã được nghiên cứu để tạo ra vật liệu tổ hợp có tỷ lệ khối lượng $\text{Cu}_2\text{O}:\text{ZnO}$ khác nhau. Sự có mặt của Cu_2O đã góp phần làm tăng cường khả năng quang khử CO_2 lên gấp hơn 6 lần so với ZnO đối với mẫu ZnO/ Cu_2O tốt nhất. Kết quả này là do sự tác động tương hỗ giữa ZnO và Cu_2O , với vai trò tăng cường việc tách điện tử-lỗ trống quang sinh.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo hệ vật liệu nano dây ZnO/ Cu_2O

Các hoá chất gồm $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaOH, Na_2CO_3 , acid ascorbic, Ethanol của hãng Sigma-Aldrich.

Tổng hợp dây nano ZnO: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và Na_2CO_3 với tỷ lệ mol 1:100 được pha trong 40 mL nước khử ion và khuấy đều. Dung dịch thu được được thủy nhiệt ở 120 °C trong 3 giờ. Kết thúc quá trình thủy nhiệt, bột màu trắng tạo thành được rửa lại nhiều lần bằng nước khử ion và sau đó tiến hành sấy khô ở 70 °C.

Tổng hợp vật liệu nano dây ZnO/ Cu_2O : ba hệ mẫu ZnO/ Cu_2O với tỷ lệ mol khác nhau lần lượt là $\text{Cu}_2\text{O}:\text{ZnO} = 0,5:3$; $0,75:3$ và $1:3$ và được ký hiệu tương ứng là ZC1, ZC2 và ZC3. Phân tán bột ZnO trong 20 mL dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ với tỷ lệ mol như trên. Tiếp đến, nhỏ từ từ 20 mL dung dịch NaOH (tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}:\text{NaOH}=1:2$) vào và khuấy trong 15

phút ở nhiệt độ 80°C. Khi chất kết tủa chuyển sang màu xanh đen thì nhỏ từ từ 10 mL acid ascorbic (tỷ lệ mol Cu^{2+} : acid ascorbic = 2:1) và tiếp tục khuấy trong 10 phút. Chất kết tủa được lọc và rửa lại nhiều lần bằng nước cất và ethanol.

2.2. Thực hiện phản ứng quang khử CO_2

Thí nghiệm quang khử xúc tác được thực hiện trong bình thủy tinh có dung tích 100mL: 0,08 gam bột mẫu ZnO hoặc ZnO/ Cu_2O và 30 mL nước khử ion được đưa vào bình phản ứng. Khí CO_2 được đưa qua bình phản ứng khoảng 1 giờ trước khi chiếu sáng. Nguồn sáng là đèn thủy ngân có công suất 250W có quang phổ gần giống với ánh sáng mặt trời. Phản ứng quang xúc tác khử CO_2 được tiến hành trong 5 giờ, tại nhiệt độ phòng. Kết thúc phản ứng, mẫu khí được rút ra bằng ống xilanh và được phân tích trên máy sắc kí khí.

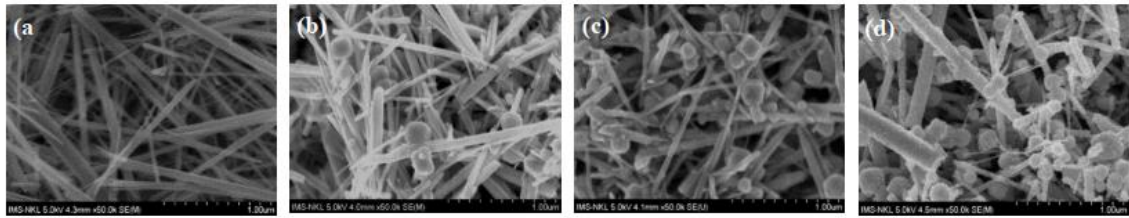
2.3. Các phép đo đặc trưng

Cấu trúc tinh thể, hình thái học bề mặt được xác định bằng thiết bị đo tia X là Bruker D8 với phát xạ Cu-K α ($k = 1,5406 \text{ \AA}$) và thiết bị kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM). Phổ huỳnh quang của các mẫu được đo bằng máy quang phổ huỳnh quang phân giải cao (iHR550) với laser Photonic Teem (bước sóng kích thích 355 nm). Phổ hấp thụ UV-vis được xác định bằng thiết bị đo quang phổ UV-vis-NIR Carry 5000 (Varian, Palo Alto, CA, USA). Mẫu khí được rút ra từ phần thực nghiệm quang khử CO_2 và được phân tích trên máy sắc kí khí (GC 2010 Shimadzu).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

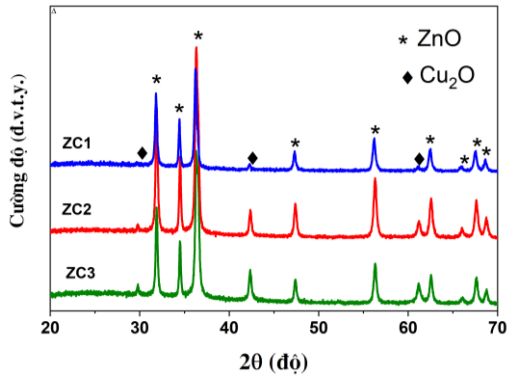
3.1. Các đặc tính của hệ vật liệu

Hình 1 là ảnh FESEM của mẫu ZnO và $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. ZnO được chế tạo chủ yếu có dạng dây, với đường kính dây dao động trong khoảng 40-100 nm. Bề mặt dây được chế tạo khá nhẵn. Cu_2O được gắn trên bề mặt dây nano ZnO trong cả 3 mẫu ZC1, ZC2 và ZC3. Cụm nano Cu_2O có dạng gần như khối lập phương với kích thước khoảng 100-200 nm. Bên cạnh đó, bề mặt dây ZnO cũng trở nên gồ ghề hơn. Mật độ hạt Cu_2O giảm dần khi đồng thời độ nhẵn trên bề mặt dây ZnO tăng dần và tỉ lệ mol giảm dần.



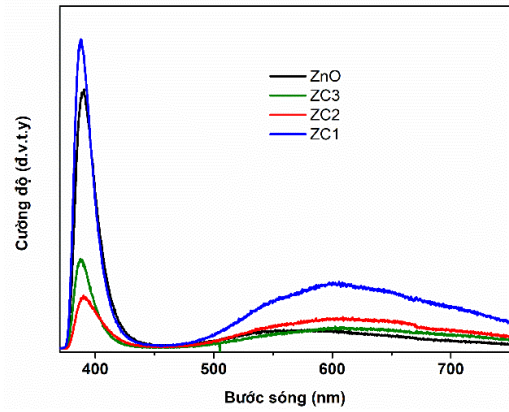
Hình 1. Ảnh FESEM của ZnO (a) và Cu₂O/ZnO ZC1 (b), ZC2 (c) và ZC3 (d)

3.2. Tính chất quang của ZnO và Cu₂O/ZnO

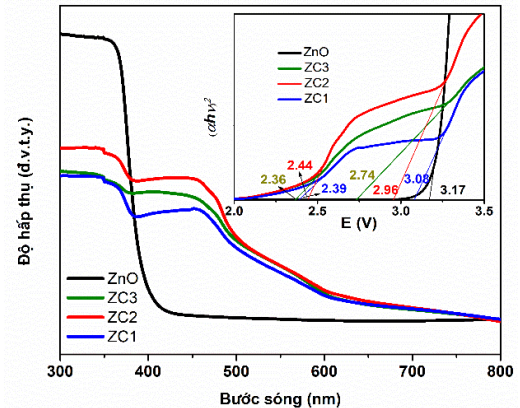


Hình 2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Cu₂O/ZnO: ZC1, ZC2 và ZC3

Khi có Cu₂O, mẫu ZC1, ZC2 và ZC3 đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnO, xem hình 2. Bên cạnh đó, các đỉnh đặc trưng của Cu₂O xuất hiện ở $2\theta = 29,7^\circ$; $42,5^\circ$ và $61,6^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng là (110), (111) và (220). Đáng chú ý, cường độ vạch nhiễu xạ của Cu₂O giảm dần. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của ZnO và Cu₂O/ZnO được trình bày trong hình 2. Các đỉnh đặc trưng cho ZnO định vị ở vị trí $2\theta = 31,9^\circ$; $34,5^\circ$; $36,4^\circ$; $47,66^\circ$; $56,69^\circ$; $63,1^\circ$ và 3 đỉnh khác nằm trong khoảng từ 65° - 70° tương ứng với các mặt phẳng mạng là (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201). Các đỉnh này cho thấy mẫu thu được là đơn pha và có cấu trúc wurtzite lục giác, phù hợp với thẻ chuẩn (PDF 00-036-1451). Ngoài các đỉnh đặc trưng của ZnO ta không quan sát thấy bất kỳ đỉnh nào khác, chứng tỏ mẫu ZnO được chế tạo không chứa tạp chất. khi thay đổi tỉ lệ mol Cu₂O:ZnO từ 1:3 về 0,5:3. Điều này là phù hợp với thực nghiệm khi ta giữ nguyên khối lượng ZnO và giảm lượng tiền chất đưa vào phản ứng tạo Cu₂O. Kết quả này phù hợp với kết quả FESEM. Như vậy, có thể khẳng định rằng mẫu tổ hợp Cu₂O/ZnO đã được chế tạo thành công.



(a)



(b)

Hình 3. (a) Phổ huỳnh quang của ZnO và các mẫu ZC1, ZC2 và ZC3, (b) Phổ hấp thụ và đồ thị Tauc để tính độ rộng vùng cấm (hình nhỏ bên trong) của ZnO và các mẫu Cu₂O/ZnO.

Hình 3 (a) là phổ huỳnh quang (PL) ở nhiệt độ phòng của ZnO, ZC1, ZC2 và ZC3. Phổ huỳnh quang của ZnO có hai vùng phát xạ. Phát xạ gần vùng cấm (380-390 nm) được cho là do tái hợp exciton tự do (điện tử-lỗ trống) và phát xạ sâu (450-800 nm) bắt nguồn từ các mức khuyết tật [7].

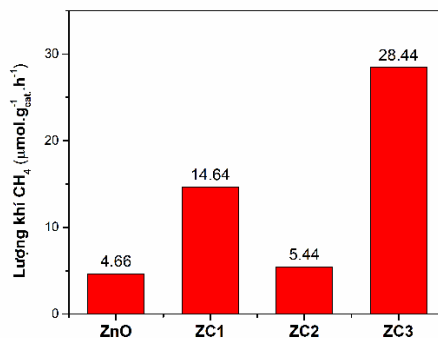
Cường độ PL của ZC1 ở vùng tử ngoại tăng 1,2 lần và ở vùng khả kiến tăng 4 lần so với mẫu ZnO tinh khiết. Trong khi đó, cường độ PL của ZC2, ZC3 ở vùng tử ngoại giảm 5 và 2,8 lần, ở vùng khả kiến tăng 1,7 (ZC2) lần và gần như không thay đổi (ZC3) so với mẫu ZnO. Sự tăng cường hoặc dập tắt của phát xạ PL phụ thuộc nhiều vào cấu trúc vùng năng lượng của chất bán dẫn ZnO và Cu₂O, cũng như các trạng thái năng lượng phát xạ và hướng truyền năng lượng hoặc điện tử giữa hai chất bán dẫn khác nhau [7]. Sự tăng cường phát xạ PL ở vùng tử ngoại và khả kiến của mẫu ZC1 có thể bắt nguồn từ sự kết cặp giữa các exciton và điện tử-lỗ trống ở các tâm tạp trong Cu₂O và ZnO. Do đó, có thể dự đoán rằng khả năng quang xúc tác của ZC1 thấp hơn so với ZnO [7]. Sự dập tắt phát xạ PL ở vùng tử ngoại và tăng cường phát xạ PL ở vùng khả kiến trong mẫu ZC2 có thể làm hoạt tính quang xúc tác của mẫu này thay đổi không đáng kể so với ZnO. Sự dập tắt phát xạ PL ở vùng tử ngoại và phát xạ PL gần như không thay đổi ở vùng khả kiến của mẫu ZC3 có thể do sự phù hợp giữa năng lượng phát xạ của Cu₂O và ZnO, các điện tử dễ dàng bị kích thích lên vùng dẫn làm giảm tái hợp giữa điện tử và lỗ trống. Do đó, có thể dự đoán rằng hoạt tính quang xúc tác có thể được tăng cường so với mẫu ZnO. Các thảo luận về tính xúc tác quang khử CO₂ sẽ được tiếp tục thảo luận ở phần tiếp theo.

Phổ hấp thụ và độ rộng vùng cấm của ZnO và các mẫu Cu₂O/ZnO được biểu diễn trên hình 3 (b). Quan sát hình 3 (b) cho thấy ZnO hấp thụ chủ yếu trong vùng tử ngoại và bờ hấp thụ nằm ở bước sóng xấp xỉ 400 nm. Ngoài đỉnh hấp thụ ở vùng tử ngoại, ta cũng quan sát thấy một đỉnh hấp thụ rộng trong vùng bước sóng nhìn thấy trong các mẫu Cu₂O/ZnO. Kết quả này là do Cu₂O hấp thụ chủ yếu trong vùng ánh sáng nhìn thấy [6,7]. Đỉnh hấp thụ của ZC2 cao nhất so với ZC1 và ZC3 trong cả vùng tử ngoại và ánh sáng nhìn thấy. Độ rộng vùng cấm của ZnO và Cu₂O/ZnO được chỉ ra trong hình 4 (hình nhỏ bên trong). Độ rộng vùng cấm của ZnO xấp xỉ 3,17 eV, độ rộng này giảm khi gắn Cu₂O trên bề mặt ZnO, nằm trong khoảng từ 2,96 – 3,0 eV. Các mẫu ZC1, ZC2, ZC3 xuất hiện thêm bờ vùng hấp thụ với mức năng lượng 2,39 eV, 2,44 eV và 2,36 eV. Vùng hấp thụ và đỉnh hấp thụ dịch chuyển về phía sóng dài khi pha thêm Cu₂O. Mẫu ZC3 có tỉ lệ Cu₂O:ZnO là 1:3 chứa lượng Cu₂O cao

nhất có bờ hấp thụ dịch chuyển về phía bước sóng dài lớn nhất được mong đợi có khả năng quang khử CO₂ tốt nhất.

3.3. Đánh giá hoạt tính quang khử CO₂ của ZnO và Cu₂O/ZnO

Kết quả quang khử CO₂ được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Biểu đồ hàm lượng khí metan thu được sau quá trình quang khử CO₂

Kết quả này cho thấy hệ mẫu ZnO và hệ mẫu tổ hợp ZnO/Cu₂O quang khử CO₂ cho ra được sản phẩm khí duy nhất là CH₄. Mẫu ZC3 cho nồng độ khí CH₄ là lớn nhất trong các hệ mẫu, là 28,44 μmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ tăng hơn 6 lần so với mẫu ZnO. ZC2 cho nồng độ khí CH₄ là nhỏ nhất trong các hệ mẫu tổ hợp, là 5,44 μmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹. Cơ chế quang khử CO₂ được có thể được giải thích như sau [2]: (i) vật liệu Cu₂O/ZnO hấp thụ ánh sáng ở cả vùng UV và khả kiến tương ứng với ZnO (E_g = 3,17 eV) và Cu₂O (E_g = 2,74 eV, đối với mẫu ZC3). Trong cấu trúc này, các điện tử được chuyển từ vùng dẫn của Cu₂O sang vùng dẫn của ZnO, điều này dẫn đến việc tách một cách hiệu quả các điện tử bị kích thích ở vùng dẫn của ZnO với các lỗ trống ở vùng hoá trị của Cu₂O. Các điện tử bị kích thích đến bề mặt hấp phụ CO₂ và các lỗ trống chuyển đến các phân tử nước; (ii) ZnO có hằng số điện môi thấp và độ linh động điện tử cao nên tốc độ tái kết hợp điện tử - lỗ trống thấp hơn so với các chất bán dẫn khác [8]. Năng lượng bờ vùng hoá trị của ZnO (2,8eV vs NHE) thấp hơn nhiều so với thế oxy hoá của nước (0,82V vs NHE) [2]. Trong khi đó, Cu₂O cũng ưu việt hơn so với CuO do Cu₂O có năng lượng bờ vùng dẫn cao hơn [9]. Do đó, sự kết hợp giữa ZnO và Cu₂O tạo ra sơ đồ vùng năng lượng lý tưởng cho quang khử CO₂. Sự hình thành này tạo điều kiện dễ dàng để chuyển điện tử và lỗ trống đến chất phản

ứng. Khi $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ được đưa vào trong nước, quá trình chuyển điện tử xảy ra tại bề mặt tiếp xúc giữa chất bán dẫn và dung dịch do cân bằng mật độ điện tích giữa hai pha. Dẫn đến việc hình thành một trường điện từ trên bề mặt chất bán dẫn. Các điện tử quang sinh di chuyển đến bề mặt ZnO và thực hiện quá trình khử CO_2 . Lỗ trống di chuyển đến bề mặt Cu_2O và oxi hoá nước. Ngoài ra, có thể thấy bề mặt của ZnO trong mẫu ZC3 xấp xỉ hơn so với hai mẫu còn lại, vì vậy mà các phân tử CO_2 cũng được dự đoán là bị hấp phụ nhiều hơn, dẫn đến hoạt tính quang khử cao hơn so với các mẫu tổ hợp khác.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công hệ vật liệu dây nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với phương pháp hoá ướt. Cụm nano Cu_2O có kích thước khoảng 100-200 nm được gắn trên bề mặt của dây nano ZnO có đường kính từ 40 – 100 nm. Kết quả quang khử CO_2 cho thấy sự có mặt của Cu_2O làm tăng cường khả năng quang khử. Kết quả này là do sự mở rộng vùng hấp thụ sang vùng ánh sáng nhìn thấy và tác động của hoạt động tương hỗ ở lớp tiếp xúc giữa ZnO và Cu_2O . Do đó, việc chuyển điện tích trong $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ diễn ra nhanh hơn, dẫn đến quá trình tái kết hợp điện tử-lỗ trống quang sinh suy giảm. Tuy nhiên, hàm lượng Cu_2O ảnh hưởng đến hiệu quả quang khử CO_2 của hệ vật liệu dây nano $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$, theo thứ tự $\text{ZC3} > \text{ZC1} > \text{ZC2}$, hàm lượng Cu_2O cao nhất cho hiệu quả quang khử cao nhất ($28,44 \mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cat}}.\text{h}^{-1}$), gấp 6 lần so với dây nano ZnO tinh khiết ($4,66 \mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cat}}.\text{h}^{-1}$). Kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu dây nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ trong quang khử CO_2 thành nhiên liệu hữu ích.

Lời cảm ơn (Acknowledgement): Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài Nghị định thư mã số NĐT.70.e-ASIA/19 (Bộ Khoa học và Công nghệ).

Cam kết: Tôi xin cam đoan đây là công trình của chúng tôi và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] X. Chang, T. Wang, J. Gong, (2016). CO_2 photo-reduction: insights into CO_2 activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2177-2196.
- [2] Yue Sun, Wei Zhang, Qun Li, Huijie Liu, Xiaolei Wang, (2017). Colloidal zinc oxide-copper(I) oxide nanocatalysts for selective aqueous photocatalytic carbon dioxide conversion into methane *Nat. Commun.*, **8**, 1156.
- [3] L.-Y. Lin, S. Kavadiya, B.B. Karakocak, Y. Nie, R. Raliya, S.T. Wang, M.Y. Berezin, P. Biswas, (2022). Insight into ZnO/carbon hybrid materials for photocatalytic reduction of CO_2 : An in-depth review. *Journal of CO_2 Utilization*, **65**, 102205.
- [4] M. Ge, C. Cao, J. Huang, S. Li, Z. Chen, K.-Q. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y. Lai, (2020). Boosting the activity and stability of $\text{Ag-Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ nanorods for photocatalytic CO_2 reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **268**, 118380
- [5] J.-Y. Li, L. Yuan, S.-H. Li, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, (2019). One-dimensional copper-based heterostructures toward photo-driven reduction of CO_2 to sustainable fuels and feedstocks. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 8676-8689.
- [6] C. Azenha, C. Mateos-Pedrero, T. Lagarteira, A. M. Mendes, (2023). Tuning the selectivity of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ catalyst for CO_2 electrochemical reduction. *Journal of CO_2 Utilization*, **68**, 102368.
- [7] Phùng Thị Thu, Vũ Duy Thịnh, Vũ Đình Lâm, Tạ Ngọc Bách, Ngô Thị Hồng Lê và các tác giả, (2022). Decorating of Ag and CuO on ZnO nanowires by plasma electrolyte oxidation method for enhanced photocatalytic efficiency. *Catalysts*, **12**, 801.
- [8] L. Liu, Y. Li, (2014). Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO_2 with H_2O on TiO_2 -Based Photocatalysts: A Review. *Aerosol Air Qual. Res.*, **14**, 453-469.
- [9] Y.-G. Zhang, L.-L. Ma, J.-L. Li, Y. Yu, (2007). Defect engineering of metal-oxide interface for proximity of photooxidation and photoreduction. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6264-6269.