

• 研究论文 •

热处理温度对铬掺杂二氧化钛表面结构和性质的影响

高碧芬^{a,b} 马颖^a 曹亚安^c 姚建年^{*,a}

(^a中国科学院化学研究所 光化学重点实验室 北京 100080)

(^b中国科学院研究生院 北京 100039)

(^c南开大学物理学院 天津 300071)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了铬掺杂二氧化钛(Cr-TiO₂), 并对经过不同温度烧结的 Cr-TiO₂ 的结构、吸收光谱及样品中铬的氧化态等进行了表征. 实验结果表明, 在不高于 723 K 的温度烧结后, 铬以 Cr³⁺ 的氧化物和 Cr⁶⁺ 的铬酸盐或重铬酸盐的形式存在于 TiO₂ 表面. 随着热处理温度的提高, Cr⁶⁺ 的含量逐渐增多. Cr-TiO₂ 在可见区 400~550 nm 的吸收带是由 Cr³⁺ 的 ⁴A₂→⁴T₁ 跃迁和 O→Cr⁶⁺ 的 1t₁→2e 电荷转移等引起的, 620~800 nm 的吸收则是 Cr³⁺ 的 ⁴A₂→⁴T₂ 跃迁的结果. 前者随着烧结温度的升高而增强, 后者则随着温度升高而下降.

关键词 半导体; 掺杂; 二氧化钛; 铬; 可见光吸收

Effect of Annealing Temperature on the Surface Structure and Properties of Chromium Doped Titania

GAO, Bi-Fen^{a,b} MA, Ying^a CAO, Ya-An^c YAO, Jian-Nian^{*,a}

(^a Key Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(^b Graduated School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(^c College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Chromium doped titanium dioxide Cr-TiO₂ was prepared by the sol-gel method. The effects of annealing temperature on the crystal structure, oxidation states of chromium, and UV-vis absorption properties of Cr-TiO₂ were investigated in details. Experiment results showed that chromium mainly existed on TiO₂ surface as Cr₂O₃ and chromate or dichromate of Cr⁶⁺ in Cr-TiO₂ annealed at temperature no higher than 723 K. The content of Cr⁶⁺ was increased with the increase of temperature. The visible light absorption of Cr-TiO₂ within 400~550 nm should be attributed to the ⁴A₂→⁴T₁ transition of Cr³⁺ and the O→Cr⁶⁺ charge transfer (1t₁→2e). The absorption within 620~800 nm was due to the ⁴A₂→⁴T₂ transition of Cr³⁺. The former was strengthened with the increase of annealing temperature, whereas the latter was weakened.

Keywords semiconductor; doping; titanium dioxide; chromium; visible light absorption

铬掺杂金属氧化物是一类性能优良的催化剂, 广泛用于有机物氢化、氧化、聚合、异构化、芳构化等反应^[1~8]. 铬掺杂二氧化钛(Cr-TiO₂)是其中研究得较多的一种光催化剂, 因为铬离子掺杂能够将二氧化钛的光响应范围扩展到可见光区域, 弥补了纯二氧化钛只能吸收

紫外光的缺点^[9,10]. 关于Cr-TiO₂催化剂的制备和光催化性能已有多篇文章报道, 包括可见光分解水、N₂和CO₂还原以及有机物氧化等^[11~13], 在这些光催化反应中, Cr-TiO₂的结构、表面性质以及样品中铬的氧化态、配位环境等是决定催化性能的重要因素^[11~15]. 通常采用

* E-mail: jnyao@iccas.ac.cn

Received November 1, 2005; revised December 15, 2005; accepted March 2, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 50221201, 90301010, 50502033)和中国科学院资助项目.

溶胶-凝胶等湿化学方法来制备 Cr-TiO_2 ^[9,13]需要经过高温处理过程,了解加热过程中Cr的存在状态,表面结构等随温度的变化对于高活性催化剂的制备显然是十分重要的,但目前有关这方面的报道却很少.因此在本文中,我们采用溶胶-凝胶法制备了铬掺杂二氧化钛,对催化剂的结构、紫外-可见吸收光谱以及铬离子的价态等随着烧结温度的变化进行了详细研究.

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸异丙酯(Acros 试剂, 98%), 乙酸铬(分析纯), 无水乙醇(分析纯), 异丙醇(分析纯), 盐酸(分析纯).

1.2 样品制备

将 5.5 mL 钛酸异丙酯溶于 10 mL 异丙醇中,在剧烈搅拌下缓慢加入到含有 2.5 mL 浓盐酸、1.7 mL 去离子水和 0.103 g 乙酸铬(摩尔比 $\text{Cr/Ti}=0.025$)的 40 mL 无水乙醇溶液中,继续搅拌 10 h 后,在室温下挥发溶剂,得到二氧化钛凝胶,将凝胶在 373 K 干燥 4 h,研磨,并分别在不同温度下烧结 0.5 h 得到粉末样品.

纯 TiO_2 的制备与 Cr-TiO_2 相同,只是无水乙醇溶液中没有加入乙酸铬.

1.3 样品表征

X 射线粉末衍射谱图由 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪测定(Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 线),晶体平均粒径根据德拜-谢乐公式计算得到.漫反射紫外-可见吸收光谱在 Shimadzu UV-3100 型紫外-可见光谱仪上进行,硫酸钡作为参比.X 射线光电子能谱在 SECA Lab 220i-XL 光谱仪上进行(Al , $\text{K}\alpha$ 线),所有的谱图都根据 C1s (284.6 eV) 进行校正.粉末红外光谱在 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪上进行,分辨率为 4 cm^{-1} ,采用 KBr 压片.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 是 Cr-TiO_2 粉末在不同温度烧结后的 XRD 谱图.与标准谱图[JCPDS 卡片: No.21-1272]对照可知,所有的衍射峰都可归属为锐钛矿相 TiO_2 ,没有发现任何氧化铬的衍射峰.从图 1 可以看到, Cr-TiO_2 在 373 K 烧结后,其 XRD 谱图只含有 2θ 在 25.3° 和 48.0° 的两个强度不高、峰形宽化的衍射峰,说明样品主要以无定形态存在.随着烧结温度的升高,锐钛矿相 TiO_2 的其它衍射峰逐渐出现,而且衍射峰变窄,衍射峰的强度增强.经过 723 K 烧结后,所有的衍射峰变得很尖锐,说明 Cr-

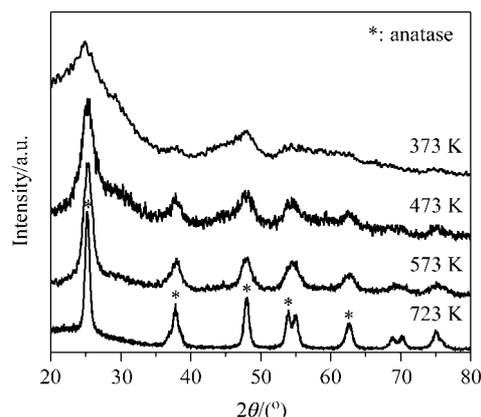


图 1 Cr-TiO_2 在不同温度烧结后的 XRD 图

Figure 1 X-ray diffraction patterns of Cr-TiO_2 calcined at various temperatures

TiO_2 已达到较高的晶化程度.纯 TiO_2 的晶化过程与 Cr-TiO_2 相同,随着烧结温度从 373 K 升高到 723 K,样品从无定形态逐渐转变为晶化程度较高的锐钛矿相,而且也没有观察到金红石相 TiO_2 的衍射峰.表 1 给出了 TiO_2 和 Cr-TiO_2 经过 723 K 烧结后的晶胞参数、平均粒径和锐钛矿相(101)晶面的半峰宽.根据德拜-谢乐公式由锐钛矿相(101)晶面半峰宽数据计算得到,在 723 K 烧结后, TiO_2 与 Cr-TiO_2 的平均粒径分别为 13.3 和 12.1 nm,半峰宽则分别为 0.607 和 0.668,这个结果说明铬掺杂阻碍了 TiO_2 晶粒的聚结,使得 Cr-TiO_2 的晶化程度比 TiO_2 稍差,半峰宽比较宽,晶粒半径比较小.此外,我们选择了锐钛矿相的(004)和(200)晶面的衍射峰来计算 TiO_2 与 Cr-TiO_2 的晶胞参数.晶胞参数是根据下面的公式计算的^[16]:

$$\text{Bragg's law: } d_{(hkl)} = \lambda / 2 \sin \theta$$

$$d_{(hkl)}^{-2} = h^2 a^{-2} + k^2 b^{-2} + l^2 c^{-2}$$

其中, $d_{(hkl)}$ 是 (hkl) 晶面的晶面距, λ 是 X 射线波长, θ 是 (hkl) 晶面的衍射角, hkl 是晶面指数, a , b 和 c 是晶胞参数(在锐钛矿相 TiO_2 中, $a=b \neq c$).从表 1 的计算结果可以看出, Cr-TiO_2 的晶胞参数与 TiO_2 几乎没有差异,铬掺杂没有引起 TiO_2 晶胞参数的变化,说明铬离子没有以替代或间隙的方式进入 TiO_2 晶格,而是可能以无定形态的氧化物或团簇的形式不规则地分散在 TiO_2 表面.因为 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的离子半径与 Ti^{4+} 不相等(Ti^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} 的离子半径分别为 0.0605, 0.0615, 0.044 nm^[14]),如果铬离子进入 TiO_2 晶格,将会引起晶胞参数的变化^[17,18].我们还制备了一系列铬含量不同的 Cr-TiO_2 样品,并利用 XPS 测定这些样品表面铬的含量.从表 2 可以看到, XPS 测试所得到的表面铬的含量随原始加入量的增加而增大,而且测定值远远大于实际掺杂的浓度,这也表明了

铬是聚集在 TiO_2 表面而不是进入 TiO_2 晶格. 由以上的分析可见, 373~723 K 的烧结温度不足以使 Cr-TiO₂ 样品中的铬离子进入 TiO_2 晶格, 铬离子只是附着在 TiO_2 表面, 从而阻碍了 TiO_2 晶粒的聚结, 使得 Cr-TiO₂ 的晶化程度比 TiO_2 差, 晶粒半径较小.

表 1 经过 723 K 烧结的 TiO_2 和 Cr-TiO₂ 样品的晶胞参数、晶粒大小和(101)晶面衍射峰的半峰宽

Table 1 Crystal lattice, crystallite size and FWHM^a of anatase (101) plane of TiO_2 and Cr-TiO₂ after annealed at 723 K

Sample	$a=b/\text{nm}$	c/nm	Crystallite size/nm	FWHM
TiO_2	0.37876	0.95216	13.3	0.607
Cr-TiO ₂	0.37906	0.95216	12.1	0.668

^a 锐钛矿相 TiO_2 (101)晶面的半峰宽.

表 2 XPS 测定经过 723 K 烧结后的各个 Cr-TiO₂ 样品中铬的含量

Table 2 Content of chromium in various Cr-TiO₂ samples analyzed by XPS measurement

原始加入量(Cr/Ti 摩尔比)	0.025	0.05	0.1	0.2
XPS 测定值(Cr/Ti 摩尔比)	0.126	0.168	0.256	0.378

2.2 XPS 和 IR 表征

图 2 是 Cr-TiO₂ 粉末在不同温度烧结后的 Cr2p_{3/2} XPS 谱图. 在 373 K 干燥后, Cr2p 谱图中只能观察到位于 576.9 和 586.6 eV 的 Cr^{3+} 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的 XPS 峰, 由于 2p_{1/2} 的信号很弱, 所以图 2 中没有给出 Cr^{3+} 2p_{1/2} 的 XPS 峰. 从图 2 中可以看到, 经过 473 K 烧结后, XPS 峰明显宽化, 在高结合能位置的信号增强. 因为我们在同样条件下制备的高掺杂量的 Cr-TiO₂ 样品中发现了六价铬在 579.6 eV 的峰, 因此将高结合能的信号归因为六价铬的生成, 说明部分 Cr^{3+} 逐渐被氧化成 Cr^{6+} . 表 3 中直观地给出了 Cr-TiO₂ 样品中 Cr^{6+} 的含量随烧结温度的变化. 通常情况下, 温度升高, Cr_2O_3 会被氧化成 CrO_3 , 而当温度高于 523 K 时, CrO_3 会发生分解反应从而又被还原成 Cr_2O_3 . 但是, 当 Cr_2O_3 附着在其它金属氧化物表面时, Cr^{3+} 被氧化成 Cr^{6+} 后, 由于 Cr^{6+} 的氧化物具有酸性, 可以与载体表面的 OH 发生酸碱反应, 从而以 CrO_4 或 Cr_2O_7 盐的形式稳定存在于载体的表面, 这种分解反应就不会发生^[19,20]. 就 Cr-TiO₂ 来说, Cr^{3+} 被氧化成 Cr^{6+} 后, Cr^{6+} 的氧化物与 TiO_2 表面的 OH 反应, 可以生成如图 3 所示的式 I 或 II 的铬酸盐, 所以 Cr^{6+} 能够稳定存在于 TiO_2 的表面. 这两种铬酸盐可能同时存在, 重铬酸盐 (I) 分子内张力较小, 比较稳定, 所占比例会较大, 但不能排除铬酸盐 (II) 的存在^[19,20]. 除 Cr^{6+} 以外, 所处位置缺乏表面羟基与之反应的氧化铬则仍然以 Cr^{3+} 的价态存在. 所以, 在高于 473 K 的温度烧结后, Cr-TiO₂ 样品中

的铬离子是以 Cr^{3+} 的氧化物和 Cr^{6+} 的铬酸盐或重铬酸盐的形式共同附着在 TiO_2 表面.

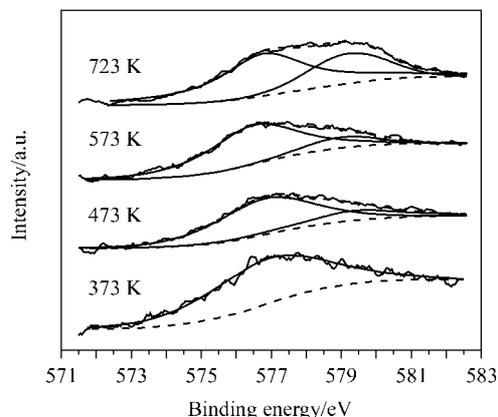


图 2 在不同温度烧结后的 Cr-TiO₂ 的 Cr2p_{3/2} XPS 图
Figure 2 Cr2p_{3/2} core level spectra of Cr-TiO₂ after annealed at various temperatures

表 3 Cr-TiO₂ 样品中 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 的含量随烧结温度的变化
Table 3 Content of Cr^{6+} and Cr^{3+} in Cr-TiO₂ annealed at 373~723 K

烧结温度	373 K	473 K	573 K	723 K
$\text{Cr}^{6+}/\%$	0	21.7	26.8	31.1
$\text{Cr}^{3+}/\%$	100	78.3	73.2	68.9

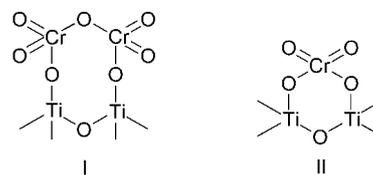


图 3 TiO_2 表面的重铬酸盐(I)和铬酸盐(II)的结构式
Figure 3 Formulae of dichromate (I) and chromate (II) on titania surface

图 4 是 TiO_2 和 Cr-TiO₂ 在 373~723 K 烧结后的红外谱图. 在高波数端, 约 3300 cm^{-1} 的宽吸收带是 OH 的伸缩振动峰, 2800~3000 cm^{-1} 是样品中残留有机物的 C—H 伸缩振动峰, 2300 cm^{-1} 则是吸附的 CO_2 的振动峰. 在低波数端, 1600 cm^{-1} 是 OH 的弯曲振动峰, 1400 和 1170 cm^{-1} 是残留有机物的 C—H, C—C 变形振动峰^[21], 而 1000 cm^{-1} 以下的强吸收带是 TiO_2 骨架的伸缩振动峰, 该吸收带的强度随着晶化程度的提高有所增强. 从图 4 可以看到, 2800~3000 cm^{-1} 的 C—H 伸缩振动峰和 1400, 1170 cm^{-1} 的 C—H, C—C 变形振动峰随着烧结温度的升高逐渐减弱, 最后, 当样品经过 723 K 烧结后, 这些吸收峰已基本观察不到, 说明样品中残留的有机物已基本除掉. 此外, 随着烧结温度的升高, 表面吸附的水脱离 Cr-TiO₂ 表面, 3300 cm^{-1} 的 OH 伸缩振动带和

1600 cm^{-1} 的 OH 弯曲振动峰逐渐减弱. 由于吸附水的脱附, 水分子与表面羟基间的氢键作用力减弱, 所以羟基伸缩振动带的峰位从 3260 cm^{-1} 移至 3420 cm^{-1} [22,23]. 在 Cr-TiO₂ 样品中, 由于铬的掺杂, 样品表面存在较多的缺陷, 有利于水分子的解离吸附[22,24], 所以 Cr-TiO₂ 的 OH 伸缩振动带的强度比 TiO₂ 强. 但是在较高的温度烧结后, 除了弱吸附水分子的脱附使 Cr-TiO₂ 的 OH 伸缩振动带的强度减弱外, 由于氧化生成的 Cr⁶⁺ 的氧化物与表面 OH 反应, 表面 OH 的含量减少, Cr-TiO₂ 的 OH 伸缩振动带也会因此减弱, 特别是在 723 K 烧结后, Cr-TiO₂ 的 OH 伸缩振动带的强度反而比 TiO₂ 弱.

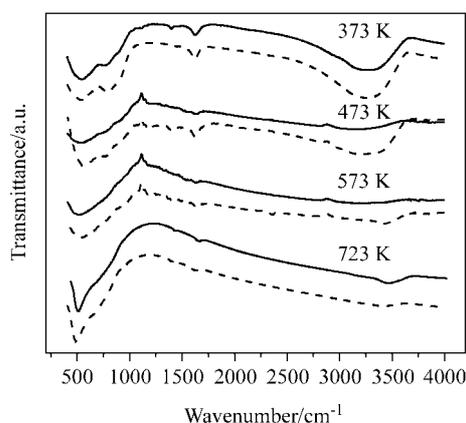


图 4 在 373~723 K 烧结后的 TiO₂(实线)和 Cr-TiO₂(虚线)的红外谱图

Figure 4 IR spectra of TiO₂ (solid line) and Cr-TiO₂ (dash line) annealed at various temperatures

2.3 漫反射紫外-可见吸收光谱

图 5 是不同温度烧结后的 Cr-TiO₂ 的漫反射吸收光谱. 为了比较, 图中也给出了经过 723 K 烧结的纯 TiO₂ 的吸收谱. 纯 TiO₂ 除了紫外区带边约为 379 nm 的带-带跃迁外, 可见光区基本没有吸收. Cr-TiO₂ 在 373 K 干燥后, 在 450 和 650 nm 处出现两个吸收峰, 450 nm 处的吸收峰随着烧结温度的升高而逐渐增强, 650 nm 的吸收峰却随着烧结温度的升高而逐渐减弱且逐渐红移. 已经有许多人在 Cr 掺杂的 TiO₂ 中观察到了这两个吸收峰, 但对吸收峰的来源则有不同的归属. Kato^[14] 和 Borgarello^[25] 分别用高温固态反应和溶胶法制备铬掺杂二氧化钛, 他们把 450 和 650 nm 的吸收峰分别归属为 Cr³⁺ → Ti⁴⁺ 电荷转移跃迁, 即 Cr³⁺ 掺杂能级上的电子跃迁到 TiO₂ 的导带和 Cr³⁺ 离子的 ⁴A₂ → ⁴T₂ d-d 跃迁. Palmisano 等^[13] 则通过共沉淀法来制备铬掺杂二氧化钛, 他们认为 773 K 的烧结温度不足以使铬离子进入 TiO₂ 晶格, 铬离子只是附着在 TiO₂ 表面, 所以可见区的 430 和 580 nm 的吸收峰是 Cr³⁺ 的 ⁴A₂ → ⁴T₁ 跃迁和 ⁴A₂ → ⁴T₂

跃迁. 在我们的 Cr-TiO₂ 体系中, 根据 XRD 结果, 铬离子未进入 TiO₂ 晶格, 而只是附着在 TiO₂ 表面, 所以发生 Cr³⁺ → Ti⁴⁺ 电荷转移跃迁的可能性较小. 此外, XPS 测试结果表明经过 373 K 热处理后, 样品中只含有 Cr³⁺, 所以我们认为在 373 K 干燥后, Cr-TiO₂ 在 450 和 650 nm 的吸收是由 Cr³⁺ 的 ⁴A₂ → ⁴T₁ 跃迁和 ⁴A₂ → ⁴T₂ 跃迁引起的. 但是, 在 473 K 或更高温度烧结后, 除了在 400~550 nm 的吸收以外, 在 370 nm 附近出现了强吸收, 并随温度升高而逐渐增强, 这一吸收与铬酸盐溶液在 374 nm 的吸收^[9] 相符合, 显然来自于 Cr⁶⁺ 组分. 而在 400~550 nm 范围内的吸收也不能只简单归属为 Cr³⁺ 离子的 ⁴A₂ → ⁴T₁ 跃迁. 因为 XPS 结果证实, 在高于 373 K 的温度烧结后, 部分 Cr³⁺ 逐渐被氧化为 Cr⁶⁺, Cr³⁺ 的含量逐渐减少, 620 nm 处 Cr³⁺ 离子的 ⁴A₂ → ⁴T₂ 跃迁随着烧结温度升高而减弱也证明了这一结果, 所以, 400~550 nm 的吸收可能更多来源于 Cr⁶⁺, 随着烧结温度的升高, 虽然 Cr³⁺ 的含量减少, 但 Cr⁶⁺ 的含量在逐渐增加, 所以该区域的吸收峰逐渐增强. Zecchina^[26] 表征了担载在 SiO₂ 表面的 CrO₃ 的漫反射吸收, 他们发现 CrO₃ 与 SiO₂ 表面 OH 反应生成 Cr₂O₇ 盐和 CrO₄ 盐, Cr₂O₇ 盐在 460 nm 有较强的特征吸收峰. Groeneveld^[19] 的研究也发现 SiO₂ 表面的 CrO₃ 在 487 nm 有强吸收峰, 这和 K₂Cr₂O₇ 的 490 nm 的吸收带相吻合. McDaniel^[27] 研究了 CrO₂Cl₂ 与在不同温度烧结后的 SiO₂ 表面 OH 的反应, 发现在低于 673 K 时, 一个 CrO₂Cl₂ 分子脱掉两个氯原子与两个 OH 反应形成 CrO₄ 盐, CrO₄ 盐在 450 nm 有吸收. 此外, 固态的 KCrO₄ 在 432 nm 也有强吸收带. 这说明, 在金属氧化物表面, Cr⁶⁺ 确实以重铬酸盐或铬酸盐的形式存在, 重铬酸盐和铬酸盐在 370~550 nm 的范围内有吸收, 但是在 620~800 nm 区域没有吸收. 根据以上的分析, 我们认

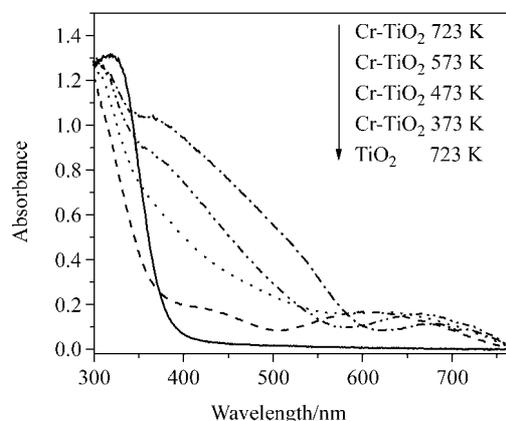


图 5 在 373~723 K 烧结后的 Cr-TiO₂ 的紫外-可见漫反射吸收光谱

Figure 5 Diffused reflectance spectra of Cr-TiO₂ annealed at different temperatures

为, 在较高的温度烧结后, Cr-TiO₂ 在 400~550 nm 的可见区吸收应该是由 Cr³⁺ 的 ⁴A₂→⁴T₁ 跃迁和 O→Cr⁶⁺ 的 1t₁→2e 电荷转移^[28] 等引起的. 随着烧结温度的升高, Cr⁶⁺ 的含量逐渐增加, 该区域的吸收峰逐渐增强. 另外, 620~800 nm 处的 Cr³⁺ 离子的 ⁴A₂→⁴T₂ 跃迁随着温度升高逐渐红移, 这是由于烧结温度升高使吸附水脱附, Cr³⁺ 离子的配位环境改变, 配位场分裂能减小而引起的^[1].

3 结论

本文利用溶胶-凝胶法制备了铬掺杂二氧化钛. 实验结果表明, 经过 373~723 K 的温度烧结后, Cr-TiO₂ 催化剂中的铬离子没有进入 TiO₂ 晶格. 随着烧结温度升高, TiO₂ 表面的部分 Cr³⁺ 被氧化成 Cr⁶⁺, Cr⁶⁺ 以 Cr₂O₇ 或 CrO₄ 盐的形式稳定存在于 TiO₂ 表面, 并且 Cr⁶⁺ 的含量随温度升高逐渐增多. 在较高温度烧结后, Cr-TiO₂ 在可见区 400~550 nm 的吸收来自于 Cr³⁺ 和 Cr⁶⁺, 并随 Cr⁶⁺ 含量的增加显著增强, 而可见区 620~800 nm 的吸收则是 Cr³⁺ 的 ⁴A₂→⁴T₂ 跃迁, 随烧结温度的升高而减弱. 显然, 热处理温度对于 Cr-TiO₂ 催化剂的表面状态及性能具有重要影响, 这可以帮助我们根据不同催化反应对催化剂的要求, 在制备过程中选择更适宜的热处理温度来制备高性能的催化剂.

References

- 1 Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E.; Schoonheydt, R. A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3327.
- 2 Hogan, J. P. *J. Polym. Sci.* **1970**, *8*, 2637.
- 3 Grunert, W.; Saffert, W.; Feldhaus, R.; Anders, K. *J. Catal.* **1986**, *99*, 149.
- 4 Chatterjee, S.; Greene, H. L. *J. Catal.* **1991**, *130*, 76.
- 5 Chen, J. D.; Dakka, J.; Neeleman, E.; Sheldon, R. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1379.
- 6 Duffy, B. L.; Curry-Hyde, H. E.; Cant, N. W.; Nelson, P. F. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1729.
- 7 Nhyama, H.; Murata, K.; Can, H. V.; Echigoya, E. *J. Catal.* **1977**, *48*, 194.
- 8 Nhyama, H.; Murata, K.; Can, H. V.; Echigoya, E. *J. Catal.* **1980**, *62*, 1.
- 9 Davydov, L.; Reddy, E. P.; France, P.; Smirmiotis, P. G. *J. Catal.* **2001**, *203*, 157.
- 10 Serpone, N.; Lawless, D. *Langmuir* **1994**, *10*, 643.
- 11 Schrauzer, N.; Guth, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189.
- 12 Herrmann, J. M.; Mozzanega, M. N.; Pichat, P. *J. Photochem.* **1983**, *22*, 333.
- 13 Palmisano, L.; Augugliaro, V.; Sclafani, A.; Schiavello, M. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6710.
- 14 Kato, H.; Kudo, A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5029.
- 15 Yim, S. D.; Nam, I. S. *J. Catal.* **2004**, *221*, 601.
- 16 Yu, J. C.; Lin, J.; Kwok, R. W. M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5094.
- 17 Yin, J. B.; Zhao, X. P. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 321.
- 18 Venezia, A. M. *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 364.
- 19 Groeneveld, C.; Wittgen, P. P. M. M.; Van Kersbergen, A. M.; Mestrom, P. L. M.; Nuijten, C. E.; Schuit, G. C. A. *J. Catal.* **1979**, *59*, 153.
- 20 Weckhuysen, B. M.; Verberckmoes, A. A.; Buttiens, A. L.; Schoonheydt, R. A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 579.
- 21 Burgos, M.; Langlet, M. *Thin Solid Films* **1999**, *349*, 19.
- 22 Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 135.
- 23 Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1964**, p. 189.
- 24 Henderson, M. A. *Langmuir* **1996**, *12*, 5093.
- 25 Borgarello, E.; Kiwi, J.; Gratzel, M.; Pelizzetti, E.; Visca, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2996.
- 26 Zecchina, A.; Garrone, E.; Ghiotti, G.; Morterra, C.; Borello, E. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 966.
- 27 McDaniel, M. P. *J. Catal.* **1982**, *76*, 17.
- 28 Weckhuysen, B. M.; De Ridder, L. M.; Schoonheydt, R. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4756.