

Zur Natur von Stickstoff-modifiziertem Titandioxid für die Photokatalyse mit sichtbarem Licht**

Dariusz Mitoraj und Horst Kisch*

Die Halbleiterphotokatalyse entwickelt sich in jüngster Zeit zu einer Schlüsselmethode für die chemische Nutzung der Sonnenenergie. Während die Spaltung von Wasser noch auf das Laboratorium beschränkt ist, hat die photokatalytische Entfernung von Luftschadstoffen bereits technische Anwendung gefunden.^[1] Das dabei meist eingesetzte Titandioxid hat den Nachteil, wegen seiner großen Bandlücke von 3.2 eV (387 nm) nur den kleinen UV-Anteil des Sonnenlichts (etwa 3–4 %) nutzen zu können; daher wird die Verschiebung seiner photokatalytischen Aktivität in das sichtbare Spektralgebiet intensiv erforscht. Als eine der besten Methoden zur Synthese derartiger TiO₂-Vis-Photokatalysatoren hat sich die Dotierung oder Oberflächenmodifizierung mit Nichtmetallen wie Kohlenstoff und insbesondere Stickstoff (TiO₂-N) erwiesen.^[2,3] Die drei wichtigsten Methoden zur Herstellung von TiO₂-N bestehen aus 1) Kathodenzerstäubung (Sputtern) und Ionenimplantation, 2) Kalzinieren von TiO₂ in Gegenwart einer Stickstoffverbindung sowie 3) Sol-Gel-Verfahren.^[3] Die Natur der dabei in TiO₂-N gebildeten Stickstoffspezies wird zurzeit heftig diskutiert. Vorschläge reichen von diversen Stickstoffoxiden^[4–6,8] bis zu Nitrid- und Amidgruppen (NH₂).^[7] Es ist naheliegend, dass nach unterschiedlichen Methoden hergestelltes TiO₂-N auch unterschiedliche Stickstoffspezies enthalten kann. Ein wichtiges Beispiel ist der Reaktivitätsunterschied zwischen Photokatalysatoren, die mit Ammoniak^[9] oder Harnstoff^[7] als Stickstoffquelle hergestellt wurden. Nur TiO₂-N aus Harnstoff katalysiert die vollständige Photooxidation (Mineralisierung) von Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasser, während das aus Ammoniak erhaltene inaktiv ist.

Im Gegensatz zur allgemeinen Annahme, dass die in TiO₂-N vorhandenen Stickstoffspezies für die photokatalytische Aktivität im Sichtbaren zuständig sind, wurde vorgeschlagen, dass diese auf Sauerstoff-Fehlstellen und Farbzentren beruht, deren Bildung durch die Anwesenheit der Stickstoffverbindung induziert wird.^[10] Um experimentell zu klären, welche der beiden Annahmen korrekt ist, haben wir die Natur der Stickstoffspezies in mithilfe von Harnstoff

hergestelltem TiO₂-N^[6,7,11] detailliert untersucht. Für nach dieser Methode erhaltenes TiO₂-N sind in der Literatur verschiedene N 1s-Bindungsenergien zu finden: Werte von 396–397 eV wurden nitridischem Stickstoff wie in Titanitrid (N-Ti-N),^[11b,d,e,f,h,i] Werte von 399 eV nitridischem Stickstoff wie in stickstoffmodifiziertem Titandioxid (O-Ti-N),^[11n] Werte bei 400–401 eV Stickstoffatomen wie in N-N, N-O oder N-C-Gruppen^[7,11b,e,f,n,o] sowie chemisorbiertem N₂^[11h,j] und Werte von 407–408 eV Nitrit zugeordnet.^[8]

Schwach gelbes, stickstoffmodifiziertes Titandioxid wurde durch Kalzinieren einer Mischung von Titandioxid/Harnstoff (1:2; wt/wt) bei 400 °C erhalten. Da laut Elementaranalyse außer Stickstoff noch beträchtliche Mengen an Kohlenstoff in diesen Produkten vorliegen (Tabelle 1), werden sie im Fol-

Tabelle 1: N/C-Atomverhältnisse,^[a] Quasi-Fermi-Niveaus (nE_F^*),^[b] Bandabstände (E_{bg}) und Anfangsgeschwindigkeiten der Mineralisierung (r_i) von Ameisensäure für verschiedene TiO₂-N/C-Photokatalysatoren.

Photokatalysator	N/C	E_{bg} [eV]	nE_F^* [V, NHE]	r_i [10 ⁻⁴ m s ⁻¹]
TiO ₂	0	3.23	–0.56	0.80
TiO ₂ -N, C/CA, NH ₃	1.80	2.90	–0.48	4.70
TiO ₂ -N, C	1.66	2.90	–0.48	3.60
TiO ₂ -N, C/Melamin	1.67	3.02	–0.48	2.70
TiO ₂ -N, C/Melem, Melon	1.53	3.07	–0.51	3.50
TiO ₂ -N, C/CA	1.50	3.07	–0.51	3.50

[a] Elementaranalytisch. [b] Photoelektrochemische Messung gemäß Lit. [16] und auf pH 7 umgerechnet.

genden als TiO₂-N, C abgekürzt. TiO₂-N, C hat Anatasstruktur und induziert bei dreistündigem Belichten mit sichtbarem Licht ($\lambda \geq 455$ nm) eine 80-proz. Mineralisierung von Ameisensäure.^[12] Wird dagegen die Kalzinierung bei 300 und 500/600 °C durchgeführt, beträgt der Abbau nur 60 bzw. 0 %.

Da aus Harnstoff bei 300–420 °C Ammoniak und Isocyanat entstehen,^[13] wurde diese Gasmischung erzeugt, indem die Isocyanatvorstufe Cyanursäure in Gegenwart von Ammoniak und Titandioxid auf 400 °C erhitzt wurde. Das resultierende TiO₂-N, C/CA, NH₃ war ein sehr aktiver Photokatalysator und induzierte einen Abbau von 92 % (Abbildung 1). Um zu prüfen, ob Ammoniak für diesen Modifizierungsprozess essenziell ist, wurde TiO₂ bei der gleichen Temperatur, aber nur in Gegenwart von Cyanursäure kalzinieren. Das erhaltene Pulver TiO₂-N, C/CA ermöglichte innerhalb der Standardzeit von 3 h einen Ameisensäureabbau von 80 %. Da aber Isocyanat bei 400 °C über intermediäres Cyanamid in Melamin umgewandelt wird, wenn ein OH-haltiger heterogener Katalysator vorhanden ist, könnte diese Reaktion auch während der Kalzinierung durch OH-Ober-

[*] D. Mitoraj, Prof. Dr. H. Kisch
Department Chemie und Pharmazie
Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-7363
E-Mail: kisch@chemie.uni-erlangen.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 583) für die Förderung dieser Arbeiten sowie H. Hildebrand und S. Hoffmann für XPS- bzw. XRD-Messungen und R. Beránek für wertvolle Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200800304> zu finden.

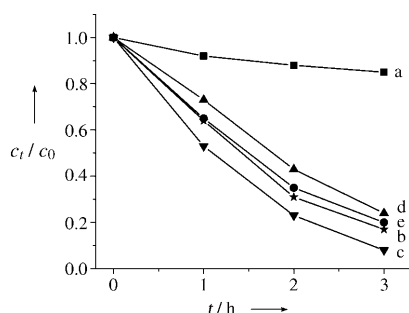
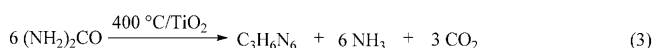
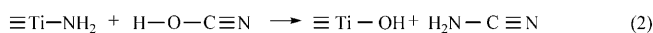
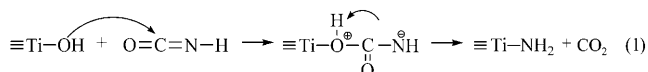


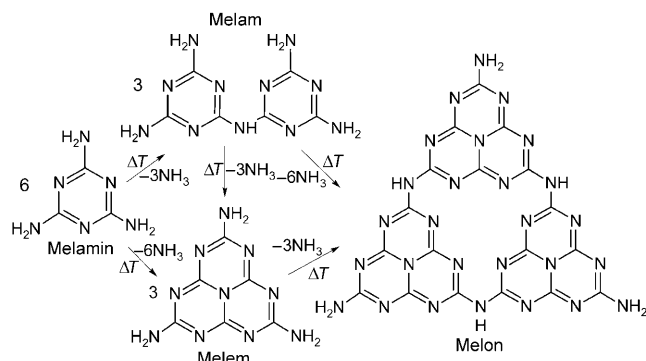
Abbildung 1. Photomineralisierung von Ameisensäure ($c = 10^{-3}$ M); c_0 , c_t entsprechen den Konzentrationen zu den Zeitpunkten 0 und t ; a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-N,C}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-N,C/CA,NH}_3$, (d) $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melamin}$, (e) $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melem,Melon}$. $\lambda \geq 455$ nm.

flächengruppen von Titandioxid katalysiert werden [Gl. (1), (2)]. So könnte Melamin gemäß der in Gleichung (3) dargestellten Bruttoreaktion erzeugt werden.^[13]



In Einklang mit dieser Erklärung führte der Ersatz von Harnstoff durch Melamin ebenfalls zu sehr aktiven Photokatalysatoren (Abbildung 1), besonders wenn bei 400°C kalzinierter wurde; bei 600°C entstand hingegen nur ein inaktives Material. Der gleiche Effekt trat auch bei der Modifizierung mit Harnstoff auf. Da aber auch bekannt ist, dass Melamin bei 400°C eine Polykondensation zu weißem Melem, weißem Melem und gelbem Melon eingeht, schien es möglich, dass die Stickstoffspezies in aus Harnstoff hergestellten „stickstoffdotierten“ Titandioxiden Melem und Melon sein könnten (Schema 1).^[14]

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde zunächst Melamin durch Erhitzen auf 450°C in eine gelbe Mischung



Schema 1. Bei $350\text{--}500^\circ\text{C}$ in Abwesenheit von Titandioxid gebildete Kondensationsprodukte von Melamin.^[14a,b]

von Melem und Melon umgewandelt, wie aus IR- und Elementaranalyse folgt. Die Zusammensetzung gemäß Elementaranalyse änderte sich auch nicht, wenn das Gemisch eine Stunde auf 400°C gehalten wurde. Vor und nach diesem Tempern zeigte die Mischung keine Aktivität für den Ameisensäureabbau. Wurde das Gemisch jedoch in Gegenwart einer gleichen Menge Titandioxid bei 400°C kalzinierter, entstand ein schwach gelbes Pulver von $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melem,Melon}$, das einen 80-proz. Abbau induzierte, wie das aus Harnstoff hergestellte $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ (Abbildung 1). Verreiben der Melem/Melon-Mischung mit Titandioxid bei Raumtemperatur führte nur zu einem inaktiven Material.

Aus obigen chemischen Untersuchungen folgt, dass sowohl Harnstoff als auch Melem/Melon zur Bildung des gleichen Photokatalysators führen. Dies wird auch durch den Vergleich relevanter physikalischer Daten gestützt: Die durch Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) gemessenen N 1s-Bindungsenergien betragen 399.2 und 400.5 eV für $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ sowie 399.1 und 400.6 eV für $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melem,Melon}$. Sie entsprechen damit sehr gut den Werten von Carbonitrilen ($399\text{--}400$ eV, $\text{C}\equiv\text{N-C}$)^[15a,d] und graphitartigen C-N-Phasen (400.6 eV, $(\text{N-C}_{\text{sp}^2})$)^[15b,c] sowie von Polycyanogen (399.0 eV, 400.5 eV, $(\text{-C}\equiv\text{N-})_x$).^[15e] Die entsprechenden Bindungsenergien der Melem/Melon-Mischung betragen 399.2 und 398.4 eV. Im Falle von $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ und $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melem,Melon}$ spricht das Fehlen eines Signals bei 398.5 eV^[15a] dafür, dass während der Kalzinierung die Aminogruppen fast vollständig mit $\text{Ti}(\text{OH})$ -Gruppen reagiert haben. Wie die XPS-Daten sind auch optische Absorptionen, Quasi-Fermi-Niveaus und photokatalytische Aktivitäten von $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ und $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melem,Melon}$ einander sehr ähnlich. Unter der Annahme, dass die $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ -Pulver, wie TiO_2 selbst, indirekte Halbleiter sind, lassen sich durch Extrapolation des linearen Abfalls der modifizierten Kubelka-Munk-Funktion $[F(R_\infty)E]^{1/2}$ auf den Wert Null die optischen Bandabstände ermitteln (Tabelle 1, Abbildung 2). Diese sind für die modi-

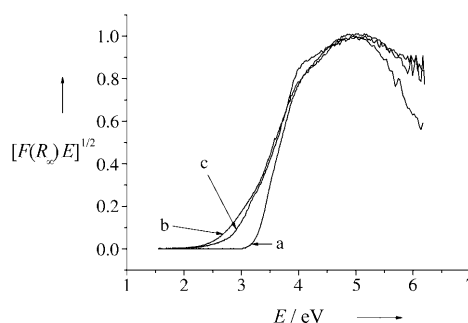


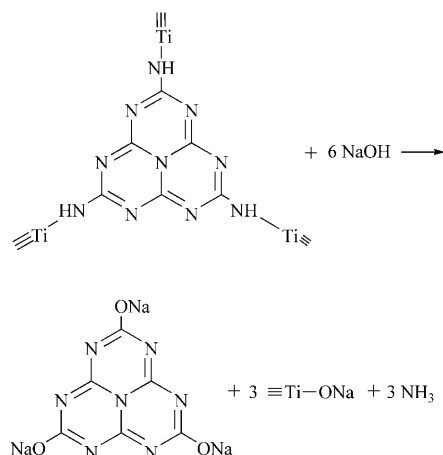
Abbildung 2. Transformierte Kubelka-Munk-Funktion in Abhängigkeit von der Lichtenergie. a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-N,C}$, c) $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melem,Melon}$.

fizierten Oxide um 0.16–0.33 eV kleiner als für TiO_2 . Die photoelektrochemisch gemessenen Quasi-Fermi-Niveaus, die angenähert die Lage der Leitungsbandkante wiedergeben, werden durch die Modifizierung nur sehr wenig um 0.05–0.08 V anodisch verschoben. Die photokatalytische Aktivität sinkt in der Reihe $\text{TiO}_2\text{-N,C/CA,NH}_3$, $\text{TiO}_2\text{-N,C/CA}$, $\text{TiO}_2\text{-N,C}$, $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melem,Melon}$, $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melamin}$ und TiO_2 ,

wie durch die relativen Anfangsgeschwindigkeiten des Ameisensäureabbaus (r_i) von 6, 4, 4, 4, 3 bzw. 1 ($r_1=1$ für TiO_2) verdeutlicht wird (Tabelle 1).

Die obigen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass beim Einsatz von Harnstoff zur Herstellung stickstoffmodifizierter Titandioxide ein Schlüsselschritt in der Titandioxid-katalysierten Bildung von Melamin besteht. Nachfolgende Kondensationsreaktionen führen zu einer Mischung mehrkerniger aromatischer Amine. Diese bestehen überwiegend aus Melam, Melem und Melon, wie aus den N/C-Verhältnissen von 1.80 für $\text{TiO}_2\text{-N,C/CA,NH}_3$, 1.66 für $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ und 1.50 für $\text{TiO}_2\text{-N,C/CA}$ sowie 1.53 für $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melem,Melon}$ hervorgeht (die theoretischen Werte für Melam, Melem und Melon sind 1.83, 1.66 bzw. 1.50). Abschließende Kondensation von Triazinamino- mit Titandioxidhydroxygruppen führt zur Bildung von Ti-N-Bindungen. Dadurch wird das Triazin-derivat, das sichtbares Licht absorbiert, kovalent mit dem Halbleiter verbunden.

Da bekannt ist, dass sich die Aminogruppen in Melem beim Kochen mit Alkalilauge durch Hydroxygruppen substituieren lassen,^[17] wurde $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melamin}$ mit Natriumhydroxid unter Rückfluss erhitzt. Dabei entstand das erwartete Cymelurat unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak (Schema 2). Sowohl der Titandioxidrückstand als auch das



Schema 2. Extraktion von Cymelurat aus $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melamin}$.

zur Trockne eingeeingte Extrakt waren inaktiv für den Ameisensäureabbau. Ein geringer Abbau von 19% wurde mit dem Pulver beobachtet, das durch Kalzinierung von Titandioxid mit obigem Extrakt bei 400°C entstand.

Zwar schließen die obigen Befunde aus, dass die photokatalytische Aktivität von aus Harnstoff und Titandioxid erhaltenem TiO_2 -Vis auf der Gegenwart von Sauerstoff-Fehlstellen beruht,^[10] allerdings besteht noch die Möglichkeit, dass unterstöchiometrisches Titandioxid (TiO_{2-x}) entstehen könnte, wenn das Oxid in Abwesenheit von Harnstoff bei 400°C im Vakuum kalzinieren wird. Es ist gut bekannt, dass dabei Oberflächendefekte gebildet werden.^[18] Weder dieses Material noch das daraus nach Kalzinierung mit Harnstoff oder Melamin bei 400°C erhaltene katalysierten jedoch die Photooxidation von Ameisensäure. Offenbar ist die Kon-

zentration der Ti(OH)-Gruppen in TiO_{2-x} zu klein, um eine Addition von Isocyanursäure gemäß Gleichung (1) bzw. eine Kondensation mit den Aminotriazin-derivaten zu ermöglichen. Wie erwähnt, gelingt die Modifizierung mit Harnstoff oder Melamin aber, wenn Titandioxid dieser Präkalzinierung nicht unterzogen wird.

Insgesamt belegen diese Befunde klar, dass weder nitr- idische noch NO_x -Spezies oder Defektstellen für die photokatalytische Aktivität im sichtbaren Bereich von mittels Harnstoff hergestelltem, „N-dotiertem“ oder „N-modifiziertem“ Titandioxid verantwortlich sind – die Aktivität rührt vielmehr von Kondensationsprodukten in Form höherer Melamine her, die als Sensibilisatoren für sichtbares Licht wirken.

Experimentelles

Titandioxid (Hombikat UV-100, 100% Anatas, Sachtleben Chemie), Harnstoff, Cyanursäure (CA; Fluka Chemicals) und Melamin (Acros Organics) wurden eingesetzt wie erhalten.

Herstellung der Photokatalysatoren: Die Mischung von 1 g Titandioxid mit der doppelten Menge an Harnstoff oder CA (1:2; wt/wt) oder CA/ NH_3 -Gas, Melamin oder Melem/Melon (1:1; wt/wt) wurde in einem Achatmörser verrieben und an Luft in einem offenen, rotierenden Glaskolben bei 400°C 1 h kalzinieren.

Herstellung von TiO_{2-x} : 2 g Titandioxid wurden im evakuierten Schlenk-Rohr 3 h bei 400°C getempert. Alle Pulver wurden im Anschluss an die Herstellung sechsmal mit je 40 mL doppelt destilliertem Wasser durch Zentrifugation gewaschen und danach 1 h bei 80°C getrocknet. Die Mischung Melem/Melon wurde durch Tempern von 5 g Melamin im offenen Schlenk-Rohr bei 450°C (5 h) hergestellt.

Extraktion von Cymelursäure: 0.8 g $\text{TiO}_2\text{-N,C/Melamin}$ wurden über Nacht in 80 mL 0.01 M NaOH unter Rückfluss gekocht, und die überstehende Lösung wurde anschließend vom weißen Rückstand abfiltriert und zu einem beigefarbenen Pulver eingeeingt.

Photooxidationen wurden in einer ummantelten, zylindrischen 20-mL-Quarzglas-Küvette auf einer optischen Bank durchgeführt (Osram-XBO-150-W-Xenonbogenlampe). Ein Wasserfilter und ein 455-nm-Kantfilter befanden sich vor der Küvette. 20 mL der Pulversuspension (1 g L^{-1}) in 10^{-3} M Ameisensäure wurden vor Belichtungsbeginn 15 min im Ultraschallbad behandelt. Entnommene Proben wurden durch ein Mikroporfilter gepresst und durch Ionenchromatographie analysiert; in keinem Fall konnte Oxalat detektiert werden (Dionex DX120, Säule: Ion Pac 14, Leitfähigkeitsdetektor; Eluens: $\text{NaHCO}_3/\text{NaCO}_3$ 0.001:0.0035 M). Alle Aktivitätsangaben beziehen sich auf den Abbau binnen 3 h Belichtungszeit. Anfangsgeschwindigkeiten wurden aus den nach einer Stunde ermittelten Ameisensäurekonzentrationen berechnet.

Eingegangen am 21. Januar 2008,
auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.
Online veröffentlicht am 12. November 2008

Stichwörter: Fermi-Niveau · Halbleiter · Heterogene Katalyse · Photochemie · Titan

- [1] D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2363.
- [2] Wir bevorzugen den Terminus „Modifizierung“ statt „Dotierung“, da es in den meisten Fällen unklar ist, ob das Nichtmetall tatsächlich einen Gitterbaustein substituiert.
- [3] Neuere Übersichten: a) X. Qiu, C. Burda, *Chem. Phys.* **2007**, *339*, 1; b) C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S.

- Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 44.
- [4] S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 123, 126.
- [5] a) S. Sakthivel, H. Kisch, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 487; b) S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19384.
- [6] Y. Yamamoto, S. Moribe, T. Ikoma, K. Akiyama, Q. Zhang, F. Saito, S. Tero-Kubota, *Mol. Phys.* **2006**, 104, 1733.
- [7] H. Kisch, S. Sakthivel, M. Janczarek, D. Mitoraj, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11445, zit. Lit.
- [8] R. Bacsa, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, V. Nadtochenko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 5994.
- [9] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, 293, 269.
- [10] a) N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 24287; b) V. N. Kuznetsov, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25203; c) A. V. Emeline, N. V. Sheremeteva, N. V. Khomchenko, V. K. Ryabchuk, N. Serpone, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11456; d) V. N. Kuznetsov, N. Serpone, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 15277.
- [11] a) S. Yin, Q. Zhang, F. Saito, T. Sato, *Chem. Lett.* **2003**, 358; b) Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino, A. Y. Nosaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, 6, 143; c) D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, 117, 67; d) K. Kobayakawa, Y. Murakami, Y. Sato, *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, 170, 177; e) S. Yin, K. Ihara, Y. Aita, M. Komatsu, T. Sato, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, 179, 105; f) S. Yin, K. Ihara, M. Komatsu, Q. Zhang, F. Saito, T. Kyotani, T. Sato, *Solid State Commun.* **2006**, 137, 132; g) S. Yin, Y. Aita, M. Komatsu, T. Sato, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26, 2735; h) J. Yuan, M. Chen, J. Shi, W. Shangguan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 1326; i) Y. Yamamoto, S. Moribe, T. Ikoma, K. Akiyama, Q. Zhang, F. Saito, S. Tero-Kubota, *Mol. Phys.* **2006**, 104, 1733; j) M. Alvaro, E. Carbonell, V. Fornes, H. Garcia, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 200; k) K. Di, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, *Colloids Surf. A* **2006**, 280, 71; l) D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 2741; m) E. A. Reyes-Garcia, Y. Sun, K. Reyes-Gil, D. Raftery, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2738; n) Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6976; o) R. Beranek, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, 7, 40.
- [12] Ameisensäure wurde als Modellschadstoff ausgesucht, da es mit Titandioxid keine im Sichtbaren in Konkurrenz zum Halbleiter absorbierenden Charge-Transfer(CT)-Komplexe bildet. Bei seiner vollständigen Oxidation entstehen auch keine langlebigen, lichtabsorbierenden Zwischenprodukte.
- [13] A. Schmidt, *Chem. Ing. Tech.* **1966**, 38, 1140.
- [14] Melem und Melon sind an der Luft bis ca. 550°C stabil. a) A. G. Koryakin, V. A. Gal'perin, A. N. Sarbaev, A. I. Finkel'shtein, *Zh. Org. Khim.* **1971**, 7, 972; b) B. Juergens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Mueller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10288; c) T. Komatsu, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 19; d) L. Costa, G. Camino, *J. Therm. Anal.* **1988**, 34, 423; e) Y. Thomas, B. Taravel, F. Fromage, P. Delorme, *Mater. Chem.* **1980**, 5, 117.
- [15] a) A. P. Dementjev, A. De Graaf, M. C. M. Van de Sanden, K. I. Maslakov, A. V. Naumkin, A. A. Serov, *Diamond Relat. Mater.* **2000**, 9, 1904; b) T. Komatsu, T. Nakamura, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 474; c) K. J. Boyd, B. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulik, R. A. Zuhr, J. W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, 13, 2110; d) Q. Guo, Y. Xie, X. Wang, S. Zhang, T. Hou, S. Lu, *Chem. Commun.* **2004**, 26; e) A. F. Carley, M. Chinn, C. R. Parkinson, *Surf. Sci.* **2002**, 517, L563.
- [16] A. M. Roy, G. C. De, N. Sasmal, S. S. Bhattacharyya, *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, 20, 627.
- [17] N. E. A. El-Gamel, L. Seyfarth, J. Wagler, H. Ehrenberg, M. Schwarz, J. Senker, E. Kroke, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1158.
- [18] a) T. L. Thompson, J. T. Yates, Jr., *Top. Catal.* **2005**, 35, 197; b) J. M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold, T. E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, 10, 2470; c) U. Diebold, J. Lehmann, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, M. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* **1998**, 411, 137.