

## 유성 볼밀을 통해 제조된 $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ 광촉매의 가시광 활성도와 $\text{NH}_3$ 양 및 분쇄시간과의 상관 관계

강인철<sup>a,\*</sup> · 고준빈<sup>b</sup> · 한재길<sup>a</sup> · 김광희<sup>a</sup> · 최성창<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>(재)송도테크노파크, <sup>b</sup>한밭대학교

### The Relation Between a Visible-light Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ and $\text{NH}_3$ Amount/the Period of Grinding Time

In-Cheol Kang<sup>a,\*</sup>, Jun-Bin Ko<sup>b</sup>, Jae-Kil Han<sup>a</sup>, Kwang-Hee Kim<sup>a</sup> and Sung-Chang Choi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Songdo Techno Park, 7-50, Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon, 406-840, Korea

<sup>b</sup>Hanbat University, San 16-1, Dukmyung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-719, Korea

(Received March 19, 2009; Revised April 10, 2009; Accepted April 24, 2009)

**Abstract** A visible-light photoactive  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$  photocatalyst was synthesized successfully by means of co-grinding of anatase- $\text{TiO}_2$  (a- $\text{TiO}_2$ ) in  $\text{NH}_3$  ambient, followed by heat-treatment at  $200^\circ\text{C}$  in air environment. In general, it is well known that the grinding-operation induces phase transformation of a- $\text{TiO}_2$  to rutile  $\text{TiO}_2$ . This study investigates the influence of the amount of  $\text{NH}_3$  gas on the phase transformation rate of a- $\text{TiO}_2$  and enhancement of visible-light photocatalytic activity, and also examines the relation between the photocatalytic activity and the period of grinding time. The phase transformation rate of a- $\text{TiO}_2$  to rutile is retarded with the amount of  $\text{NH}_3$  injected. And the visible-light photocatalytic activity of samples, was more closely related to the period of grinding time than  $\text{NH}_3$  amount injected, which means that the doping amount of nitrogen into  $\text{TiO}_2$  more effective to mechanical energy than  $\text{NH}_3$  amount injected. XRD, XPS, FT-IR, UV-vis, Specific surface area (SSA), NOx decomposition techniques are employed to verify above results more clearly.

**Keywords** : Grinding, Nitrogen doping, Photocatalyst,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{TiO}_2$

## 1. 서 론

태양광 에너지를 효과적으로 이용하기 위한 하나의 매개체로서 광촉매는 많은 관심을 받아왔다. 현재까지 ZnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , ZnS,  $\text{CaTiO}_3$ , CdS, GaN 등과 같은 다양한 종류의 광촉매가 알려져 왔다. 이들 중  $\text{TiO}_2$ 는 우수한 반응성, 내화학적, 광학적 안정성, 경제성 등의 이유로 오랫동안 관심을 받아왔으나[1-3]  $\text{TiO}_2$  넓은 밴드갭(3.2 eV)은 가시광영역에서는 대해서는 활성을 보이지 않고 단지 자외선 영역에서만 광촉매 활성을 나타내 응용에 제한을 받아왔다. 자외선은 태양광의 약 3-5%정도에 불과해 태양광의 효과적인 이용을 위해서라면 가시광에 대해서도 활성을 띄는 광

촉매를 개발하는 것이 절대 필요하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 비금속 원소 도핑[4-8], 전이금속 도핑[9, 10], 복합화[11, 12] 표면개질[13, 14] 등과 같은 다양한 시도가 있었다. 특히, Asahi 그룹에서는 질소 원소를  $\text{TiO}_2$ 의 산소 자리에 도핑함으로써  $\text{O}_{2p}$  밴드와  $\text{N}_{2p}$  밴드를 겹치게 하여 밴드갭의 간격을 줄이는 연구를 통해 가시광에 대해서도 활성을 띄는 광촉매 개발을 성공한 바 있다[5]. 밴드갭이 감소함으로써 가시광에 의해서도 가전자대의 전자가 전도대로 여기될 수 있어 광촉매 반응이 가능하게 되는 것이다. 때문에 비금속 원소라든가 전이금속 원소를 도핑하기 위해 스퍼터링, 졸겔법, 열처리법, 메카노케미컬법 등의 공정들이 개발되어 왔다[8, 15-17].

\*Corresponding Author : [Tel : +82-32-260-0831; E-mail : kic22@step.or.kr]

일반적으로 메카노케미컬 공정은 고체-고체 간 반응에 있어 유용한 공정으로 알려져 왔으나 본 그룹에서는 고체-기체, 고체-액체 간 반응이 가능함을 보고한 바 있다[7, 8]. 본 연구에서는 고체-기체 간 메카노케미컬 반응을 통해 질소 원소를 도핑한 가시광에 대해서도 광촉매 활성을 갖는 광촉매를 제조하였다. 제조 공정에 있어서 암모니아의 양과 분쇄 시간이 광촉매의 특성 향상에 어떠한 영향을 끼치는지에 대해 보다 체계적으로 고찰해 보고자 한다. 이를 위해 XRD, XPS, FT-IR, UV-vis, 비표면적,  $NO_x$  분해도 결과를 분석 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분쇄

분쇄 공정에 대해서는 그림 1에서 보여주고 있다. 출발 원료로서 아나타제- $TiO_2$  (purity-min 98.5%, Wako Pure Chem. Inc., Japan)를 사용했으며, 분쇄를 위해 유성 볼밀(Pulverisette-7, Fritsch, Germany)을 사용하였다. 유성 볼밀은 볼(ball)과 포트(pot)로 구성

되어 있으며 부분 안정화지르코니아(PSZ)로 만들어졌다. 포트의 내부 부피는 약  $45\text{ cm}^3$ 이며, 볼은 직경이 15 mm로서 7개의 볼을 사용하였다. 초기 4 g의  $TiO_2$ 와 볼을 포트에 넣은 후, 스테인레스 포트에 한 번 더 장입 한다. 포트의 내부 분위기를 제어하기 위해 0.1 MPa까지 진공을 한 후 암모니아 가스(Purity-99.999%, Daeyangilsan Indus.)를 스테인레스 포트 내부에 0.1 MPa 또는 0.5 MPa까지 주입한다. 700 rpm으로 2시간 또는 5시간 동안 분쇄 작업을 실시한 다음 시료 표면의 잔류물 제거를 위해 공기 중에서  $200^\circ\text{C}$ 로 1시간 동안 열처리를 실시한다. 또한, 암모니아 가스가 상변화 속도, 비표면적 변화, 광촉매 특성에 어떠한 영향을 끼치는지 비교하기 위한 비교 시료 준비를 위해 아나타제형  $TiO_2$ 를 대기 중에서 2시간 동안 분쇄한 후  $200^\circ\text{C}$ 에서 동일하게 열처리 하여 준비하였다.

### 2.2. 시험 분석

분쇄 분위기 및 분쇄 시간에 따른  $TiO_2$ 의 상 변화율을 비교하기 위해 XRD(RAD-B, Rigaku Co., Ltd.,

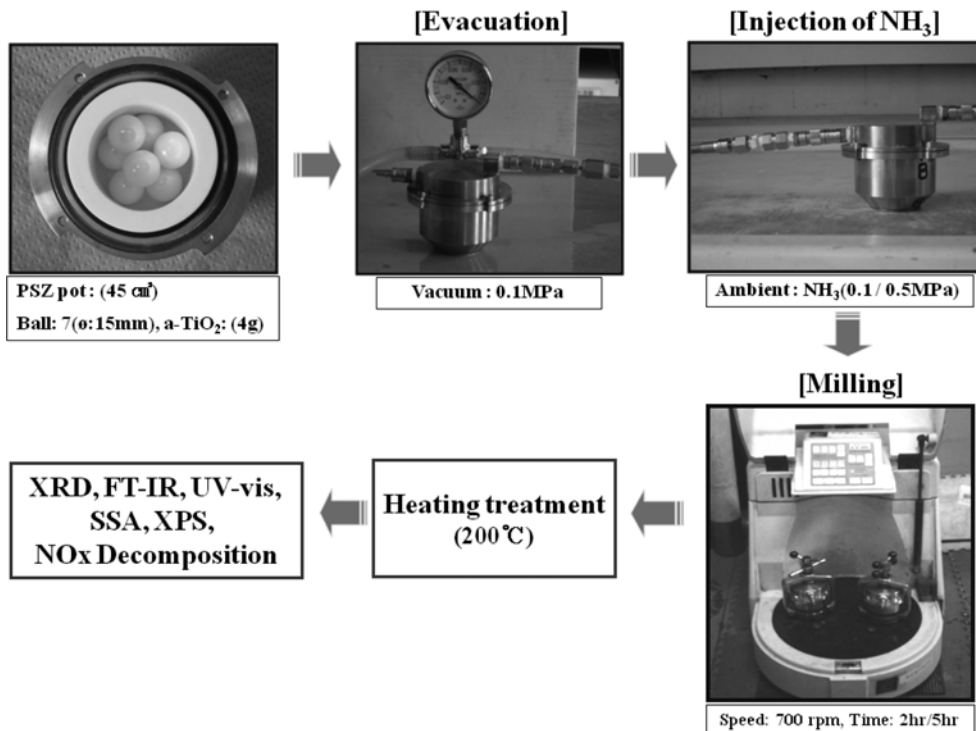


Fig. 1. Experimental flowing chart for nitrogen doping into  $TiO_2$ .

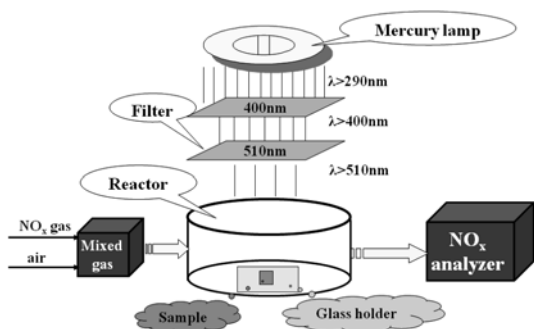


Fig. 2. Schematic figure for examination of photocatalytic activity with wavelength region.

Japan, Cu-K radiation)를 이용해 상 조성을 분석하였다.

분쇄 시간 및  $\text{NH}_3$  양이 a- $\text{TiO}_2$ 의 상변화에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위해 다음과 같이 상변화율을 계산하였다.

$$[R/(A+R)] \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, R은 루타일  $\text{TiO}_2$ (110)의 peak 강도이고, A는 아나타제  $\text{TiO}_2$ (101)의 peak 강도이다.

시료의 비표면적 변화에 대한 분쇄 분위기 및 분쇄 시간의 영향을 알아보기 위해 액체질소의 흡-탈착법(ASAP-2010, Micromeritics, Shimadzu, Japan) 이용해 시료의 비표면적을 측정하였다.

분쇄 분위기의 변화에 따른 시료 표면의 화학 조성의 변화를 알아보기 위해 FT-IR spectrometer (FTS-40A, Bio-Rad)을 이용해 400에서 2000  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위 내에서 조사 하였다. 분석하고자 하는 시료를 KBr과 혼합 해 디스크 형태로 만든 후 FT-IR을 통하여 표면의 화학적 조성을 분석하였다.

분쇄 분위기 및 분쇄 시간의 변화에 따른 시료의 밴드갭 구조의 변화를 알아보기 위해 UV-vis spectrophotometer(UV-2000, Shimadzu, Japan)를 이용해 분석하였다. 시료가 빛을 흡수하는 파장 영역을 분석함으로써 시료가 광촉매 반응성을 보이는 파장 영역을 평가하고자 한다.

광원의 파장 영역에 따른 각 시료의 광촉매 특성을 평가하기 위해  $\text{NO}_x$  가스의 분해능을 측정하였다. 시료를 반응상자( $373 \text{ cm}^3$ ) 안에 넣고 1 ppm의  $\text{NO}$ -50 vol.% air 혼합 가스를 200  $\text{cm}^3/\text{min}$ 의 유속으로 흘려 주었다. 테스트하고자 하는 시료를  $20 \times 15 \times 0.5$

$\text{mm}^3$ 의 유리 홀더 위에 올려 놓은 후 이를 반응상자 안의 중앙에 위치시킨다. 광원으로는 450-W의 고압수는 램프를 사용했으며 다양한 셀로판지를 이용해 광원의 파장 영역을 제어했다;  $>290 \text{ nm}$  파장을 위해서는 Pyrex glass를 사용,  $>400 \text{ nm}$  영역 파장 사용을 위해서는 Kenko L41 Super Pro(W) filter 사용,  $>510 \text{ nm}$  영역 파장 사용을 위해서는 Fuji, triacetyl cellulose filter를 각각 사용했다.<sup>18)</sup>  $\text{NO}_x$  분해능은 반응상자 입구의  $\text{NO}_x$  농도와 반응상자 출구에서의  $\text{NO}_x$ 의 농도를 측정해  $\text{NO}_x$ 의 분해율을 아래의 식으로 계산하였다.

$$\left\{ \frac{D_i - D_f}{D_i} \right\} \times 100\% \quad (\text{식 2})$$

$D_i$ 는 반응상자 입구에서의  $\text{NO}$  농도,  $D_f$ 는 반응상자 출구에서의  $\text{NO}$  농도이다.

시료 표면에 화학결합의 유무를 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)(PHI 5600 ESCA system, Ulvac-Phi Inc., Japan)를 이용해 분석하였다. XPS의 결과를 바탕으로 질소 원소가  $\text{TiO}_2$ 에 도핑되었는지 여부를 판단하였다.

### 3. 실험 결과

그림 3은 사용된 암모니아의 양과 분쇄 시간의 변화에 따른  $\text{TiO}_2$ 의 상 조성과 상 변화율을 나타낸다. (a)는 암모니아를 주입하지 않고 공기 중에서 2시간 분쇄 후 200°C에서 열처리한 시료이고, (b)는 암모니아 0.1 MPa분위기에서 2시간 분쇄 후 200°C에서 열처리, (c)는 암모니아 0.5 MPa에서 2시간 분쇄 후 200°C에서 열처리, (d)는 암모니아 0.5 MPa에서 5시간 분쇄 후 200°C에서 열처리한 시료에 대한 결과들이다. A, R, S는 각각 아나타제형(anatase), 루타일형(rutile), 스리랑키트형(srilankite)  $\text{TiO}_2$ 를 나타낸다. 출발 원료인 아나타제형은 준안정형인 스리랑키트형을 거쳐 안정형인 루타일형으로 변한다. 공기 중에서 분쇄한 (a)의 경우 아나타제형에서 루타일형으로 약 72%의 상변화가 진행되었고, (b), (c), (d)의 경우 각각 62%, 51%, 77%의 상변화율을 보인다. (a), (b), (c)를 비교해 볼 때, 암모니아의 첨가량이 증가할수록  $\text{TiO}_2$ 의 상변화율이 감소한 것을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 (d)의 경우처럼 오랜 분쇄 공정은 결국

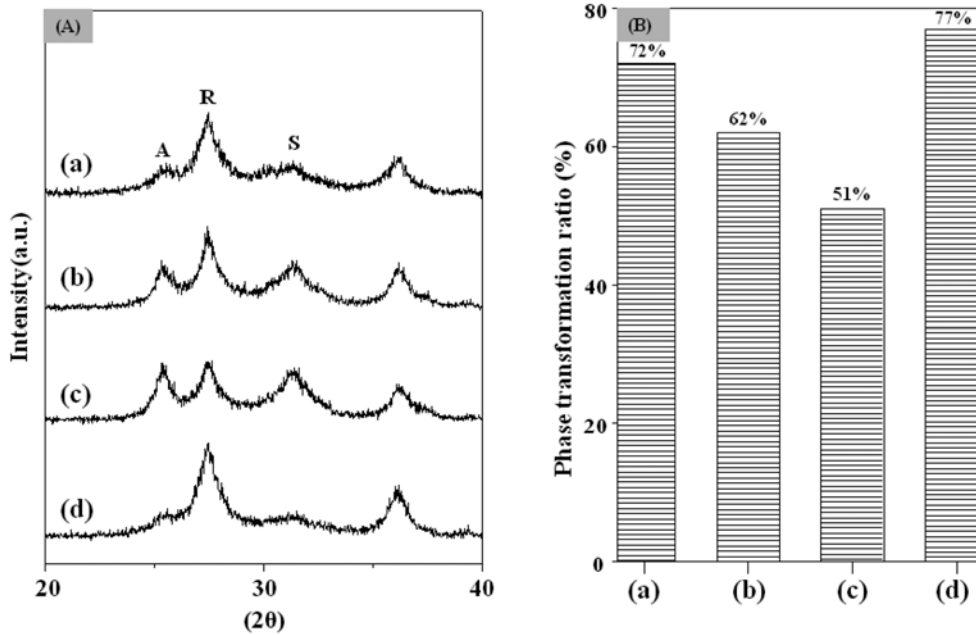


Fig. 3. Phase constitution and phase transformation ratio with milling ambient and period of grinding time; (a) Air-2hr-200°C, (b)  $NH_3(0.1 MPa)-2hr-200^\circ C$ , (c)  $NH_3(0.5 MPa)-2hr-200^\circ C$  and (d)  $NH_3(0.5 MPa)-5hr-200^\circ C$ .

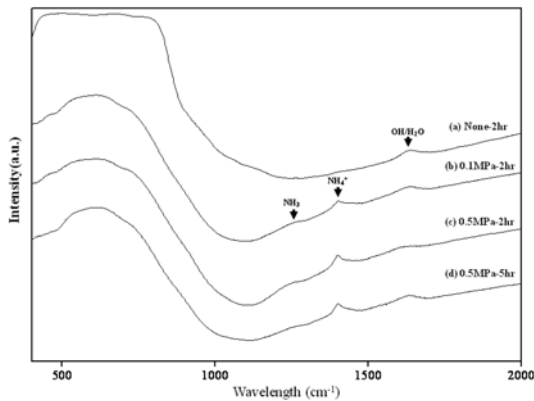


Fig. 4. FT-IR profiles with milling ambient and period of grinding time; (a) Air-2hr-200°C, (b)  $NH_3(0.1 MPa)-2hr-200^\circ C$ , (c)  $NH_3(0.5 MPa)-2hr-200^\circ C$  and (d)  $NH_3(0.5 MPa)-5hr-200^\circ C$ .

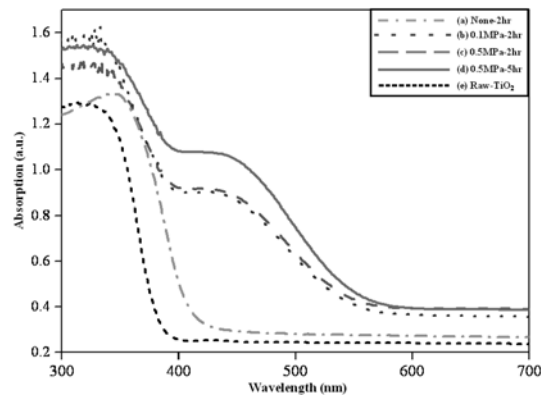


Fig. 5. UV-vis profiles with milling ambient and period of grinding time; (a) Air-2hr-200°C, (b)  $NH_3(0.1 MPa)-2hr-200^\circ C$ , (c)  $NH_3(0.5 MPa)-2hr-200^\circ C$ , (d)  $NH_3(0.5 MPa)-5hr-200^\circ C$  and (e) raw- $TiO_2$ .

루타일형으로의 상변화를 진행시킨다.

그림 4는 FT-IR을 이용해 분쇄 공정 후 시료 표면에 잔류한 화합물에 대해 분석한 결과이다. 공기 중에서 분쇄한 경우에는 표면에  $H_2O$ 와 Hydroxyl group만이 검출되었다. 반면 암모니아 분위기에서 분쇄한 경우에는  $H_2O$ 와 Hydroxyl group 외에 암모니아( $NH_3$ )와 암모니아 이온( $NH_4^+$ )이 잔류함을 알 수

있다.  $1249 cm^{-1}$ 과  $1400 cm^{-1}$ 에 발생한 peak는 각각  $NH_3$ 와  $NH_4^+$ 로서[19] (b)와 (c)에서  $NH_3$ 와  $NH_4^+$ 의 peak 강도를 비교한 결과 암모니아의 양이 증가할수록 잔류 양도 많았다. 이는 분쇄가 진행되는 동안 형성된  $TiO_2$ 의 새로운 표면에 흡착된 것으로서 아나타제형이 루타일형으로 상변화 하는 것을 저지시키는 데 주요 역할을 한 것으로 시료 된다[20].

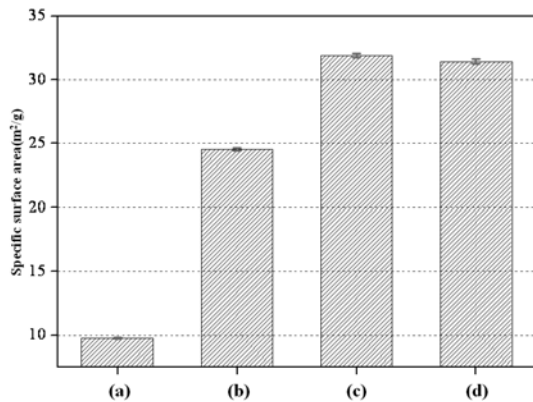


Fig. 6. Specific surface area with milling ambient and period of grinding time; (a) Air-2hr-200°C, (b) NH<sub>3</sub>(0.1 MPa)-2hr-200°C, (c) NH<sub>3</sub>(0.5 MPa)-2hr-200°C and (d) NH<sub>3</sub>(0.5 MPa)-5hr-200°C.

그림 5는 분쇄 조건에 따른 광흡수 파장 영역을 측정된 UV-vis 분석 결과이다. 위 결과를 통해 시료의 밴드갭 넓이를 예상할 수 있으며 광촉매 반응 파장 영역을 예상할 수 있다. 초기 아나타제형 TiO<sub>2</sub>(e)의 경우 밴드갭이 3.2 eV로서 빛의 흡수 영역은 약 380 nm이다. 반면, 공기 중에서 2시간 분쇄한 시료(a)의 경우 광흡수 파장 영역이 약 400 nm로 확장된 것을 볼 수 있다. 이는 어떠한 원소의 도핑에 의한 밴드갭 감소 때문이 아니라 분쇄에 의한 상변화로 인해 루타 일상(3 eV)이 생성되었기 때문으로 사료된다. 이에 반해 시료 (b), (c), (d)는 모두 400 nm와 550 nm 영역에 2개의 광흡수 범위를 갖고 있음을 알 수 있다. 이는 질소 원소의 도핑에 의한 밴드갭의 감소 결과로 볼 수 있다. 시료 (b)와 (c)를 비교한 결과, 암모니아의 양은 밴드갭 구조 변화에 거의 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 반면, 시료 (c)와 (d)를 비교한 결과, 분쇄 시간이 길어질수록 같은 가시광 파장 영역에서 보다 많은 광흡수능을 보인다.

그림 6은 분쇄 조건에 다른 시료의 비표면적 결과를 나타낸다. 비표면적은 촉매 반응에 있어서 중요한 요소 중의 하나로서 비표면적 향상을 위한 공정 개발이 요구되기도 한다. 공기 중에서 2시간 분쇄한 시료 (a)의 경우는 약 10 m<sup>2</sup>/g으로 분쇄 전 아나타제 TiO<sub>2</sub>의 비표면적과 거의 동일했다. 이는 분쇄 공정에 의해 분말의 사이즈는 감소하는 반면 분말들 간의 응집이 일어나 비표면적에 변화가 거의 없는 것으로 사료된다. 반면, 암모니아 분위기에서 분쇄한 시료의 비

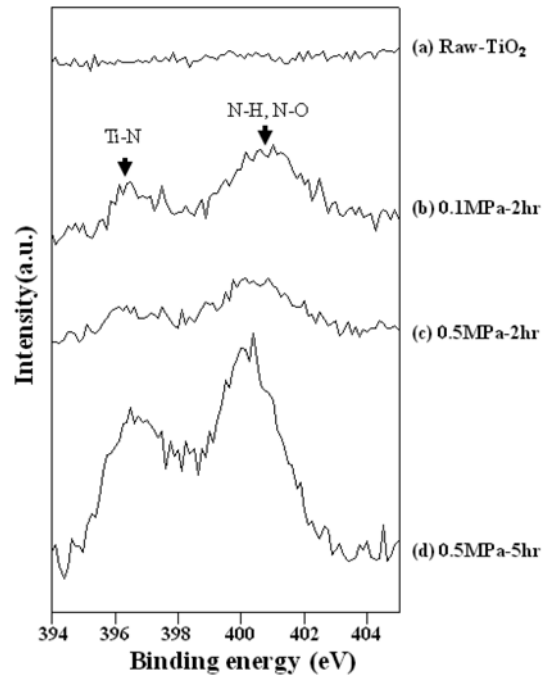


Fig. 7. N1s binding energy with milling ambient and period of grinding time; (a) raw-TiO<sub>2</sub>, (b) NH<sub>3</sub>(0.1 MPa)-2hr-200°C, (c) NH<sub>3</sub>(0.5 MPa)-2hr-200°C and (d) NH<sub>3</sub>(0.5 MPa)-5hr-200°C. (All samples were sputtered with Ar<sup>+</sup> for 5 min).

표면적은 향상되었음을 알 수 있다. 이는 그림 4의 FT-IR 결과에서 보여주듯이 분쇄공정 중에 시료의 표면에 흡착 돼 있는 NH<sub>3</sub> 또는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 같은 물질들이 분말들 간의 응집을 저지시킨 결과로 본다. 암모니아 양이 증가할수록 비표면적이 향상되었으나 오랜 분쇄 공정 시에는 그다지 뚜렷한 변화가 없다. 이는 오랜 분쇄공정으로 인한 분말들 간의 응집이 일어날 수 있는 가능성이 높아졌기 때문이거나 또는, 비표면적은 일정 분쇄시간 이상에서는 분쇄 시간보다는 암모니아 가스의 양에 의해 주로 영향을 받기 때문으로 사료된다.

그림 7 아나타제형 TiO<sub>2</sub>를 암모니아 분위기에서 분쇄함으로써 질소 원소가 도핑된 결과를 보여주고 있다. (a)는 출발 원료로서 N1s에 대해 어떠한 화학적 결합이 없다. 그러나 (b)-(d)에 있어서 396 eV 결합 에너지는 Ti-N 결합으로서 TiO<sub>2</sub>에 질소 원소가 도핑 되었음을 보여준다[7]. 400 eV 결합 에너지는 표면에 잔류한 소량의 NH<sub>3</sub>나 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 같은 불순물로

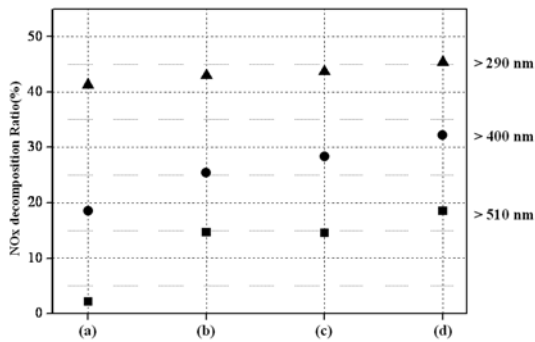


Fig. 8.

Fig. 8.  $NO_x$  decomposition rate with wavelength regions of irradiation; (a) Air-2hr-200°C, (b)  $NH_3(0.1 MPa)$ -2hr-200°C, (c)  $NH_3(0.5 MPa)$ -2hr-200°C and (d)  $NH_3(0.5 MPa)$ -5hr-200°C.

말미암은 결과로 사료된다. 결과 (b)와 (c)를, (c)와 (d)를 비교한 결과 암모니아 양이 증가해도 질소 원소 도핑량에는 거의 변화가 없음을 알 수 있으며, 같은 양의 암모니아가 양이 주입되었다 할지라도 분해 시간이 길어지면 질소 도핑량이 증가함을 알 수 있다. 이로써 질소 원소도핑에 있어서 암모니아의 양보다는 기계적 에너지가 더 중요함을 알 수 있다.

그림 8은 광원의 파장 영역에 따른 시료의 가시광 특성을 평가하기 위해  $NO_x$  분해능을 시험한 결과이다. 각 시료는 510 nm 이상(사각형), 400 nm 이상(원형), 290 nm 이상(삼각형)의 광원이 조사되었으며 이에 따른  $NO_x$  가스의 분해율을 나타내었다. 공기 중에서 2시간 분해한 시료(a)의 경우는 출발 원료인 아나타제형  $TiO_2$ 의 결과와 그다지 차이가 없었다. 반면 암모니아 분위기에서 분해한 시료의 경우 가시광원에 대해 향상된 광촉매 특성을 보였다. (b)와 (c)를 비교한 결과 암모니아 양이 증가해도 가시광 영역에서의 광촉매 특성은 그다지 향상되지 않았다. 반면, (c)와 (d)를 비교한 결과 분해 시간이 증가한 경우 가시광 영역에서의 광촉매 특성이 향상되었다. 그림 7의 결과와 연관 지어 볼 때 이는 충분한 분해로 말미암은  $TiO_2$ 에 질소 원소의 효과적인 도핑으로 말미암은 결과라 할 수 있다.

#### 4. 결 론

아나타제형  $TiO_2$ 를 암모니아 분위기에서 분해함으

로써 가시광 영역에서 광촉매 특성을 갖는 시료를 성공적으로 제조하였다. 가시광 영역에서의 광촉매 특성 향상에 있어서 분해 시간 및 암모니아 양은 중요한 요소임을 알 수 있었다. 각 분석 결과에 대해 암모니아 양과 분해 시간은 다음과 같은 관련성을 보였다. 가시광 영역 광촉매 특성, 질소 도핑량(XPS 결과) 증가, 광흡수 영역 확장(UV-vis), 상변화율은 분해 시간이 증가함에 따라 증가했다. 비표면적은 분해 시간이 증가함에 따라 감소했으나 암모니아 양이 증가함에 따라서는 증가했다. 암모니아의 양이 증가함에 따라 상변화율이 감소하고 비표면적이 증가한 것은 표면에 잔류하는 물질( $NH_3$ ,  $NH_4^+$ )의 양과 관련이 있음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] K. I. Hadjiivanov and D. K. Klissurski: Chem. Soc. Rev., **25** (1996) 61.
- [2] A. Heller: Acc. Chem. Res., **28** (1995) 503.
- [3] A. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates: Chem. Rev., **95** (1995) 735.
- [4] S. U. M. Khan, M. Al-shahry, and W. B. Ingler Jr.: Science, **297** (2002), 2243.
- [5] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga: Science, **293** (2001) 269.
- [6] T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura: Chem. Lett., **32** (2003) 364.
- [7] I. C. Kang, Q. Zhang, J. Kano, S. Yin, T. Sato and F. Saito: J. Photochem. Photobio. A: Chem., **189** (2007) 232.
- [8] I. C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato and F. Saito: Appl. Catal. B: Environ., **80** (2008) 81.
- [9] M. Anpo and M. Takeuchi: J. Catal., **216** (2003) 505.
- [10] H. H. Ou and S. L. Lo: J. Molec. Catal. A: Chem., **275** (2007) 200.
- [11] D. C. Hurum, A. G. Agrios and K. A. Gray: J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 4545.
- [12] I. C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato and F. Saito: Environ. Sci. Technol., **42** (2008) 3622.
- [13] S. X. Li, F. Y. Zheng, W. L. Cai, A. Q. Han and Y. K. Xie: J. Hazard. Mater. B, **135** (2006) 431.
- [14] I. C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato and F. Saito:

- Appl. Catal. B: Environ., **84** (2008) 570.
- [15] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck and J. T. Yates: J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 52.
- [16] X. Wang, S. Meng, X. Zhang, H. Wang, W. Zhong and Q. Du: Chem. Phys. Lett., **444** (2007) 292.
- [17] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan and Z. Zou: Appl. Catal. B: Environ., **69** (2007) 138.
- [18] S. Yin, H. Hasegawa, D. Maeda, M. Ishitsuka and T. Sato: J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **163** (2004) 1.
- [19] R. M. Pittman and Alexis T. Bell: Catal. Lett., **24** (1994) 1.
- [20] G. Liu, F. Li, Z. Chen, G. Qing Lu and H. M. Cheng: J. Solid State Chem., **179** (2006) 331.