[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201111141

www.whxb.pku.edu.cn

NO 选择性催化还原 Ce-Mn-Ti-O 催化剂铈组分助催化作用

庄 柯 裘 婧 许波连 范以宁*

(南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -TPD)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 和 BET 表面积测试结合 NO 选择性催化还原 (SCR) 微型反应评价等方法, 研究了溶胶-凝胶法制备的 Ce-Mn-Ti-O 复合氧化物催化剂中铈组分的助催化作用. 结果表明随铈含量增加, NO 转化率大幅度增加, 在 Ce/Mn 摩尔比约 0.08 时达极大值, 其后随铈含量进一步增加, NO 转化率又逐渐下降. 适量铈组分的加入对 Mn-Ti-O 催化剂表面酸性影响不大, 但增加了催化剂活性组分 Mn 物种的表面浓度, 提高了 Mn^{4+} 物种的相对含量和 Mn 物种的可还原性, 从而提高催化剂低温 SCR 活性. 当 Ce/Mn 摩尔比超过 0.08, 催化剂表面的 Mn 组分与 Ce 组分可能形成无定型结构的多层聚集的 Ce-O-Mn 物种, 导致催化剂 Mn/Ti 摩尔比下降和 Mn 物种可还原性下降, 从而导致催化剂 SCR 活性的下降.

关键词: 氧化铈; 氧化锰; 氧化钛; 氮氧化物; 选择性催化还原

中图分类号: O643

Promotional Effect of Cerium Oxide on the Catalytic Properties of Ce-Mn-Ti-O Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO

ZHUANG Ke QIU Jing XU Bo-Lian FAN Yi-Ning*

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China)

Abstract: The promotional effect of cerium oxide on the catalytic properties of Ce-Mn-Ti-O composite oxide catalysts prepared by the sol-gel method was studied using NH_3 -temperature programmed desorption (NH_3 -TPD), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR), and BET surface area measurements combined with microreactor tests of NO selective catalytic reduction (SCR). The results showed that the addition of a cerium oxide component remarkably increased the low-temperature SCR activity of Mn-Ti-O composite oxide catalyst. When the cerium content was increased, NO conversion increased significantly and reached a maximum around Ce/Mn molar ratio of 0.08. Further increases in the cerium content resulted in a decrease in NO conversion over the catalyst. The experimental results indicated that the addition of a cerium oxide component does not influence the surface acidity of Mn-Ti-O composite oxide catalyst, but increases the surface concentration of catalytically active Mn species, the relative content of Mn^{4+} , and the reducibility of Mn species, leading to an increase in the SCR activity of Ce-Mn-Ti-O composite oxide catalysts. When the Ce/Mn molar ratio was greater than 0.08, the formation of amorphous multilayer Ce-O-Mn species composed of Ce and Mn species may reduce the Mn/Ti molar ratio and the reducibility of Mn species, leading to a decrease in the SCR activity of Ce-Mn-Ti-O composite oxide catalysts.

Key Words: Cerium oxide; Manganese oxide; Titania; Nitric oxide; Selective catalytic reduction

Received: August 17, 2011; Revised: December 26, 2011; Published on Web: December 29, 2011.

*Corresponding author. Email: ynfan@nju.edu.cn; Tel/Fax: +86-25-83317761

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

氮氧化物选择性催化还原(SCR)是消除火电厂烟气和机动车尾气等大气污染源的重要手段之一。近年来,用低温SCR方法消除氮氧化物因具有催化剂寿命长、装置投资少等优点而倍受注目。¹⁻⁷与实用钒基氧化物SCR催化剂如V₂O₅/TiO₂相比,锰基氧化物催化剂具有优良的低温SCR活性。^{3,4,8}在添加不同的过渡金属氧化物助剂⁹⁻¹²和选用不同的制备方法^{2,13-15}以提高锰基氧化物催化剂的低温SCR活性方面已取得重要进展。但是,锰基氧化物催化剂低温SCR性能与催化剂结构、表面积、表面酸性和锰氧化物可还原性等多种因素有关,对锰基氧化物催化剂中助剂的助催化作用尚有不同看法。^{9,10,12,15-17}Wu等¹⁸发现添加Ce组分能增加Mn-Ti-O复合氧化物催化剂表面氧吸附量和酸量、增强催化剂的可还原性,从而提高催化剂低温SCR活性。事实上, Kim等¹⁹已经注意到Mn-Ti-O复合氧化物催化剂中Mn物种进入TiO₂晶格而以Mn-Ti-O固溶体的形式存在。但是,添加具有较强碱性的CeO₂组分能增加催化剂表面氧吸附量的原因尚需进一步探讨,强酸中心数量增加尚需进一步确认。况且,对于低温SCR反应,催化剂表面弱酸中心是吸附与活化NH₃的主要活性中心。⁴因此,探讨Ce组分的助催化作用,必须重视Ce组分的加入对Mn-Ti-O复合氧化物催化剂固溶体结构的影响以及Ce组分与SCR催化活性组分MnO_x之间的相互作用。本工作采用NH₃程序升温脱附(NH₃-TPD)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、H₂程序升温还原(H₂-TPR)和BET表面积测试,并结合NO选择性催化还原(SCR)微型反应评价等方法研究了溶胶-凝胶法制备的Ce-Mn-Ti-O复合氧化物催化剂中铈组分的助催化作用。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

用溶胶-凝胶法制备Ce-Mn-Ti-O复合氧化物催化剂。取48 mL钛酸正丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)、14 mL冰醋酸(国药集团化学试剂有限公司,AR), 12.7 mL 4.5 mmol·mL⁻¹ Mn(NO₃)₂溶液(上海恒信化学试剂有限公司,AR)和所需量的Ce(NO₃)₃·6H₂O(国药集团化学试剂有限公司,AR)加入到内含126 mL正丁醇(国药集团化学试剂有限公司,AR)和12 mL去离子水的溶液中,室温下剧烈搅拌至形成凝胶,老化24 h后于110 °C空气干燥12 h, 500 °C空气焙烧4 h。催

化剂中Mn/Ti摩尔比为0.40。单纯TiO₂样品的制备条件同上。

2.2 SCR反应

用微型催化反应装置评价催化剂的SCR性能。粉末催化剂样品经研磨、压片和粉碎,取20—40目催化剂样品0.07 g。实际使用SCR过程中,为避免过量的还原剂NH₃逃逸对环境造成污染,一般将原料气中NH₃/NO_x摩尔比控制在≤1。²⁰然而, Wu等¹⁴研究结果表明,当SCR反应原料气组成中NO_x全部为NO时,只要NH₃/NO摩尔比≥1,且O₂所占体积分数大于2%,SCR反应中NO转化速率只与NO浓度变化相关与NH₃浓度和O₂浓度变化无关,因此在这种条件下SCR反应速率方程可近似为一级反应的速率方程。为简化反应动力学数据处理,本工作选用的反应条件为: 0.1 MPa, 原料气组成为850×10⁻⁶ NO, 950×10⁻⁶ NH₃ (NH₃/NO摩尔比为1.1/1), 4%(体积分数) O₂, 其余为N₂, 混合气体总空速200000 h⁻¹。SCR速率常数 k 可用公式(1)表示:¹⁴

$$k = -\frac{F_{in}}{m \times S} \ln(1-x) \quad (1)$$

式中, k 为基于催化剂单位表面积的SCR反应速率常数; F_{in} 为原料气中NO流速(mol·s⁻¹); m 为SCR反应所用催化剂的质量(g); S 为催化剂比表面积(m²·g⁻¹); x 为催化剂的NO转化率。用Saltzman法^{21,22}测定SCR反应前后气体中的NO和NO₂浓度(本文中SCR反应前后的气体中均未检测出NO₂)。

2.3 催化剂表征

用Micrometrics ASAP2020型比表面积测定仪(美国麦克默瑞提克公司)测定催化剂比表面积, N₂吸附, -196 °C。用Philips X'pert pro X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)测定催化剂的物相组成, Cu靶, Ni滤波片, 管电压40 kV, 管电流40 mA。用Multilab 2000 XPS系统(美国赛默飞世尔公司)分析催化剂表面组成, Mg K_α为X光源, 以污染碳C 1s (284.6 eV)作内标校正样品的荷电效应。用色谱法测定催化剂NH₃吸附-程序升温脱附谱(NH₃-TPD)和H₂-程序升温还原谱(H₂-TPR)。具体条件为: 0.1 g催化剂样品经500 °C纯He处理1 h后降至室温, 吸附纯NH₃至饱和后置纯He气流(20 mL·min⁻¹)中吹扫至基线平稳, 以5 °C·min⁻¹速率升温至500 °C, 热导池检测器响应脱附NH₃信号得NH₃-TPD谱; 用5%(体积分数) H₂/Ar混合气流经0.1 g催化剂样品(20 mL·min⁻¹), 升温速率10 °C·min⁻¹, 热导池检测器响应耗氢信号得H₂-TPR谱。

图1 160 °C时不同铈含量的Ce-Mn-Ti-O催化剂选择性催化还原(SCR)活性

Fig.1 Selective catalytic reduction (SCR) activities of Ce-Mn-Ti-O catalysts with different Ce contents at 160 °C
Mn-Ti-O: $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}=0.00$, Ce-Mn-Ti-O: $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}: 0.03-0.25$

3 结果与讨论

3.1 SCR活性

图1为不同铈含量的Ce-Mn-Ti-O复合氧化物催化剂SCR活性。随铈含量增加, NO转化率先大幅度增加, 在Ce/Mn摩尔比为0.08时达极大值, 后又逐渐下降, 显见Ce-Mn-Ti-O复合氧化物催化剂SCR活性与铈含量密切相关, 适宜的铈含量是Ce/Mn摩尔比为0.08。图2为Mn-Ti-O催化剂和Ce-Mn-Ti-O催化剂($n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}=0.08$)在不同反应温度下的NO转化率。随反应温度升高, 两种催化剂的NO转化率均大幅度增加。但温度超过280 °C, NO转化率有所下降。对比两种催化剂不同反应温度下的NO转化率, 可以看出适量铈组分的加入可显著提高催化剂在低温区(120–200 °C)的SCR活性。

3.2 催化剂结构和组分之间的相互作用

为探讨Ce-Mn-Ti-O催化剂铈组分的助催化作用, 按催化剂BET表面积和NO转化率估算催化剂单位表面SCR反应速率常数 k (即比活性),²³ 结果示

图2 不同反应温度下Ce-Mn-Ti-O催化剂的NO转化率
Fig.2 NO conversion over the Ce-Mn-Ti-O catalysts at different reaction temperatures

(a) Mn-Ti-O; (b) Ce-Mn-Ti-O ($n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}=0.08$)

于表1和图1。从中可见, Ce/Mn摩尔比从0.03增至0.08, Ce-Mn-Ti-O复合氧化物催化剂反应速率常数 k 基本保持不变, NO转化率增加主要是催化剂表面积增加所致。Ce/Mn摩尔比超过0.08, 虽然催化剂表面积仍有所增加, 但NO转化率和反应速率常数 k 均又明显下降。显然, 不能仅用催化剂比表面积大小来说明不同铈含量的Ce-Mn-Ti-O复合氧化物催化剂SCR活性。因此, 探讨不同铈含量的Ce-Mn-Ti-O催化剂SCR性能必须同时考虑催化剂结构及各组分之间相互作用。许多研究结果^{2,4,10,18,24-26}表明锰基氧化物催化剂的SCR性能与催化剂的表面酸性及锰氧化物组分可还原性密切相关。图3给出了Mn-Ti-O和Ce-Mn-Ti-O复合氧化物催化剂的NH₃-TPD谱。Mn-Ti-O氧化物催化剂的NH₃-TPD谱线中NH₃的脱附主要在两个温度范围, 150 °C前脱附的NH₃主要吸附在弱酸中心上, 而150–350 °C脱附的NH₃主要吸附在催化剂表面强酸中心上。添加Ce组分后的Ce-Mn-Ti-O复合氧化物催化剂NH₃-TPD峰面积及峰顶温度与Mn-Ti-O氧化物催化剂基

表1 不同Ce含量的Ce-Mn-Ti-O催化剂组成、结构和SCR活性(160 °C)

Table 1 Composition, structure, and SCR activity (160 °C) of the Ce-Mn-Ti-O catalysts with different Ce contents

Catalyst	$n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Lattice parameters		Surface composition ^a		$10^9 k/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
			$a, b/\text{nm}$	c/nm	$n_{\text{Mn}}/n_{\text{Ti}}$	$n_{\text{Mn}^{4+}}/n_{\text{Mn}^{3+}}$	
TiO ₂	—	56	0.378	0.950	—	—	—
Mn-Ti-O	0.00	149	0.379	0.930	0.51	93/7	1.56
Ce-Mn-Ti-O	0.03	90	0.378	0.945	—	—	3.51
	0.05	121	0.379	0.941	0.57	100/0	3.52
	0.08	125	0.379	0.943	0.73	100/0	3.51
	0.10	144	0.380	0.939	—	—	2.12
	0.18	152	0.380	0.938	—	—	1.52
	0.25	152	0.379	0.937	0.43	100/0	1.37

^adetected by XPS

图3 Mn-Ti-O和Ce-Mn-Ti-O₂催化剂NH₃-TPD谱
Fig.3 NH₃-TPD profiles of Mn-Ti-O and Ce-Mn-Ti-O catalysts

(a) Mn-Ti-O; (b) Ce-Mn-Ti-O ($n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}=0.08$)

本相同。显然, 添加少量的铈氧化物组分对催化剂表面弱酸位和强酸位的酸量和酸强度影响不大, 这与Wu等¹⁸认为加入Ce组分能增加Mn-Ti-O复合氧化物催化剂表面强酸中心数量的结果是不同的。适量铈组分的加入能提高催化剂低温SCR活性可能有其它原因。

在不同铈含量的复合氧化物催化剂的XRD谱图上仅出现锐钛矿TiO₂的衍射峰, 未见与铈或锰有关的晶相衍射峰, 这说明铈和锰组分可能高度分散在Ce-Mn-Ti-O复合氧化物中或以无定型形式存在。选锐钛矿TiO₂的(101)、(200)和(204)三个晶面衍射峰位置(2 θ 值), 按Bragg公式计算不同组成催化剂中锐钛矿TiO₂的晶胞参数, 所得结果列于表1。从表1中可见, Mn-Ti-O复合氧化物的锐钛矿晶胞 c 轴小于纯锐钛矿TiO₂, 这是因为Mn-Ti-O催化剂中Mn⁴⁺离子取代锐钛矿晶格中的Ti⁴⁺离子形成Mn-Ti-O复合氧化物, 而Mn⁴⁺离子半径(0.060 nm^{27,28})小于Ti⁴⁺离子(0.068 nm²⁹), 故 c 轴收缩, 这与Kim等¹⁹的结果一致。从表1可见, 添加Ce组分后的Ce-Mn-Ti-O催化剂的锐钛矿结构 c 轴收缩程度减小。由于铈离子半径(Ce³⁺: 0.114 nm, Ce⁴⁺: 0.097 nm^{30,31})远大于Ti⁴⁺离子, 可以认为铈离子较难取代Ti⁴⁺离子进入锐钛矿TiO₂的晶格, 铈离子可能主要分散在Ce-Mn-Ti-O催化剂表面。从表1XPS结果可以看到, 当Ce/Mn摩尔比不高于0.08时添加Ce组分导致Ce-Mn-Ti-O催化剂表面Mn/Ti摩尔比明显增加, 这说明分散在Ce-Mn-Ti-O催化剂表面Ce组分更易与Mn氧化物结合, 因此Ce组分的加入使Mn-Ti-O催化剂的Mn组分更易富集在催化剂表面。对于Mn-Ti-O复合氧化物催化剂, Mn组分是SCR反应的主要活性组分。^{4,32} 添加Ce

组分后的Ce-Mn-Ti-O催化剂因表面Mn/Ti摩尔比明显增加, 故SCR反应速率常数 k 增加。值得注意的是, 添加Ce组分后的Ce-Mn-Ti-O催化剂不仅表面Mn/Ti摩尔比明显增加, 且Mn⁴⁺/Mn³⁺相对含量也有所增加, Ce-Mn-Ti-O催化剂表面的Mn组分几乎全部以Mn⁴⁺形式存在, 而Mn⁴⁺相对于Mn³⁺有更高的SCR活性。^{4,32} 据此推测, Ce组分的加入不仅使Mn-Ti-O催化剂的Mn组分更易富集在催化剂表面, 而且Ce-O-Mn之间的电荷转移使Mn⁴⁺相对含量增加(Ce⁴⁺-O-Mn³⁺→Ce³⁺-O-Mn⁴⁺), 这是Ce-Mn-Ti-O催化剂SCR反应速率常数 k 增加的另一个原因。当Ce/Mn摩尔比由0.08进一步增加至0.25时, Ce-Mn-Ti-O催化剂表层Mn/Ti摩尔比急剧下降。已有结果表明Mn氧化物与Ce氧化物可形成二元复合氧化物固溶体,^{33,34} 但前面的XRD结果未观察到Ce-O-Mn复合氧化物晶相。可以认为, 随Ce含量进一步增加, 富集在催化剂表面的Mn组分与Ce组分形成无定型结构的多层聚集的Ce-O-Mn物种, 导致催化剂Mn/Ti摩尔比下降和催化剂SCR活性的下降。

为进一步探讨Ce-Mn-Ti-O复合氧化物催化剂Mn活性组分与助剂Ce组分之间的相互作用, 图4表示了不同铈含量的Ce-Mn-Ti-O催化剂的H₂-TPR谱。从图4中可看出, 单纯MnO₂有两个耗氢峰(图4b), 峰顶温度分别为450和595 °C, 对应于MnO₂→Mn₂O₃→MnO的两个还原阶段。³⁵ 与之相比, Mn-Ti-O复合氧化物催化剂中锰氧化物组分的还原温度前移至365和450 °C (图4c), 表明Mn-Ti-O之间

图4 不同Ce/Mn摩尔比的Ce-Mn-Ti-O催化剂H₂-TPR谱
Fig.4 H₂-TPR profiles of Ce-Mn-Ti-O catalysts with different Ce/Mn molar ratios

(a) TiO₂, (b) MnO₂, (c) Mn-Ti-O, (d-g) Ce-Mn-Ti-O;
 $n_{\text{Ce}}/n_{\text{Mn}}$: (d) 0.05, (e) 0.08, (f) 0.18, (g) 0.25

的相互作用显著地增加了锰氧化物组分的可还原性. 添加铈的 Ce-Mn-Ti-O 催化剂耗氢峰峰顶温度移至 290 和 400 °C (图 4(d-e)), 且随着 Ce 含量的增加, Ce-Mn-Ti-O 催化剂的 290 °C 处耗氢峰面积增大. 说明 Ce-O-Mn 之间的相互作用促进了 Mn 离子的还原. 但是, 当 Ce/Mn 摩尔比超过 0.08, Ce-Mn-Ti-O 催化剂位于 290 °C 附近的耗氢峰向高温移动, 且 400 °C 附近的耗氢峰面积明显增加(图 4(f-g)). 这说明添加适量铈组分可增强 Ce-Mn-Ti-O 催化剂可还原性, 从而提高催化剂低温 SCR 活性, 而过量铈组分(Ce/Mn 摩尔比>0.08)的加入, 可能形成多层聚集的 Ce-O-Mn 物种, 使 Ce-Mn-Ti-O 催化剂的可还原性下降, 导致催化剂的 SCR 活性降低.

4 结 论

添加铈组分能显著提高 Mn-Ti-O 催化剂的低温 SCR 活性. 适量铈组分的加入对 Mn-Ti-O 催化剂表面酸性影响不大, 但可以增加催化剂活性组分 Mn 物种的表面浓度、提高 Mn^{4+}/Mn^{3+} 的相对含量和 Mn 物种的可还原性, 从而提高 Ce-Mn-Ti-O 催化剂的低温 SCR 活性. 本工作的研究成果为深入认识 Ce-Mn-Ti-O 复合氧化物催化剂中铈组分的助催化作用和进一步优化锰基氧化物催化剂低温 SCR 性能提供了参考信息.

References

- (1) Smirniotis, P. G.; Sreekanth, P. M.; Pena, D. A.; Jenkins, R. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6436.
- (2) Ettireddy, P. R.; Ettireddy, N.; Mamedov, S.; Boolchand, P.; Smirniotis, P. G. *Appl. Catal. B* **2007**, *76*, 123.
- (3) Smirniotis, P. G.; Pena, D. A.; Uphade, B. S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, *40*, 2479.
- (4) Pena, D. A.; Uphade, B. S.; Smirniotis, P. G. *J. Catal.* **2004**, *221*, 421.
- (5) Qi, G. S.; Yang, R. T. *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 217.
- (6) Shen, B. X.; Liu, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3009. [沈伯雄, 刘 亭. 物理化学学报, **2010**, *26*, 3009.]
- (7) Lin, T.; Zhang, Q. L.; Li, W.; Gong, M. C.; Xing, Y. X.; Chen, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1127. [林 涛, 张秋林, 李 伟, 龚茂处, 幸怡汛, 陈耀强. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1127.]
- (8) Aylor, A. W.; Lobree, L. J.; Reimer, J. A.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1997**, *170*, 390.
- (9) Wu, Z.; Jiang, B. Q.; Liu, Y. *Appl. Catal. B* **2008**, *79*, 347.
- (10) Sreekanth, P. M.; Pena, D. A.; Smirniotis, P. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6444.
- (11) Long, R. Q.; Yang, R. T.; Chang, R. *Chem. Commun.* **2002**, 452.
- (12) Carja, G.; Kameshima, Y.; Okada, K.; Madhusoodana, C. D. *Appl. Catal. B* **2007**, *73*, 60.
- (13) Roy, S.; Viswanath, B.; Hegde, M. S.; Madras, G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6002.
- (14) Wu, Z. B.; Jiang, B. Q.; Liu, Y.; Zhao, W. R.; Guan, B. H. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *145*, 488.
- (15) Qi, G.; Yang, R. T. *J. Catal.* **2003**, *217*, 434.
- (16) Tang, X.; Hao, J.; Yi, H.; Li, J. *Catal. Today* **2007**, *126*, 406.
- (17) Qi, G.; Yang, R. T.; Chang, R. *Appl. Catal. B* **2004**, *51*, 93.
- (18) Wu, Z. B.; Jin, R. B.; Liu, Y.; Wang, H. Q. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2217.
- (19) Kim, Y. J.; Kwon, H. J.; Nam, I. S.; Choung, J. W.; Kil, J. K.; Kim, H. J.; Cha, M. S.; Yeo, G. K. *Catal. Today* **2010**, *151*, 244.
- (20) Marin, P.; Fissore, D.; Barresi, A. A.; Ordóñez, S. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2009**, *48*, 311.
- (21) Tang, F.; Xu, B.; Shi, H.; Qiu, J.; Fan, Y. *Appl. Catal. B* **2010**, *94*, 71.
- (22) Ni, Z.; Chen, A.; Fang, C.; Wang, L.; Yu, W. *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70*, 632.
- (23) Ballarini, N.; Cavani, F.; Marion, P.; Tonielli, N.; Trifirò, F. *Catal. Today* **2009**, *142*, 170.
- (24) Cheng, R.; Shu, Y.; Li, L.; Zheng, M.; Wang, X.; Wang, A.; Zhang, T. *Appl. Catal. A* **2007**, *316*, 160.
- (25) Heinrich, F.; Schmidt, C.; Löffler, E.; Menzel, M.; Grünert, W. *J. Catal.* **2002**, *212*, 157.
- (26) Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Soria, J.; Conesa, J. C. *J. Catal.* **1999**, *182*, 367.
- (27) Tsuji, T.; Nagao, M.; Yamamura, Y.; Tien Tai, N. *Solid State Ionics* **2002**, *154-155*, 381.
- (28) Villaseñor, J.; Reyes, P.; Pecchi, G. *Catal. Today* **2002**, *76*, 121.
- (29) Mohamed, M. M.; Othman, I.; Mohamed, R. M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *191*, 153.
- (30) Nolan, M. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6671.
- (31) Nguyen, T. D.; Dinh, C. T.; Do, T. O. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 1309.
- (32) Xu, W. Q.; Yu, Y. B.; Zhang, C. B.; He, H. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1453.
- (33) Li, H.; Qi, G.; Tana; Zhang, X.; Huang, X.; Li, W.; Shen, W. *Appl. Catal. B* **2011**, *103*, 54.
- (34) Borker, P.; Salker, A. V. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *103*, 366.
- (35) Kapteijn, F.; Singoredjo, L.; Andreini, A.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. B* **1994**, *3*, 173.