

载体 TiO₂ 晶型对甲醇选择氧化性能的影响

刘经纬^{1,2}, 傅玉川², 沈俭^{1,2*}

(1. 中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院, 江苏 南京 210048;

2. 南京大学化学化工学院, 江苏 南京 210023)

摘要:以比表面积相近的锐钛和金红石 TiO₂ 为载体, 制备了负载钒氧和硫酸根物种的催化剂, 比较了催化甲醇选择氧化的性能。结果表明, 与金红石负载的催化剂相比, 锐钛负载的钒氧催化剂具有较好的氧化性和酸性, 在反应温度为 433 K 时, 甲醇氧化的转化率较为接近, 但产物中甲醛和甲酸甲酯的总选择性为 63%, 高于金红石负载催化剂上的 54%。硫酸根的引入增加了甲醇转化率和甲缩醛选择性, 在金红石负载型催化剂上尤为明显, 甲缩醛选择性提高至 88%。

关键词: 锐钛; 金红石; 钒氧物种; 甲醇; 氧化

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0112-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.024

Effect of TiO₂ crystalline type on selective oxidation performance of methanol

LIU Jing-wei^{1,2}, FU Yu-Chuan², SHEN Jian-yi^{2*}

(1. Nanjing Research Institute, Sinopec Yangzi Petrochemical Company Ltd., Nanjing 210048, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Using separately anatase and rutile TiO₂ with similar specific surface areas as supporter, the catalysts supported vanadia and sulfate species are prepared. Their catalytic behaviors for the selective oxidation of methanol are evaluated and compared. It is found that anatase TiO₂ supported vanadia catalyst exhibits superior redox and acidity properties than rutile TiO₂ supported catalyst. Although these un-doped sulfate catalysts supported by two supporters exhibit a similar conversion of methanol oxidation at 433 K, total selectivity of formaldehyde and methyl formate for the anatase TiO₂ based catalyst can reach 63%, higher than the 54% selectivity for rutile TiO₂ based catalyst. Addition of sulfate further enhances the conversion of methanol and the selectivity to dimethoxymethane, which is more significant over rutile TiO₂ based catalyst that can improve the selectivity of dimethoxymethane to as high as 88%.

Key words: anatase; rutile; vanadia species; methanol; oxidation

负载型钒基氧化物在甲醇氧化合成甲醛和甲酸甲酯^[1-2]、邻二甲苯氧化为邻二甲苯酸酐^[3]、烷烃脱氢^[4]和 SCR^[5]等众多反应中有着重要的应用, 一直受到催化研究者的广泛关注。一般认为, 钒物种和载体之间的相互作用对催化剂的性质产生影响^[6-7]。近年来, 已有许多关于负载型钒基催化剂的结构性质、载体和钒物种相互作用以及对催化性能的影响的研究和报道^[6-7]。

TiO₂ 作为催化剂或载体用于许多催化反应^[8-10]。通常, TiO₂ 可以锐钛、金红石和板钛矿 3 种不同的晶相存在。在有关光催化剂或催化剂载体的研究中一般都选用表面积较高的锐钛, 而金红石 TiO₂ 的表面积较低, 研究相对较少。Vejux 和 Courtine 等^[11]发现, 锐钛负载的钒氧化物比金红石负载的钒氧化物具有更高的活性。然而, Cai 和 Ozkan 等^[12]观察到金红石和锐钛负载 V₂O₅ 对于 SCR 反应具有相近的催化活性。Chary 等^[13]比较了锐钛和金红石 TiO₂ 负载 V₂O₅ 催化剂上的 3-甲基

吡啶氧化性能, 结果发现前者的催化活性更高。

甲醇选择氧化生成甲缩醛是氧化-还原反应和酸催化缩合反应的耦合, 要求催化剂同时具有匹配的氧化-还原中心和酸中心^[14]。Liu 等^[8]研究发现, 锐钛 TiO₂ 纳米管负载 V₂O₅ 并经过硫酸钛修饰后, 具有匹配的氧化-还原性和酸性, 可有效催化甲醇选择氧化生成甲缩醛。

笔者以表面积相近的锐钛、金红石 2 种 TiO₂ 为载体, 采用等量浸渍法制备了负载型钒氧催化剂, 并采用硫酸根进行改性。以 XRD、Raman、FT-IR、TPR、氨吸附量热和异丙醇探针反应等技术对催化剂的结构和表面性质进行表征, 考察载体晶型结构对催化甲醇选择氧化反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 钛酸丁酯、乙醇、碳酸铵、硫酸钡、硝酸银、氢氧化钠、盐酸、偏钒酸铵、草酸、异丙醇以及甲醇,

收稿日期: 2018-04-20; 修回日期: 2018-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(20673055)

作者简介: 刘经纬(1978-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为多相催化, liujingw.yzsh@sinopec.com; 沈俭(1956-), 男, 博士, 教授, 研究方向为多相催化, 通讯联系人, jyshen@nju.edu.cn。

均为分析纯;H₂TiO₃ 为工业级。

仪器:Philips 公司生产的 X'Pert 型 X-射线仪;Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪;Renishaw Invia Raman 光谱仪;Bruker Vector 22 红外光谱仪;TPR 测定自行组装装置;Tian-Calvet C-80 型(Setaram 公司生产)热流式量热仪;固定床微反评价装置。

1.2 催化剂制备

锐钛型 TiO₂ 载体以钛酸丁酯和乙醇为原料,滴加 HNO₃ 水溶液形成溶胶,经 353 K 干燥成凝胶,而后在空气中经 773 K 焙烧 3 h,记为 TiO₂-A。

金红石型 TiO₂ 的制备参考文献[15],样品记为 TiO₂-R。

TiO₂ 负载的钒氧催化剂采用等量浸渍法制备。硫酸根的浸渍是将未焙烧的负载钒物种的样品按硫酸根质量分数为 5%的比例浸渍于 Ti(SO₄)₂ 水溶液中。将负载钒物种以及同时负载钒和硫酸根的 2 种类型的样品分别在空气中 673 K 焙烧 1 h,所制备催化剂分别记作 5V/TiO₂-A、5V-SO₄²⁻/TiO₂-A、5V/TiO₂-R 和 5V-SO₄²⁻/TiO₂-R,其中 5 代表催化剂中的钒的质量分数为 5%(以 V₂O₅ 计)。

1.3 催化剂表征

XRD 采用 X'Pert 型 X-射线仪进行测定;比表面在 ASAP 2020 上完成;Raman 光谱在 Renishaw Invia Raman 上进行;粉末 FT-IR 光谱测定在

Bruker Vector 22 红外光谱仪上进行;TPR 采用体积分数为 5.15% H₂/N₂ 混合气(40 mL/min)。

异丙醇探针反应在固定床反应器中进行。常压下,异丙醇以鼓泡方式进入,鼓泡用气体为 V(O₂)/V(N₂)=1/4 的混合气,流量为 60 mL/min,鼓泡器水浴温度控制在 295 K,用配有 FID 的气相色谱(102G,上分厂)进行在线分析。

吸附量热于 423 K 下采用 C-80 型热流式微量量热仪进行测定。

1.4 甲醇氧化活性测定

甲醇氧化活性在 U 型玻璃反应器中测定。每次测定催化剂的装填量为 0.2 g。反应气组成为甲醇 2.0 mL/min、O₂ 6.0 mL/min、N₂ 30.0 mL/min。甲醇通过鼓泡带入反应器。反应进气和尾气采用配有 Porapak N 填充柱的 FID 以及配有 TDX-01 的 TCD 检测器进行分析。

2 实验结果及讨论

2.1 S_{BET} 和 XRD 分析

各样品的比表面积如表 1 所示。TiO₂-A 和 TiO₂-R 样品的比表面积分别为 49 m²/g 和 58 m²/g,负载 V₂O₅ 之后样品的比表面积有所降低,硫酸根的引入进一步降低催化剂的表面积,这是因为硫酸根促使表面钒物种聚集,从而降低了表面积^[16]。

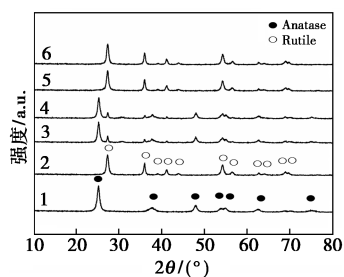
(上接第 111 页)

- [2] Zeinab M, Khalil F, Abolfazl B, *et al.* Synthesis and characterization of fast-swelling porous superabsorbent hydrogel based on starch as a hemostatic agent [J]. *Journal of Biomaterials Science*, 2015, 26(18): 1439-51.
- [3] Zdanowicz M, Schmidt B, Spychaj T. Starch graft copolymers as superabsorbents obtained via reactive extrusion processing [J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2010, 12(2): 14-17.
- [4] Ge H, Wang S. Thermal preparation of chitosan-acrylic acid superabsorbent: Optimization, characteristic and water absorbency [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 113(113): 296-303.
- [5] 朱友良, 余燕. 日用型高吸水性树脂的改性进展 [J]. *天津化工*, 2006, 20(1): 14-16.
- [6] Cui L, Jia J, Guo Y, *et al.* Preparation and characterization of IPN hydrogels composed of chitosan and gelatin cross-linked by genipin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99(1): 31-38.
- [7] 王翠玲, 侯宝龙, 刘书林, 等. 聚(丙烯酸-醋酸乙烯酯)-聚乙烯醇互穿网络高吸水性树脂的合成 [J]. *精细化工*, 2015, 32(3): 245-249.
- [8] 胡灯, 李琼, 赵彦生, 等. 改性聚天冬氨酸/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)互穿网络吸水性树脂的制备及表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(10): 30-35.
- [9] 牛育华, 骆筱, 廉玉起, 等. KGM/HA/AA 复合高吸水性树脂的制备及其性能 [J]. *现代化工*, 2017(3): 125-128.
- [10] 卢静琼, 李银辉, 胡灯, 等. 耐盐型聚天冬氨酸/壳聚糖互穿网络吸水树脂制备 [J]. *化工新型材料*, 2016(4): 53-56.
- [11] 刘佳. 羽毛蛋白基半互穿网络高吸水性树脂的制备及其性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [12] 郭永超, 郑玉刚, 赵彦生. 淀粉/丙烯酸/PVA 互穿网络高吸水性树脂的合成 [J]. *山西化工*, 2011, 31(3): 4-6.
- [13] Liu J, Li Q, Su Y, *et al.* Synthesis of wheat straw cellulose-g-poly (potassium acrylate)/PVA semi-IPNs superabsorbent resin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1): 539-46.
- [14] 张辉, 孙举. AA/AMPS 高吸水树脂的合成 [J]. *河南化工*, 1996(1): 11-13.
- [15] 张太亮, 范开鑫, 刘婉琴, 等. P(AA/AM/APEG)/纳米二氧化硅复合高吸水树脂的合成及性能 [J]. *精细化工*, 2017, 34(2): 145-151.
- [16] 韩玉红. 丙烯酸互穿网络高吸水性树脂的制备及性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- [17] 程志强, 杨鸿嘉, 康立娟, 等. 木耳菌糠基农用复合保水剂制备与吸水保水性能研究 [J]. *灌溉排水学报*, 2016, 35(1): 83-88.
- [18] 江照洋, 蔡会武, 王瑾璐. 丙烯酸/淀粉/SPS 互穿网络高吸水树脂的合成研究 [J]. *化工新型材料*, 2009, 37(9): 79-82. ■

表 1 载体及负载型催化剂比表面积

样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
TiO ₂ -A	49	5V-SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ -A	39
TiO ₂ -R	58	5V/TiO ₂ -R	47
5V/TiO ₂ -A	40	5V-SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ -R	41

不同载体及其负载催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,所制备的 2 种载体分别为锐钛(JCPDS 89-4921)和金红石晶型(JCPDS 84-1285),钒和硫酸根负载后,均未检测到晶相 V₂O₅ 和含硫物种的特征峰,表明钒和硫酸根在载体上高度分散。对于锐钛型 TiO₂,负载钒物种后,样品中出现较弱的金红石特征峰,这是由于钒的负载促使亚稳相的锐钛部分转化为稳定的金红石相,这与 Banares 等的观察相一致^[17]。

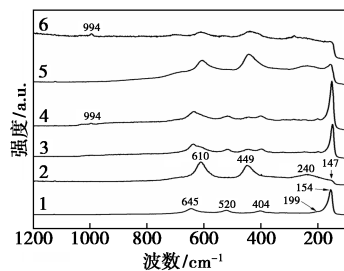


1—TiO₂-A; 2—TiO₂-R (b); 3—5V₂O₅/TiO₂-A (c);
4—5V₂O₅-SO₄²⁻/TiO₂-A (d); 5—5V₂O₅/TiO₂-R;
6—5V₂O₅-SO₄²⁻/TiO₂-R

图 1 各样品的 XRD 谱图

2.2 Raman 和 IR 光谱

各样品的 Raman 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,154、199、404、520 cm^{-1} 和 620 cm^{-1} 处的峰为锐钛的 Raman 响应^[18]; 147、240、449 cm^{-1} 和 610 cm^{-1} 处的峰为金红石的 Raman 响应^[19]。将

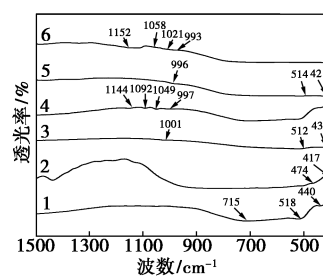


1—TiO₂-A; 2—TiO₂-R; 3—5V₂O₅/TiO₂-A;
4—5V₂O₅-SO₄²⁻/TiO₂-A; 5—5V₂O₅/TiO₂-R;
6—5V₂O₅-SO₄²⁻/TiO₂-R

图 2 各样品的 Raman 光谱

2 种晶型 TiO₂ 负载钒物种后,994 cm^{-1} 处未观测到 V₂O₅ 晶相的对称伸缩振动,表明钒物种在催化剂中高度分散。TiO₂-A 负载 V₂O₅ 上观察到较弱的金红石 TiO₂ 的特征峰,说明锐钛部分转变为金红石型 TiO₂,这与 XRD 的结果一致。对于硫酸根修饰的催化剂,在 994 cm^{-1} 处有微弱的 Raman 响应,说明硫酸根促使表面钒物种发生聚集,Raman 光谱具有比 XRD 更高的灵敏度。

各种催化剂的红外谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,TiO₂-A 样品中,440、518 cm^{-1} 和 715 cm^{-1} 处对应为锐钛 Ti—O 键的弯曲振动,而 417 cm^{-1} 和 474 cm^{-1} 对应为金红石 Ti—O 键的弯曲振动^[20]。5V/TiO₂-A 和 5V/TiO₂-R 样品中,1 001 cm^{-1} 和 996 cm^{-1} 分别对应为高度分散态钒物种的 V=O 吸收振动^[21]。经硫酸根修饰后,在 1 021、1 092 cm^{-1} 和 1 144 cm^{-1} 处观察到硫物种的对称和反对称振动^[22]。

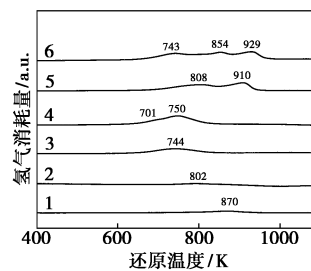


1—TiO₂-A; 2—TiO₂-R; 3—5V₂O₅/TiO₂-A;
4—5V₂O₅-SO₄²⁻/TiO₂-A; 5—5V₂O₅/TiO₂-R;
6—5V₂O₅-SO₄²⁻/TiO₂-R

图 3 各样品的红外吸收光谱

2.3 氧化-还原性和酸性

不同催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,锐钛和金红石型 TiO₂ 在还原过程中均有一弱还原峰。在锐钛表面负载 V₂O₅ 后,744 K 出

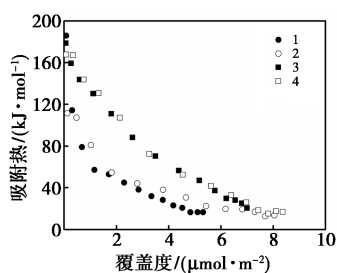


1—TiO₂-A; 2—TiO₂-R; 3—5V/TiO₂-A;
4—5V-SO₄²⁻/TiO₂-A; 5—5V/TiO₂-R;
6—5V-SO₄²⁻/TiO₂-R

图 4 催化剂氢气程序升温还原结果

现耗氢峰,对应为分散态 V⁵⁺-V³⁺ 的还原^[23-25];硫酸根的引入使得该还原峰向低温方向轻微移动,并且还原峰面积大于未经硫酸根修饰的样品,说明硫酸根的引入使得钒物种更易还原,也有可能对应硫酸根的还原。金红石负载型催化剂中也观察到相似的还原行为。比较金红石和锐钛 TiO₂ 负载的钒物种催化剂,前者的还原峰温高于后者,说明锐钛表面钒物种更易还原。

氨吸附量热结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,5V/TiO₂-R 和 5V/TiO₂-A 上,氨吸附的初始吸附热分别为 186 kJ/mol 和 179 kJ/mol,饱和覆盖度分别为 5.3 μmol/m² 和 7.0 μmol/m²。将硫酸根引入到以上催化剂中,不同 TiO₂ 载体负载的催化剂表面酸中心数量均得到提高,但氨初始吸附热有所降低,这归因于催化剂中聚合态的硫物种与氨气作用发生吸热反应^[25]。



1—5V/TiO₂-R; 2—5V-SO₄²⁻/TiO₂-R;
3—5V/TiO₂-A; 4—5V-SO₄²⁻/TiO₂-A

图 5 423K 下氨气吸附量热结果

有氧条件下,异丙醇在酸中心生成脱水产物丙烯或二异丙醚,在氧化中心生成脱氢产物丙酮^[26-27]。423 K 下异丙醇在催化剂上的反应结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,在 2 种载体上,异丙醇的转化率很低,主要产物为丙烯,丙酮很少,说明载体仅有较弱的酸性,几乎没有氧化性。钒物种负载后,异丙醇转化率均得到提高,且以氧化产物丙酮为主,说明催化剂的氧化性大大增强。5V/TiO₂-A

表 2 423 K 异丙醇空气氧化探针反应

催化剂	转化率/ %	选择性/%		
		丙烯	丙酮	二异丙醚
TiO ₂ -A	0.9	99	1	0
TiO ₂ -R	0.1	99	1	0
5V/TiO ₂ -A	24.0	19	72	9
5V-SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ -A	21.0	28	55	17
5V/TiO ₂ -R	7.0	2	98	0
5V-SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ -R	7.0	14	86	0

比 5V/TiO₂-R 具有更高的异丙醇转化率及脱水产物选择性,这是由于前者具有更强的表面酸性。经硫酸根修饰后,脱水产物的选择性有所提高,表明硫酸根的引入增强了表面酸性。

2.4 甲醇氧化反应

甲醇选择氧化的反应结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,甲醇在 5V/TiO₂-A 和 5V/TiO₂-R 2 种催化剂上,相同的温度下转化率基本相近,当反应温度为 413 K 时,甲缩醛的选择性分别为 86% 和 83%。随着温度的升高,甲缩醛的选择性降低,甲醛和甲酸甲酯的选择性升高,但在 2 种催化剂上甲醛和甲酸甲酯的生成速率不同。在锐钛负载的 V₂O₅ 催化剂上形成较多的甲酸甲酯,而在金红石负载的催化剂上生成了较多的甲醛。因此,甲醇氧化反应中,催化剂的氧化-还原性和酸性相匹配时,产生较多的甲缩醛^[14],若催化剂碱性较强时(强于形成甲缩醛时的催化剂酸碱性的),将会产生甲酸甲酯。以上反应结果和上述因素有关。

表 3 甲醇选择氧化结果

催化剂	温度/ K	转化 率/%	选择性/%				碳氧 化物
			甲醛	甲酸 甲酯	甲缩醛	二甲醚	
5V/TiO ₂ -A	413	14	3	11	86	0	0
	433	25	18	48	33	0	0
5V/TiO ₂ -R	413	13	12	5	83	0	0
	433	26	38	16	46	0	0
5V-SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ -A	413	16	3	5	91	1	0
	433	30	23	27	48	2	0
5V-SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ -R	413	15	0	0	100	0	0
	433	32	7	4	88	0	0

催化剂经 SO₄²⁻ 修饰后,甲醇转化率和甲缩醛选择性都得到提高。氨吸附量热和异丙醇探针反应表明,SO₄²⁻ 的引入提高了催化剂的表面酸性。TPR 的分析结果表明,SO₄²⁻ 的引入使得还原峰向低温移动,催化剂的氧化能力也略有增强。因此,甲醇转化率和甲缩醛选择性提高与催化剂表面氧化-还原性和酸性增强有关。特别地,在 5V-SO₄²⁻/TiO₂-A 上,甲醇转化率和甲缩醛选择性提高的同时,也有少量二甲醚形成,这与 5V-SO₄²⁻/TiO₂-A 具有较强的表面酸性有关,而在 5V/TiO₂-R 催化剂上引入硫酸根并没有形成二甲醚,433 K 下甲缩醛的选择性为 88%,生成的甲醛与甲酸甲酯也较少,这与其氧化性与表面酸性较为匹配有关。

3 结论

采用溶胶-凝胶和沉淀法制备了锐钛和金红石型 TiO_2 2 种载体,并负载了 V_2O_5 与 SO_4^{2-} ,用于甲醇选择氧化合成甲缩醛。在较低的反应温度下,甲醇在锐钛和金红石负载的 V_2O_5 催化剂上主要产物是甲缩醛。随着反应温度的提高,锐钛负载催化剂上具有较高的甲酸甲酯选择性,而金红石 TiO_2 负载的 V_2O_5 催化剂上具有较高的甲醛选择性。硫酸根引入到催化剂中提高了表面酸性,甲醇转化率和甲缩醛的选择性都得到大幅度提高。其中,金红石担载的 $5\text{V-SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-R}$ 上,甲缩醛的选择性很高,这与其氧化-还原性与表面酸性比较匹配有关。

参考文献

- [1] Roozeboom F, Cordingly P D, Gellings P J. Vanadium oxide monolayer catalysts: The vapor-phase oxidation of methanol [J]. *Journal of Catalysis*, 1981, 68(2): 464-472.
- [2] Elmi A S, Tronconi E, Cinzia Cristiani, et al. Mechanism and active sites for methanol oxidation to methyl formate over coprecipitated vanadium-titanium oxide catalysts [J]. *Industry Engineering Chemical Research*, 1989, 28(4): 387-393.
- [3] Cavani F, Cortelli C, Frattini A, et al. The characterization of the V species and the identification of the promoting effect of dopants in V/Ti/O catalysts for *o*-xylene oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2006, 118(3-4): 298-306.
- [4] Grabowski R, Pietrzyk S, Sloczynski J, et al. Kinetics of the propane oxidative dehydrogenation on vanadia/titania catalysts from steady-state and transient experiments [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 232(1-2): 277-288.
- [5] Mutin P H, Popa A F, Vioux A, et al. Nonhydrolytic vanadia-titania xerogels: Synthesis, characterization, and behavior in the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 69(1-2): 49-57.
- [6] Forzatti P, Tronconi E, Elmi A S, et al. Methanol oxidation over vanadia-based catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157(1-2): 387-408.
- [7] Busca G, Elmi A S, Forzatti P. Mechanism of selective methanol oxidation over vanadium oxide-titanium oxide catalysts: A FT-IR and flow reactor study [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(20): 5263-5269.
- [8] Liu J, Fu Y, Sun Q, et al. TiO_2 nanotubes supported V_2O_5 for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 116(1-3): 614-621.
- [9] Cortes-Jacome M A, Chavez C A, Ramirez-Verduzco L F, et al. WO_3/TiO_2 catalysts via titania nanotubes for the oxidation of dibenzothiophene [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(26): 6605-6614.
- [10] Lin C H, Le C H, Chao J H, et al. Photocatalytic generation of H_2 gas from neat ethanol over Pt/ TiO_2 nanotube catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2004, 98(1): 61-66.
- [11] Vejux A, Courtine P. Interfacial reactions between V_2O_5 and TiO_2 (anatase): Role of the structural properties [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, 23(1-2): 93-103.
- [12] Cai Y, Ozkan U S. Vanadia/titania catalysts in selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. *Applied Catalysis*, 1991, 78(2): 241-255.
- [13] Chary K V R, Kishan G, Lakshmi K, et al. Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on titania [J]. *Langmuir*, 2000, 16(18): 7192-7199.
- [14] Tatibouet J M. Methanol oxidation as a catalytic surface probe [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 148(2): 213-252.
- [15] 张惠良, 张琦, 沈俭一, 等. 一种纳米金红石型二氧化钛的制法: 中国, 159753.4 [P]. 2004-07-19.
- [16] Dunn J P, Jehng J M, Kim D S, et al. Interactions between surface vanadate and surface sulfate species on metal oxide catalysts [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(32): 6212-6218.
- [17] Banares M A, Alemany L J, Jimenez M C, et al. The role of vanadium oxide on the titania transformation under thermal treatments and surface vanadium states [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 124(1): 69-76.
- [18] Reddy B M, Khan A, Yamada Y, et al. Structural characterization of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalysts by raman and XPS techniques [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(22): 5162-5167.
- [19] Amin S S, Nicholls A W, Xu T T. A facile approach to synthesize single-crystalline rutile TiO_2 one-dimensional nanostructures [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(43): 445609-445610.
- [20] Mohamed M M, Bayoumy W A, Khairy M, et al. Synthesis and structural characterization of TiO_2 and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ nanoparticles assembled by the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 97(1-3): 66-77.
- [21] Oliveri G, Ramis G, Busca G, et al. Thermal stability of vanadia-titania catalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1993, 3(12): 1239-1249.
- [22] Kustov A L, Kustova M Y, Fehrmann R, et al. Vanadia on sulphated-ZrO₂, a promising catalyst for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 58(1-2): 97-104.
- [23] Besselmann S, Freitag C, Hinrichsen O, et al. Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(21): 4633-4638.
- [24] Poelman H, Sels B F, Olea M, et al. New supported vanadia catalysts for oxidation reactions prepared by sputter deposition [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 245(1): 156-172.
- [25] Desmartin-Chomel A, Flores J L, Bourane A, et al. Calorimetric and FT-IR study of the acid properties of sulfated titanias [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(2): 858-863.
- [26] Kulkarni D, Wachs I E. Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: Number of active surface sites and turnover frequencies [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 237(1-2): 121-137.
- [27] Ge J, Xue M, Sun Q, et al. Surface acidic and redox properties of V-Zr-O catalysts for the selective oxidation of toluene to benzaldehyde [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 278(1-2): 209-214. ■