

Synthesis of WO_3/TiO_2 catalysts from different tungsten precursors and their catalytic performances in the SCR

Byeong Woo Lee[†] and Jin Hee Lee

Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received August 5, 2014)

(Revised September 16, 2014)

(Accepted September 26, 2014)

Abstract An investigation of the influence of WO_3 addition with different precursors and preparation methods on the phase formation and selective catalytic reduction (SCR) efficiency of anatase- TiO_2 powders has been carried out. An anatase- TiO_2 synthesized by precipitation process was used as a catalyst support. For $WO_3(10\text{ wt}\%)/TiO_2$, the W loading to the TiO_2 support led to the lower in anatase to rutile transition temperature to $\sim 900^\circ\text{C}$ from 1200°C of the TiO_2 support alone. In the case of $WO_3(10\text{ wt}\%)/TiO_2$ SCR powders obtained from a wet process with ammonium meta-tungstate (AMT) precursor, the highest NO_x conversion efficiency was achieved at 450°C remaining high efficiency at 500°C , while the same composition prepared from a dry process with WO_3 addition showed the lowered efficiency with temperature after reaching the efficiency maximum at 350°C . The same tendency has been found that the $V_2O_5(5\text{ wt}\%)-WO_3(10\text{ wt}\%)/TiO_2$ SCR powders obtained from the wet process with AMT precursor has shown the superior NO_x conversion efficiency over 90 % in a wider temperature range of $300\sim 500^\circ\text{C}$.

Key words WO_3 precursors, Selective catalytic reduction (SCR), WO_3/TiO_2 , NO_x conversion, TiO_2

텅스텐(W) 원료에 따른 WO_3/TiO_2 SCR 촉매의 제조 및 촉매능

이병우[†], 이진희

한국해양대학교 재료공학과, 부산, 137-791

(2014년 8월 5일 접수)

(2014년 9월 16일 심사완료)

(2014년 9월 26일 게재확정)

요약 Anatase TiO_2 에 각기 다른 텅스텐(W) 함유원료와 제조방법을 적용하여 WO_3 촉매가 첨가된 SCR(selective catalytic reduction)용 분말을 합성하였으며, W 촉매 첨가가 합성분말의 상합성 및 SCR 촉매능에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 촉매의 지지체인 TiO_2 는 침전법으로 anatase 상으로 합성되었으며, anatase에서 고온상인 rutile로의 상전이 온도는 1200°C 였으나, WO_3 를 10 wt% 첨가할 경우 이 상전이 온도는 900°C 로 낮아졌다. 건식으로 WO_3 분말을 직접 첨가하여 $WO_3(10\text{ wt}\%)/TiO_2$ 를 제조한 경우 350°C 에서 NO_x 제거 촉매능이 최고점에 이르나 온도증가에 따라 그 효율이 상당히 감소하였다. 암모늄-메타-텅스테인트를 습식으로 첨가하여 제조한 경우, 보다 고온인 450°C 에서 촉매능이 최고점에 이르렀으며 온도에 따른 효율감소 폭도 적었다. 이와 같은 경향은 WO_3 와 V_2O_5 를 동시 첨가하여 제조한 $V_2O_5(5\text{ wt}\%)-WO_3(10\text{ wt}\%)/TiO_2$ 촉매에서도 나타났다. 즉, 암모늄-메타-텅스테인트를 습식으로 첨가한 경우, WO_3 를 직접 첨가한 경우에 비해 넓은 온도범위($300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$)에 걸쳐 90 %에 이상의 우수한 NO_x 변환효율을 보였다.

1. 서론

TiO_2 (anatase)는 3.2 eV의 밴드갭을 가지며 자외선 영역의 광학적 자극에 의해 전도전자 및 라디칼의 형성 등

높은 광촉매능과 광전 효율을 가져 광촉매를 비롯한 각종 광화학 기능성 소재로 각광받고 있는 소재이다[1]. 최근 이러한 TiO_2 의 높은 광촉매능을 이용하여 공기중은 물론 물속의 유기물, 세균을 포함한 유독물질을 광분해 하려는 시도들이 이루어지고 있다[1, 2]. 하지만 TiO_2 단독으로는 비교적 큰 밴드갭으로 인해 가시광선에서의 광촉매 효율이 낮은 단점이 있다. 따라서 다른 촉매금속 산화물 원소의 추가를 통해 자외선은 물론 가시광선에서

[†]Corresponding author

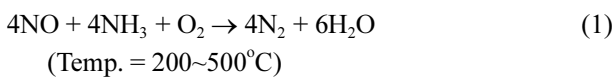
Tel: +82-51-410-4356

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: bwlee@kmou.ac.kr

도 효율이 우수한 광촉매를 합성하려는 시도들이 이루어지고 있다. TiO_2 에 WO_3 를 첨가(담지, loading)할 경우 이러한 광촉매 효율이 증진되는 것으로 알려져 있다[3, 4].

또한 최근 WO_3 첨가된 TiO_2 의 용도로는 발전소, 대규모 화학공장, 도시 소각로 등 고정원에서 발생하는 NO_x 를 제거하기 위한 선택적촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)의 촉매소재로 그 응용이 활발히 진행되고 있다[5-7]. SCR법은 촉매의 존재 하에 암모니아 가스를 주입 하여 NO 를 물과 N_2 로 환원시키는 방법으로 공정 및 반응조건에 따라 NO 는 주로 다음 (1)과 같은 반응을 통해 분해된다[5].



SCR 기술과 관련되어 V_2O_5 촉매가 첨가된 TiO_2 (V_2O_5/TiO_2)가 가장 잘 알려져 있으며 고정원의 NO_x 제거에 높은 활성을 보여주고 있다[8, 9]. 이때 촉매금속산화물이 첨가 되어 있지 않을 경우, 즉 TiO_2 지지체만으로는 NO_x 제거 효율이 매우 낮은 것으로 알려져 있다[9]. 이 V_2O_5/TiO_2 촉매의 경우 NO_x 의 분해능이 일반적으로 저온인 300 부근에서 최고의 활성 도달 후 고온에선 감소하는 경향을 보이며, 또한 배기가스 내 SO_2 가 존재하면 그 촉매능이 감소하게 된다. 이러한 문제점들 때문에 V_2O_5/TiO_2 단독으로 사용하는 경우는 드물고 WO_3 를 보조촉매로 첨가하여 성능을 향상시켜 사용하고 있다[10-12]. 아직까지 촉매로 첨가되는 WO_3 가 TiO_2 분말의 물리적 물성에 미치는 영향 및 열처리 온도별 담지 형태(상형성 및 미세구조) 또한 잘 알려져 있지 않으며, 특히 W 촉매원료 및 합성방법(습식 및 건식)이 담지체인 TiO_2 의 상(phase) 및 물성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 SCR-촉매에서 담지 혹은 지지체(support)를 이루는 TiO_2 와 촉매역할을 하는 WO_3 의 반응 및 상합성, 이에 따른 SCR 촉매능에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 즉 상합성 조건에 따른 분말물성이 촉매능에 미치는 영향을 이해하기 위해 두 종류의 서로 다른 W 원료를 이용하여 WO_3/TiO_2 촉매를 합성하였으며, 이들 분말의 물리적 물성이 SCR 촉매의 NO_x 분해능에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말합성

2.1.1. TiO_2 분말의 합성

본 연구에서 TiO_2 는 $TiOCl_2$ 수용액을 원료로 한 침전

법을 이용하여 합성하였다. $TiOCl_2$ 수용액은 반응성 강한 $TiCl_4$ 를 증류수에 혼합하여 제조하였다. 이때 급격한 발열과 유독가스(HCl) 발생으로 인해, 얼음으로 온도 조절된 이중 용기 안에서 서서히 혼합하여 반응온도를 15°C 이하로 조절하였다. 이렇게 제조된 0.3 M $TiOCl_2$ 수용액에 pH 조절제인 1 M NaOH 용액을 서서히 첨가하여 pH를 10으로 조절하여 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 침전물은 증류수로 세척한 후 60°C에서 12시간 건조하였으며 550°C에서 1시간 동안 가열하여 anatase 상 TiO_2 를 합성한 후 텅스텐(W) 담지 실험에 사용하였다.

2.1.2. WO_3 를 첨가한 TiO_2 의 제조

각기 다른 원료 및 합성방법에 따른 WO_3 를 담지한 TiO_2 촉매를 제조하기 위해, anatase- TiO_2 에 고상의 WO_3 분말을 첨가하는 건식법과 암모늄-메타-텅스테이트($(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 4H_2O$, AMT) 용액을 이용한 습식법을 통해 촉매분말을 합성하였다. 두 방법 모두 반응 후 합성되는 WO_3 를 10 wt%로 환산하여 첨가량을 계산하였다.

WO_3 첨가 시 Anatase TiO_2 분말과 10 wt%의 WO_3 분말을 섞고 12시간의 ball milling을 통해 혼합분말을 제조 하였다. 암모늄-메타-텅스테이트(AMT) 첨가 시에는 열분해를 통해 WO_3 를 형성하는 AMT를 에틸알콜에 녹여 첨가하였다. 먼저 AMT를 용매인 에틸알콜에 녹였으며 이 용액에 anatase TiO_2 분말을 함침 시킨 후 12시간 ball milling하는, 습식법으로 분말을 합성하였다.

2.1.3. WO_3 및 V_2O_5 를 동시에 첨가한 TiO_2 분말의 제조

각기 다른 두 종류의 WO_3 원료가 V_2O_5/TiO_2 SCR의 촉매능에 미치는 영향을 알아보기 위해 ammonium metavanadate를 증류수에 녹여 습식담지한, V_2O_5 가 5 wt% 첨가된 TiO_2 에 WO_3 를 10 wt%가 되도록 각각 건식 및 습식 담지법으로 WO_3 와 AMT를 첨가하여 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 촉매분말을 합성한 후 SCR 물성을 측정하였다.

2.2. 합성분말 분석

합성된 순수한 TiO_2 및 여기에 WO_3 가 첨가된 촉매원료에 대한 열간 중량변화 및 상합성을 Thermogravimetric (TG)-Differential thermal analysis(DTA) 열분석기를 이용하여 측정하였다. 합성 조건 및 열처리에 따른 합성분말의 결정상은 X-선 회절분석기(XRD)를 통해 분석하였으며, 합성된 분말의 비표면적은 BET를 사용하여 측정하였다.

WO_3/TiO_2 및 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 복합소재는 500°C에서 1시간 열처리하여 단일상으로 합성한 후 SCR의 촉매 물성을 측정하였다. 제조된 각 SCR 촉매의 촉매능 측정

을 위해 고정층 반응기를 이용한 NO_x 제거 실험을 수행하였다. NO_x 원으로는 NO 가스를 사용하였으며 가스 공급농도는 500 ppm이었다. 이때 NH₃/NO는 0.9, O₂ 농도는 6 vol%, 가스 공간속도는 100,000 h⁻¹인 조건 하 200~500°C 범위에서 50°C 간격으로 NO_x 제거율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리에 따른 분말물성

3.1.1. TiO₂ 지지체(support) 분말

Fig. 1에 촉매 및 촉매 담체로 사용되는 TiO₂ 합성분말에 대해 상온에서 1000°C까지 측정된 TG-DTA 결과를 나타내었다. 온도 변화에 따라 완만한 중량감소와 발열 반응이 진행되고 있음을 볼 수 있다. 1000°C 부근에서부터 형성된 넓은 DTA의 발열 peak는, XRD 결과와 비교해 보면 anatase-rutile 상전이와 연관되어 있음을 알

수 있다. Fig. 2에 합성된 TiO₂ 분말을 1200°C까지 열처리 한 후 측정된 XRD 결과를 나타내었다. 합성된 TiO₂를 저온에서 900°C까지 열처리 한 결과는, 저온 안정상이 anatase이며 온도가 증가함에 따라 그 결정성이 좋아지는 것을 보여주고 있다. 고온인 1000°C부터 rutile 상이 나타나기 시작하여 1200°C에서 rutile 상으로의 전이가 완료되었다. 본 연구에서 촉매 지지체로 사용된 TiO₂는 550°C 열처리를 통해 anatase 상의 결정성을 높이고 흡착수와 결정수를 제거한 후 사용하였으며, BET: 85 m²/g 값을 가지는 반응성 높은 anatase 상 분말이었다. BET 결과를 통해 간접적으로 계산(S_{BET} ≈ 85 m²/g, D_{BET} = 6/ρS_{BET})한 입자의 크기는 20 nm 정도였다.

3.1.2. WO₃를 건식으로 첨가한 TiO₂

Anatase TiO₂ 분말과 10 wt%의 WO₃ 분말을 첨가한 후 측정된 TG-DTA 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 산화물 원료들을 사용함으로써 TG상 중량변화는 크지 않았다. DTA상에서는 250°C 부근에서 peak을 보이고

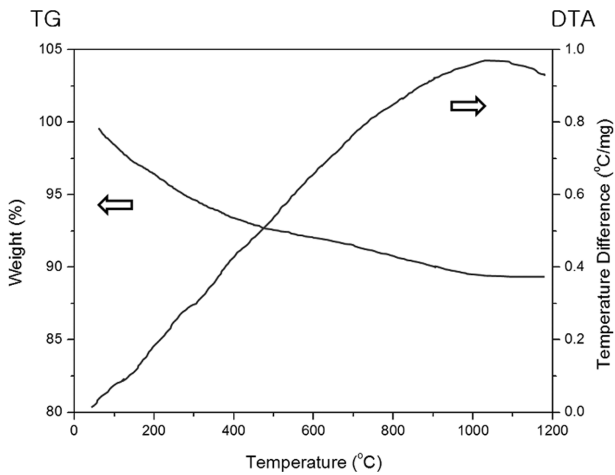


Fig. 1. TG-DTA patterns of synthesized TiO₂ powders.

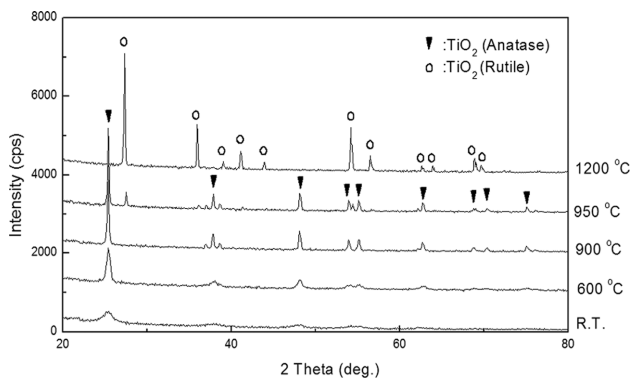


Fig. 2. XRD patterns of synthesized TiO₂ powders heat-treated at different temperatures.

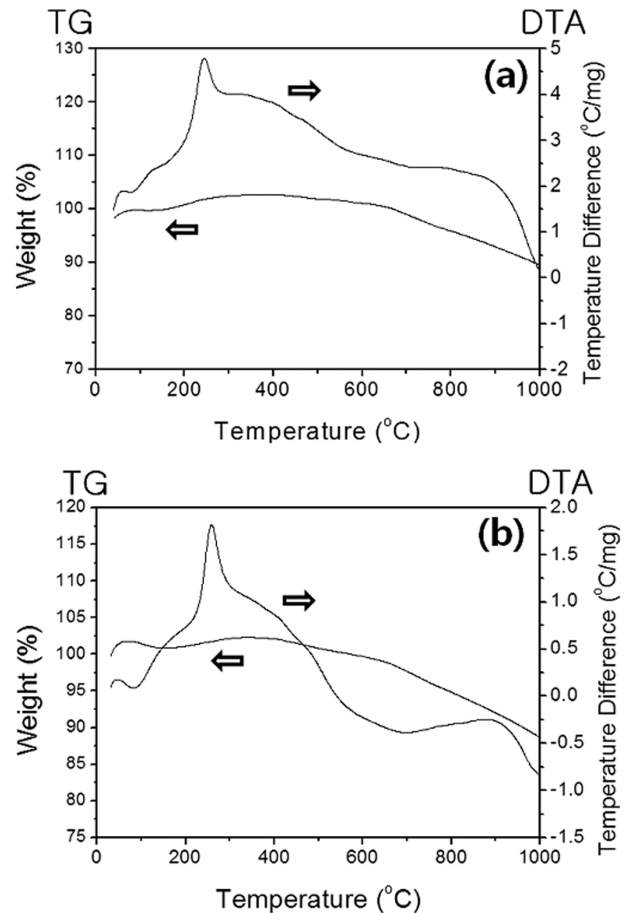


Fig. 3. TG-DTA patterns of synthesized WO₃(10 wt%)/TiO₂ catalyst powders prepared from different synthesis routes: (a) dry process with WO₃ precursor, and (b) wet process with AMT precursor.

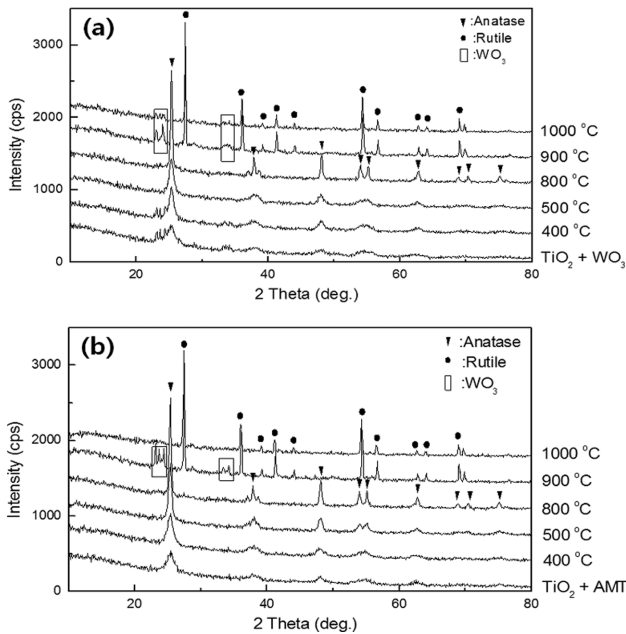


Fig. 4. XRD patterns of $\text{WO}_3(10 \text{ wt}\%)/\text{TiO}_2$ catalysts, heat-treated at different temperatures, which are prepared from different synthesis routes: (a) dry process with WO_3 precursor, and (b) wet process with AMT precursor.

500°C 부근까지 펼쳐진 큰 발열 peak은 WO_3 와 TiO_2 가 단일상으로 합성되는 과정으로 보이며 900°C에서 보이는 특이점은 TiO_2 의 anatase에서 rutile로의 상전이와 관련된 것으로 보인다. 이 분말에 대해 각각의 온도별로 열처리한 XRD 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. WO_3/TiO_2 분말은 400°C까지는 $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ 와 WO_3 혼합상을 유지하나 500°C부터 anatase 단일상을 형성함을 보여주고 있다. Fig. 2의 순수한 지지체 TiO_2 의 결과에서와는 달리 WO_3 의 첨가로 인해 rutile로의 상전이 온도가 900°C로 300°C 가량 낮아지는 결과를 보이고 있다. 또 하나의 흥미 있는 결과는 800°C까지는 anatase 단일 상을 유지하나 900°C부터는 rutile로 바뀌면서 WO_3 상의 상분리가 발생하여 WO_3 상이 다시 보이는 점이다.

3.1.3. 암모늄-페타-텅스테이트(AMT)를 습식으로 첨가한 TiO_2

열분해를 통해 WO_3 상을 얻을 수 있는 AMT를 에탄올 용매를 이용한 습식으로, WO_3 로 환산하여 10 wt%가 되도록 첨가하여 실험하였다. Fig. 3(b)와 Fig. 4(b)에 TG-DTA 및 각각의 온도별로 열처리한 XRD 결과를 나타내었다. 두 결과 모두에서 WO_3 를 직접 첨가한 경우와 비슷한 결과들을 얻을 수 있었다. AMT가 상온에서 비정질이어서 XRD 상으로는 직접 확인할 수는 없지만 TG-DTA 결과들과 비교해 보면 역시 단일상으로의 합성이 250°C 부근에서 시작하여 500°C에서 단일 고용체

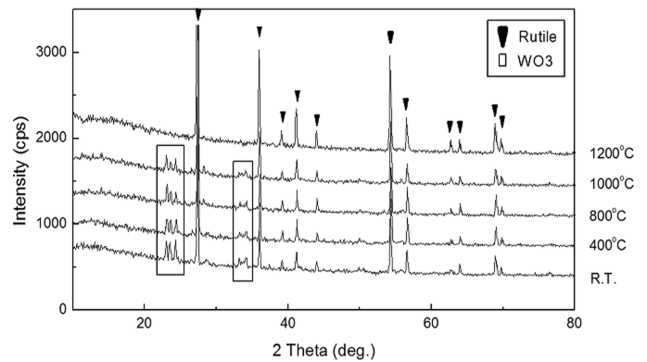


Fig. 5. XRD patterns of 10 wt% WO_3 added rutile- TiO_2 powders heat-treated at different temperatures.

(solid-solution)를 형성하는 것으로 보인다. 역시 500°C 이후 800°C까지 anatase 상을 유지하나 900°C에서는 rutile로 바뀌면서 다시 WO_3 로의 상분리가 일어났다. 그러나 건식 WO_3 첨가와와는 다르게 1000°C에서는 다시 흡수되어 rutile 단일 상을 보이고 있다. 이는 습식법에 의해 균일 및 균질한 첨가가 가능하여 그 반응성이 높아진 결과로 여겨진다.

Fig. 5에 TiO_2 분말을 1200°C에서 열처리 하여 미리 rutile 상으로 만든 후 WO_3 를 건식으로 10 wt% 섞은 분말의 열처리 온도별 상합성 결과[13]를 나타내었다. Fig. 4의 XRD 결과와 같이 1000°C 이하에서는 rutile에 대한 WO_3 의 용해도가 낮아 고용체를 이루고 있지 못함을 보여주고 있으며 1200°C에서 비로소 단일상(solid solution)을 이루고 있음을 보여준다.

이러한 WO_3 의 상분리 결과는 anatase와 rutile 결정상의 W에 대한 용해도가 달라서 일어나는 현상으로 해석되며 anatase의 경우가 W의 용해도가 커 저온에서도 쉽게 고용체를 이루고 rutile의 경우는 그 용해도가 저온에서는 높지 않음을 보여준다. TiO_2 는 anatase, rutile 모두에서 Ti가 O에 6배위(octahedral)로 둘러 싸여 있고 Ti^{4+} 의 이온 반경은 0.68Å으로 W^{+6} 의 경우는 이온반경이 0.65Å으로 알려져 있다. 따라서 약 4%의 mismatch가 있지만 큰 무리 없이 격자내부로 들어갈 수 있다고 여겨진다. TiO_2 에서 anatase의 격자상수는 a: 3.7842Å, c: 9.5146Å이고 체적은 V: 136.25Å³이며 rutile은 a: 4.5845Å, c: 2.9533Å, V: 62.07Å³로 anatase 단위격자 안에는 4개의 TiO_2 가 들어있고 rutile에는 2개의 TiO_2 분자가 있어 단위 TiO_2 당 체적은 anatase가 34Å³이고 rutile이 31Å³가 된다. 이렇게 격자의 체적이 줄어 rutile의 경우 W이 격자 및 상에 대해 용해되어 존재하기 불리한 상황이 되었을 가능성이 커 Fig. 4의 XRD 결과와 같이 열처리 시 rutile 상에서 잠시 WO_3 로 석출되었다가 더 고온에서는 용해도가 증대되어 다시 격자 안으로 들어가는 것으로 여겨진다.

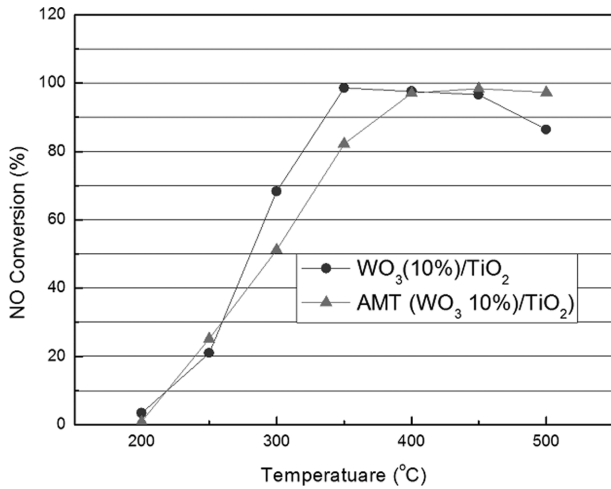


Fig. 6. Catalytic activities of NO over WO₃(10 wt%)/TiO₂ catalysts obtained from different synthesis routes: dry process with WO₃ precursor, and wet process with AMT precursor.

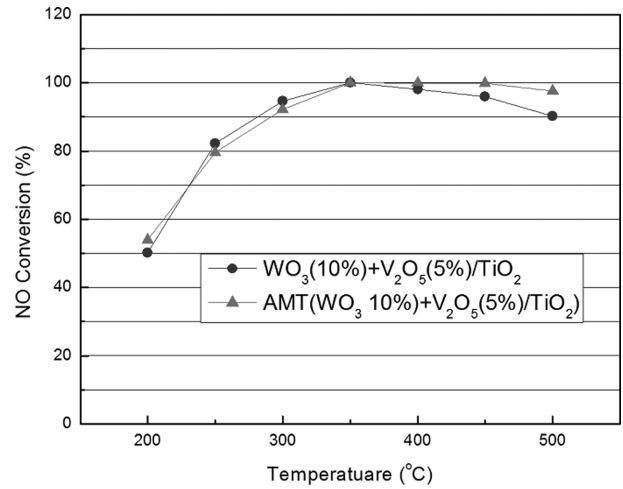


Fig. 7. Catalytic activities of over V₂O₅(5 wt%)-WO₃(10 wt%)/TiO₂ catalysts obtained from different synthesis routes: dry process with WO₃ precursor, and wet process with AMT precursor.

3.2. SCR용 분말들의 촉매활성도

SCR 촉매에서 그 촉매능은 촉매담체인 TiO₂의 비표면적에 비례하고 촉매활성도 또한 고온 상인 rutile보다 anatase에서 높기 때문에 촉매를 담지할 경우에도 입성장이 적어 비표면적이 줄어들지 않는 저온에서 합성하여 사용하여야 한다. TG-DTA(Fig. 3)와 XRD 결과(Fig. 4)들은 W 담지의 경우 각각의 혼합상의 가열시 500°C 이상 900°C 이하에서 열처리 할 경우 anatase 단일 상을 가지는 WO₃ 담지 TiO₂를 합성할 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서 SCR 촉매능 측정 상한온도를 500°C로 정하였고 고온 가열 시 분말의 비표면적이 줄어들어 촉매능이 감소할 수 있으므로, 본 연구에서 SCR 촉매합성 열처리 온도를 500°C, 1시간으로 정하였다.

각기 다른 W 첨가원료별로 합성된 WO₃/TiO₂ SCR 분말들에 대한 NO 가스 분해능으로 측정된 촉매활성도를 Fig. 6에 나타내었다. WO₃를 건식으로 첨가한 SCR의 경우, 저온(200~250°C)에서 측정된 촉매능은 낮으나 300°C에서부터 급격히 증가하여 350°C에서는 100%에 가까운 큰 촉매능을 보였으나 온도 증가에 그 성능이 감소하였다. AMT를 첨가하여 습식으로 제조한 WO₃/TiO₂ SCR의 경우 저온에서 비교적 낮은 촉매능을 보이나 400°C부터 100%에 가까운 촉매능을 보이고 450°C에서 가장 높은 효율을 보인 후 500°C에서 약간 감소하였다.

V₂O₅/TiO₂ 촉매에 미치는 W 첨가의 영향을 확인하기 위해 5 wt%의 V₂O₅가 첨가된 V₂O₅/TiO₂에 각기 다른 W 첨가원료별로 V₂O₅(5 wt%)-WO₃(10 wt%)/TiO₂ SCR 촉매를 합성하여 NO 가스 분해능을 측정한 촉매활성도를 Fig. 7에 나타내었다. V₂O₅/TiO₂의 우수한 촉매능으로 저온인 200°C에서 50%, 250°C에서 80%, 300°C에

선 80% 이상, 350°C에선 100%에 달하는 우수한 NO 분해능을 보이고 있다. Fig. 6의 결과에서 예상할 수 있듯이 W를 WO₃ 형태로 첨가하여 제조한 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR의 경우 350°C까지 우수한 NO 분해 효율을 보이거나 400°C부터 효율이 감소하기 시작하며 온도 증가에 따라 그 감소폭이 커졌다. 하지만 AMT를 첨가하여 합성된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR의 경우 350°C에서 최고 효율을 달성한 후 450°C까지도 우수한 물성을 유지한 후 500°C에서 약간 감소하는 비교적 넓은 범위에서 고르고 높은 효율을 보여주고 있다. V₂O₅/TiO₂ SCR에 WO₃를 첨가하는 이유는 350°C 이하에서 최대 효율을 보인 후 그 촉매능이 급격히 감소하는 V₂O₅/TiO₂ 물성을 보완하기 위한 즉 350°C 이상에서도 고 효율을 유지하기 위한 조촉매로 주로 이용되기 때문에, WO₃의 건식첨가일 때 보다 고온에서 최고 효율을 보이고, 보다 넓은 온도 범위에서 고효율을 갖는 AMT의 첨가가 우수한 SCR 촉매형성에 더 유용하다고 여겨진다.

4. 결 론

Anatase TiO₂에 각기 다른 W 함유원료와 제조방법을 적용하여 WO₃ 촉매가 첨가된 SCR용 분말을 합성하였으며, W 촉매 첨가가 합성분말의 상변화와 NO_x 제거 SCR 촉매능에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 본 연구에 사용된 지지체용 anatase TiO₂ 분말은, WO₃(10 wt%) 첨가로 인해 고온 상인 rutile로의 전이 온도가 1200°C에서 900°C로 300°C 정도 감소하였다. WO₃(10 wt%)/TiO₂ 분말의 경우 rutile로의 상전이 시 격자의 용해도 감소에 따른 일시적인 WO₃상의 분리가 관찰되었다. 각기

다른 W 첨가원료별로 합성된 $\text{WO}_3(10 \text{ wt}\%)/\text{TiO}_2$ SCR 촉매의 NO_x 변환율로 측정된 촉매능을 비교한 결과 AMT를 첨가하여 합성된 SCR 촉매의 경우 400°C 이상 500°C 까지의 고온에서 비교적 넓은 범위에서 높은 효율을 보여주고 있었다. 또한 $\text{V}_2\text{O}_5(5 \text{ wt}\%)-\text{WO}_3(10 \text{ wt}\%)/\text{TiO}_2$ SCR 촉매의 경우에서도 WO_3 직접첨가에 비해 AMT를 습식으로 첨가하여 합성된 촉매에서 300°C 이상에서부터 500°C 까지 넓은 범위에 걸쳐 90% 이상의 높은 NO_x 제거율을 보여주었다. 따라서 400°C 이상 고온에서 물성이 저하되는 WO_3 의 건식첨가에 비해 보다 넓은 온도 범위에서 고효율을 갖는 AMT의 습식첨가가 우수한 SCR 촉매형성에 더 효과적이었다.

References

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Truk, "Titanium dioxide photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1.
- [2] D. Dong, P. Li, X. Li, C. Xu, D. Gong, Y. Zhang, Q. Zhao and P. Li, "Photocatalytic degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile TiO_2 under UV-irradiation", *Chem. Engin. J.* 158 (2010) 378.
- [3] V. Puddu, R. Mokaya and G.L. Puma, "Novel one step hydrothermal synthesis of TiO_2/WO_3 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity", *Chem. Commun.* 45 (2007) 4749.
- [4] W. Smith, A. Wolcott, R.C. Fitzmorris, J.Z. Zhang and Y.P. Zhao, "Quasi-core-shell TiO_2/WO_3 and WO_3/TiO_2 nanorod arrays fabricated by glancing angle deposition for solar water splitting", *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10792.
- [5] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, "Chemical and mechanical aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review", *Appl. Catal. B: Envir.* 18 (1998) 1.
- [6] K. Bourikas, Ch. Fountzoula and Ch. Kordulis, "Monolayer transition metal supported on titania catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 ", *Appl. Catal. B: Envir.* 52 (2004) 145.
- [7] A. Andersson and S.L.T. Anderson, in: R.K. Grasselli and J.F. Brazdil (Eds), "Solid state chemistry in catalysis" (ACS, Washington, 1985).
- [8] A.M. Efstathiou and K. Fliatoura, "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst: A steady-state and transient kinetic study", *Appl. Catal. B: Envir.* 6 (1995) 35.
- [9] R.Q. Long and R.T. Yang, "Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V_2O_5 doped TiO_2 pillared clay catalysts", *Appl. Catal. B: Envir.* 24 (2000) 13.
- [10] L. Lietti, J.L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello and F. Bregani, "Reactivity of $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric-oxide by ammonia", *Catal. Today* 29 (1996) 143.
- [11] R. Khodayari and C.U. Ingemar Odenbrand, "Regeneration of commercial $\text{TiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ SCR catalysts used in bio fuel plants", *Appl. Catal. B: Envir.* 30 (2001) 87.
- [12] S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll and W. Weisweiler, "Effect of vanadia and tungsten loadings on the physical and chemical characterization of $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 208 (2004) 257.
- [13] B.W. Lee, H. Cho and D.W. Shin, "Characterization and De- NO_x activity of binary $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and WO_3/TiO_2 , and ternary $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalysts", *J. Ceram. Proc. Res.* 8 (2007) 203.