

기공성 Cu-ZnO 복합 구형 산화물의 합성 및 CO 산화반응 특성

박중남 · 황성희 · 김명실 · 손정국 · 권순상 · 부진효 · 김지만[†]

성균관대학교 화학과, 에너지과학과, 성균나노과학기술원
(2010년 2월 11일 접수, 2010년 3월 10일 채택)

Synthesis of Porous Cu-ZnO Composite Sphere and CO Oxidation Property

Jung-Nam Park, Seong Hee Hwang, Mingshi Jin, Jeong Kuk Shon, Sun Sang Kwon, Jin-Hyo Boo, and Ji Man Kim[†]

Department of Chemistry, BK21 School of Chemical Materials Science, Department of Energy Science and SKKU Advanced Institute of Nanotechnology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received February 11, 2010; Accepted March 10, 2010)

본 연구에서는 디에틸렌글리콜 용매 상에서 공침법을 이용하여 기공성 아연 구형 산화물과 구리-아연 복합 산화물을 합성하였다. 합성된 물질들의 물리화학적 특성은 전자현미경, X-선 회절분석, N₂ 흡착, H₂-TPR 방법을 통하여 분석되었고, 다양한 Cu 함량(0, 6.6, 21.3, 36.4, 54.6, 77.8 wt%)을 포함한 Cu-ZnO 복합 산화물을 고정층 반응 장치에서 일산화탄소 산화 반응성을 고찰하였다. 합성된 산화물 중에서 Cu 함량이 증가할수록 Cu-ZnO의 비표면적과 미세 기공 부피는 감소하였으며, Cu (36.4 wt%)-ZnO가 가장 좋은 일산화탄소 산화 반응성을 나타내었다.

In this study, porous ZnO sphere and Cu-ZnO composite were synthesized by coprecipitation method in diethylene glycol solvent. The physicochemical properties of as-prepared composite materials were characterized by SEM, XRD, N₂-sorption and H₂-TPR. A series of porous Cu-ZnO with different Cu contents (0, 6.6, 21.3, 36.4, 54.6, 77.8 wt%) was investigated for CO oxidation activity in a fixed bed reactor system. With increasing Cu content in Cu-ZnO the surface area and micropore volume of Cu-ZnO are decreased and Cu (36.4 wt%)-ZnO shows higher activity for CO oxidation compared to the others.

Keywords: nano material, ZnO sphere, Cu-ZnO composite, catalytic application, CO oxidation

1. 서 론

다양한 종류의 다공성 금속 산화물의 합성과 물질의 촉매적 응용은 많은 관심을 끌고 있다[1-3]. 특히 메조 다공성 금속 산화물은 높은 표면적, 균일한 메조기공과 높은 결정성 골격구조를 가지고 있기 때문에 우수한 촉매 활성을 보인다[4,5]. 이러한 메조 다공성 금속 산화물을 합성하는데 있어서, 크게 soft template[6], hard template[7]를 이용한 주형(template) 합성법과 주형을 사용하지 않는 입자 응집 (particle aggregation)[8] 법으로 나눌 수 있다. Hard template 방법에서는 다양한 다공성 실리카를 주형으로써 사용하여 다공성 금속 산화물을 합성하는 방법으로써 열적 안정성과 기공의 크기 및 구조, 골격 두께를 조절할 수 있는 장점이 있다. 메조기공 실리카인 KIT-6을 hard template로 사용하여 높은 표면적과 결정구조를 가진 다양한 메조기공의 금속 산화물, Co₃O₄, CuO, β -MnO₂, α -Mn₂O₃을 합성한 후, CO 산화반응에 적용한 결과, 그에 상응하는 벌크 또는 나노 입자 산화물보다 낮은 온도에서 우수한 활성을 나타내는 것으로 보고되어 지고 있다[4,9]. 또한, soft나 hard template 같은 주형 방법이 아닌, 입자간의 인력을 통한 나노입자들이 배열되는 원리를 이용한 입자 응집 방법은, 용액

에서 나노 입자를 합성하는 과정에서 기공을 형성하여, 다공성 물질을 합성하는 방법이다[8].

본 연구에서의 ZnO 물질은 넓은 band gap (3.37 eV)과 우수한 광전 자적 특성을 가지고 있으며, 광전자 소자, 가스 센서, 유기 발광 다이오드, 태양 전지, 촉매 담체 등에 응용이 되고 있다[10-14]. 일반적인 ZnO 합성 방법에는 sol-gel 방법[14,15], zinc hydroxide를 이용한 용매 상에서의 합성[16], 다양한 나노 형태구조, 막대기, 디스크, 벌, 구형 등을 만들 수 있는 마이크로파 조사(microwave irradiation) 방법[17] 등이 있다. 넓은 표면적을 가진 메조 기공성 ZnO를 합성하는 데 있어서, hard template 주형 방법으로는 합성 할 수 없다. 왜냐하면, hard template 주형 방법에서 HF 또는 NaOH로 실리카 주형의 제거 시 실리카 주형과 ZnO 모두 녹기 때문이다. 따라서 이러한 균일한 세공을 가진 기공성 ZnO 합성은 용액상에서 공침법에 의한 입자 응집 방법이 효과적이다. Jezequel 등은 diethylene glycol ((CH₂CH₂OH)₂O) 용매와 zinc acetate dehydrate (Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O) 전구체를 사용하여 서브마이크로미터(submicrometer) (0.2~0.4 μ m)의 크기를 가진 ZnO 구형체를 합성하였다[18]. 또한, 최근에는 계면활성제나 저 분자량의 고분자를 이용한 soft template방법이 보고되고 있는데, ZnO 나노입자를 형성한 후, 양쪽성 고분자인 P123[19] 또는 F-127[20]를 첨가하여 합성하는 방법, ZnO를 합성하는데 있어서 나트륨 및 칼륨 카보네이트 물질을 사용하여 침전시키고 열처리를 통해 기공을 형성하는 합성법

[†] 교신저자 (e-mail: jimankim@skku.edu)

Table 1. Physicochemical Properties of ZnO Materials and a Series of Cu-ZnO Materials

Sample	BET surface area ^a (m ² g ⁻¹)	V _{tot} ^b (mL g ⁻¹)	Pore size (nm)
ZnO	55	0.169	1
Cu(6.6)-ZnO	40	0.147	3, 10~15
Cu(21.3)-ZnO	33	0.178	3, 10~25
Cu(36.4)-ZnO	21	0.100	2.5, 10~25
Cu(54.6)-ZnO	11	0.058	2, 5~20
Cu(77.8)-ZnO	4	0.022	1.5

^a BET surface areas calculated from the N₂ adsorption.

^b Total pore volumes measured at P/P₀ = 0.99.

[21] 등이 있다.

본 연구에서의 Cu-ZnO 촉매는 일산화탄소 수소화반응(CO hydrogenation)[22] 뿐만 아니라, 수성가스 전환반응(water-gas shift reaction) [23], 메탄올 증기 개질반응(methanol steam reforming)[24] 등에 널리 사용되고 있다. 일반적인 Cu/ZnO의 합성법은 염기성 염(basic salt)을 고분산 시킬 수 있는 표면적이 넓은 ZnO와 Cu의 상호작용(interaction)은 높은 촉매적 활성을 주는데 핵심적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다[25].

본 연구에서는 입자 응집 원리를 이용한 공침법을 사용하여 다공성 ZnO 구형 산화물을 합성하는데 있어서 diethylene glycol ((CH₂CH₂OH)₂O) 용매에 zinc acetate dehydrate Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O와 함께 NaOH를 첨가하는 방법을 사용하였으며, 이러한 방법으로 합성된 다공성 ZnO 구형체는 균일한 80~100 nm의 나노크기를 가지며 높은 표면적(55 m²g⁻¹)을 나타내었다. 또한 촉매적 활성을 위하여 합성 시 copper nitrate dehydrate (Cu(NO₃)₂ · 2H₂O)를 함께 넣어 Cu 함량을 조절한 Cu-ZnO 복합 구형 산화물을 합성 한 후, 일산화탄소 저온 산화반응성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 실험에서 ZnO 및 Cu-ZnO 합성을 위해 zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, Samjun), copper nitrate dihydrate (Cu(NO₃)₂ · 2H₂O, Aldrich) 전구체를 사용하였으며 용매는 diethylene glycol (CH₂CH₂OH)₂O, Samjun), 첨가제로써 sodium hydroxide (NaOH, Samjun)을 사용하였다.

2.2. 산화 아연 구형체(ZnO sphere) 합성

기공성을 가지는 산화아연 구형체는 diethylene glycol을 용매로 사용하여 입자를 침전시키는 입자 응집 방법을 이용하여 합성하였다. 이는 Jezequel 등이 보고한 합성법[18]과 유사하지만 NaOH를 첨가함으로써 입자의 크기를 80~100 nm의 균일한 나노크기로 더 작게 합성할 수 있었다. 본 실험에서 합성된 산화 아연 구형체는 혼합물의 조성물 농도비, Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O : NaOH = 1 : 1를 사용하여 다음과 같이 합성 하였다. 환류 응축기(reflux condenser)가 연결된 500 mL 등근바닥 플라스크에 250 mL의 diethylene glycol을 넣고 5.4875 g의 Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O와 1 g의 NaOH를 첨가하여 교반하면서 녹인다. 그 후, 실리콘 오일 중탕 하에서 170 °C까지 10 °Cmin⁻¹ 속도로 온도를 올리면 170 °C 온도에서 용액이 불투명해지는데 이 시점을 기준으로

로 30 min 간 유지시킨다. 그 후 상온까지 온도를 식히고 diethylene glycol과 불순물을 여과하여 제거하고, 에탄올로 세척 및 원심분리(10000 rpm에서 10 min)를 4회 실시하여 분말을 회수한다. 합성 후 얻은 분말은 300 °C 까지 5 °Cmin⁻¹ 속도로 온도를 승온하여 300 °C에서 2 h 동안 공기 중에서 소성하였다.

2.3. 구리아연 복합 산화물(Cu-ZnO Composite) 합성

구리아연 복합 산화물은 산화아연 구형체를 합성하는 과정에서 양을 달리한 Cu(NO₃)₂ · 2H₂O를 첨가함으로써 합성하였다. 용액 상에서 Cu의 몰농도를 달리하여 Table 1에 보여진 것처럼 Cu 함량이 다른 구리아연 복합 산화물을 합성 할 수 있었다.

2.4. 특성 분석

2.4.1. 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy)

주사 전자 현미경을 이용하여 합성된 시료의 입자형태 및 크기, 입자 표면 상태를 확인할 수 있다. 합성된 시료들은 JEOL사의 JSM-7401F의 전계 방출형 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy)으로 관찰하였다.

2.4.2. X-ray 회절(X-ray Diffraction)

합성된 분말형태는 Cu Kα radiation (λ = 0.15406 nm)을 광원으로 이용한 Rigaku사의 D/MAX-2200 ultima를 이용하여 XRD 패턴을 얻었고 Scherrer equation을 통해 평균적인 그레인(grain) 크기를 계산하였다.

2.4.3. ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

합성된 Cu-ZnO 샘플들의 Cu의 함량을 구하기 위하여 Agilent사의 ICP-MS (유도결합플라즈마질량분석기) Agilent 7500i를 사용하였다.

2.4.4. 질소 흡착(N₂-Sorption)

질소 흡착 장치(TriStar 3000, Micrometrics Co.)를 통해 합성된 물질의 표면적, 기공크기, 기공부피, 간접적인 골격의 두께를 측정하였다. 먼저, 재료의 표면 및 기공 안 수분과 불순물을 제거하기 위해 80 °C의 진공상태에서 24 h 전처리를 한 후 -196 °C에서 질소 흡착-탈착 등온곡선을 얻었다. 이로부터 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 법을 사용하였으며 기공 크기 분포는 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)법에 의해 계산하였다.

2.4.5. H₂-TPR

H₂-TPR 실험은 0.06 g의 촉매를 석영 반응기에 넣고 200 °C에서 1 h 동안 산소로 전 처리한 후 같은 온도에서 30 min 동안 헬륨으로 전 처리를 하였다. 그 후, 상온까지 식힌 후 40 mL · min⁻¹의 5 wt% H₂ (He 밸런스) 가스를 흘려주면서 10 °C · min⁻¹의 승온 속도로 700 °C까지 승온 시킨다. 환원반응 동안 GC (gas chromatograph) (DS Science Inc.)에 장착된 TCD (thermal conductivity detector)로 환원 패턴을 측정하였다.

2.5. CO 산화반응

합성된 물질은 고정층 반응 장치(fixed bed reactor system)에서 CO 산화반응의 활성을 측정하였다. 반응조건은 3.0% CO와 8.5% O₂ (N₂ 밸런스) 농도를 가진 52 cm³ · min⁻¹의 총 유량, 52000 cm³ · g⁻¹ · h⁻¹의 공간 속도(space velocity), 촉매는 0.06 g을 사용하였다. 반응 후 생성

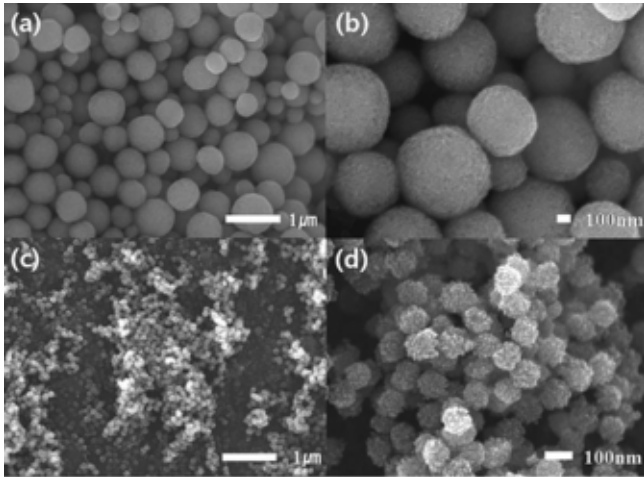


Figure 1. SEM images of ZnO materials (a) (b) without and (c) (d) with addition of NaOH.

된 가스는 Carboxen 1000 컬럼(column)이 연결된 GC (Younglin, Inc.)의 TCD를 통해 분석되었다. 반응온도 50 °C 간격으로 상온에서 300 °C까지 각 온도에서 30 min 간 유지하여 반응하여 CO 전환율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO 및 Cu-ZnO의 특성

본 실험에서 제조한 ZnO와 Cu-ZnO의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. Cu는 ICP 분석결과, 각각 함량이 0, 6.6, 21.3, 36.4, 54.6, 77.8%로 증가함을 확인할 수 있었고, Cu 함량이 증가함에 따라 BET 표면적과 기공 크기(Pore size)가 감소함을 확인할 수 있었다.

Figure 1은 합성된 기공성 산화 아연 구형체의 SEM 사진이다. NaOH를 첨가하지 않은 경우 그 크기가 매우 불균일하며 약 300~900 nm 크기를 가지는 것을 알 수 있었다 (Figure 1(a), (b)). 그러나 합성 시 NaOH를 첨가한 경우 Figure 1(c), (d) 보여진 것처럼 약 80~100 nm의 균일한 나노 크기를 가지는 아연 구형산화물이 형성됨을 확인하였다. 또한 Figure 1 (d)에서 보여진 것처럼 각각의 구형체는 단일입자가 아닌 10 nm 이하의 작은 입자들이 응집된 형태로 되어 있음을 표면상에서 확인할 수 있다. Diethylene glycol은 높은 유전상수를 가지며 높은 온도에서도 용매로 이용 가능하고 zinc acetate dehydrate 전구체를 가수분해(hydrolysis) 시키기에 충분하다고 알려져 있다. 또한 NaOH는 가수분해를 더욱 향상시킴으로써 결정종(crystal seed)을 생성하고 결과적으로 작고 균일한 구형의 ZnO를 합성할 수 있었다. 본 합성법은 비교적 간편하게 표면적이 크고 작은 나노 크기의 ZnO 구형 입자를 만드는데 있어서 효과적이며 촉매 담체로서 적합한 것으로 판단된다.

Figure 2는 Cu의 함량을 변화시켜 합성된 기공성 Cu-ZnO 복합 산화물의 SEM 이미지이다. 전체적으로 Cu 함량이 증가할수록 ZnO 보다 구형 입자 크기가 더 커진 것을 확인할 수 있다. 또한 Cu 양이 50~70%를 넘어가게 되면 구의 형태를 유지하지 못하고 Cu의 입자가 크게 형성됨을 확인할 수 있었다(Figure 2(e), (f)). 이는 질소 흡착-탈착 결과에서도 보여진 것처럼 본 합성법에서의 Cu-ZnO는 Cu의 양이 50~70% 이상으로 많아지게 되면 나노 입자가 응집된 형태의 기공성 구형 복합체를 이루지 못하고 벌크 상태로 존재하는 것을 알 수 있다.

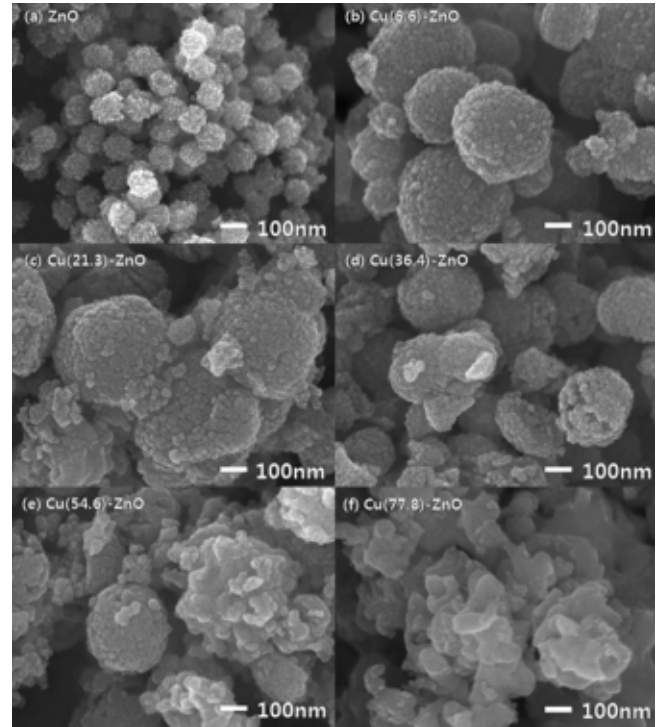


Figure 2. SEM images of a series of Cu-ZnO materials. (a) porous ZnO, (b) Cu(6.6)-ZnO, (c) Cu(21.3)-ZnO, (d) Cu(36.4)-ZnO, (e) Cu(54.6)-ZnO, and (f) Cu(77.8)-ZnO.

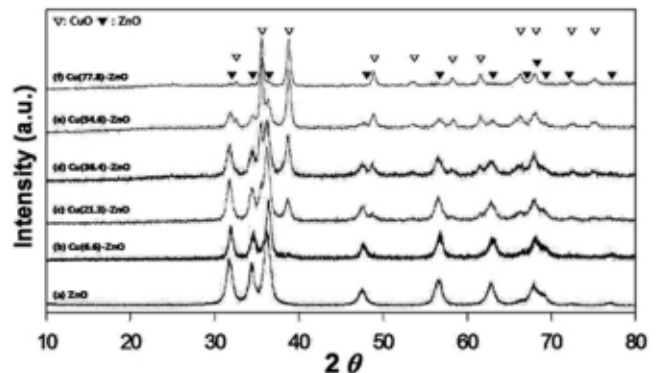


Figure 3. XRD patterns of a series of Cu-ZnO materials.

Figure 3은 합성된 기공성 Cu-ZnO 복합 구형 산화물들의 고각 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 분석 결과, CuO (JCPDS 41-0254)와 hexagonal wurtzite 구조의 ZnO (JCPDS 36-1451)가 형성되어 있음을 확인하였다. 또한 이는 alloy상태가 아닌 각각의 CuO와 ZnO 산화된 상태로 존재함을 확인할 수 있었으며, CuO의 양이 증가할수록 해당 CuO 피크의 세기가 증가하는 것이 확인 되었다.

Figure 4(a)은 NaOH 사용 유무에 따라 합성된 ZnO의 질소 흡착-탈착 등온선을 비교하였다. 모두 H4 형태의 hysteresis loop를 가지는 type IV curve이며 P/P_0 가 0.4~0.7와 0.9 이상에서 hysteresis가 나타나고 있다. 이는 첫 번째로 메조영역의 기공크기를 가지고 있음을 의미하며 두 번째는 나노 입자들이 응집되면서 형성된 작은 기공과 구형체 사이에서 생긴 기공을 가지고 있음을 의미하고 있다. 또한 나노입자가 응집 되어 생긴 기공이므로 모두 입자 사이의 기공(interparticle

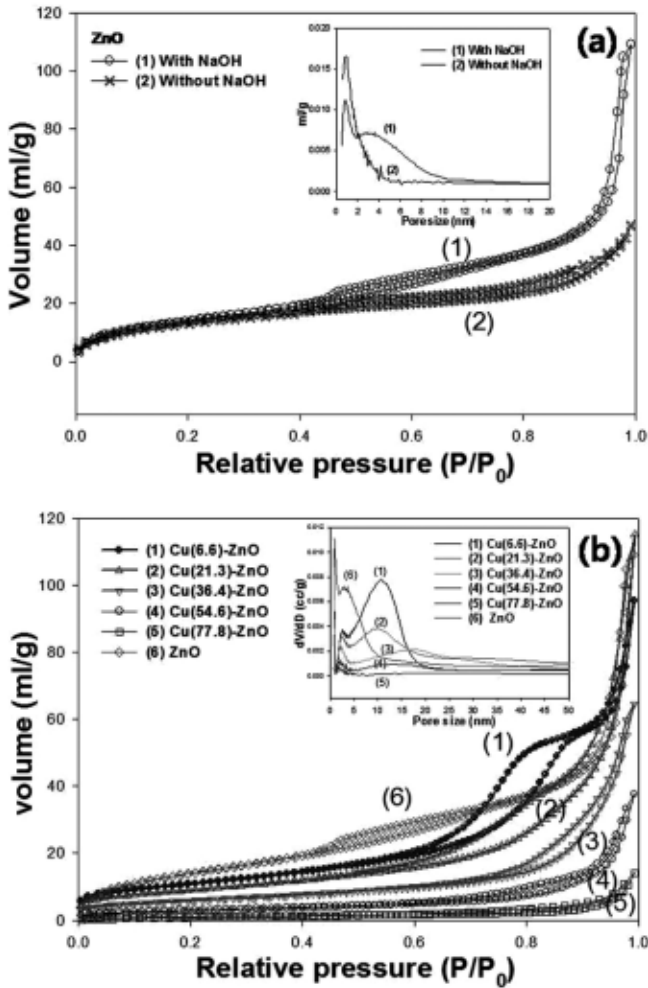


Figure 4. N₂ sorption of (a) ZnO materials and (b) a series of Cu-ZnO materials.

pore)이라 할 수 있다. 질소 흡착-탈착 등온선을 기초로 하여 BJH법과 BET법에 의하여 얻어진 기공 크기 분포(pore size distribution)는 Figure 4(a) inset에서 보여 진 것처럼 두 종류의 기공크기를 가지고 있음을 확인 하였다. NaOH 첨가 유무의 두 ZnO 물질들은 기공 분포도를 보면 메조 기공 영역에서 두 물질의 흡착량에는 차이가 있으며 NaOH를 사용하였을 때 메조기공이 잘 형성됨을 확인할 수 있었고 pore volume 또한 NaOH를 사용하였을 때 더욱 큰 값을 보였다. Figure 4(b)는 Cu 함량이 다른 Cu-ZnO의 질소 흡착-탈착 등온선으로 H4 type hysteresis loop를 가지는 type IV curve임을 확인할 수 있었다. P/P₀가 0.6 이상의 구간에서 hysteresis 영역이 나타나며 Cu 양이 증가함에 따라 흡착량이 점차적으로 감소하며 hysteresis 영역이 사라지는 것을 확인하였다. 이는 Cu의 함량이 증가함에 따라 구형체를 이루는 기본주형인 ZnO가 줄어들게 됨으로써 Cu 전구체는 ZnO와 함께 구형의 복합 산화물로 응집되지 않으며 큰 벌크 CuO로 형성됨으로써 표면적과 기공이 감소하는 것으로 사료된다.

Figure 5는 합성된 Cu-ZnO 복합체의 H₂-TPR 패턴을 나타내었다. Cu의 양이 증가할수록 200~300 °C에서 나타나는 CuO의 환원 피크가 커짐을 확인하였고, 넓은 온도범위에서 환원이 일어남을 확인할 수 있었다. CuO의 함량이 증가하게 되면 큰 결정성을 이루는 CuO 입자가 많아짐으로써 해서 CuO의 환원피크가 커지게 되고 높은 온도에서

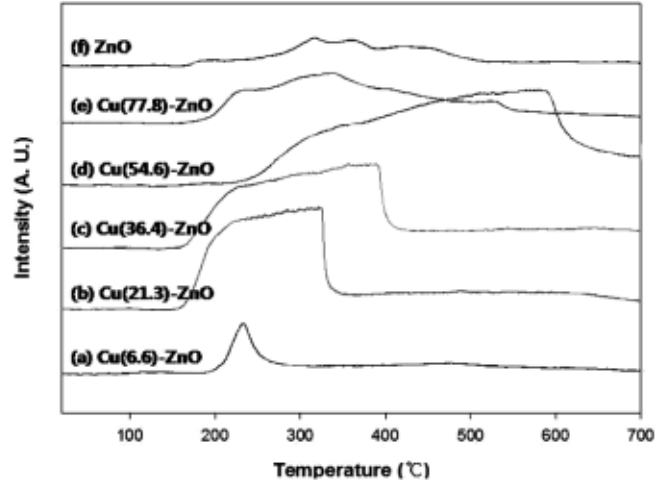


Figure 5. H₂-TPR patterns of ZnO and a series of Cu-ZnO materials.

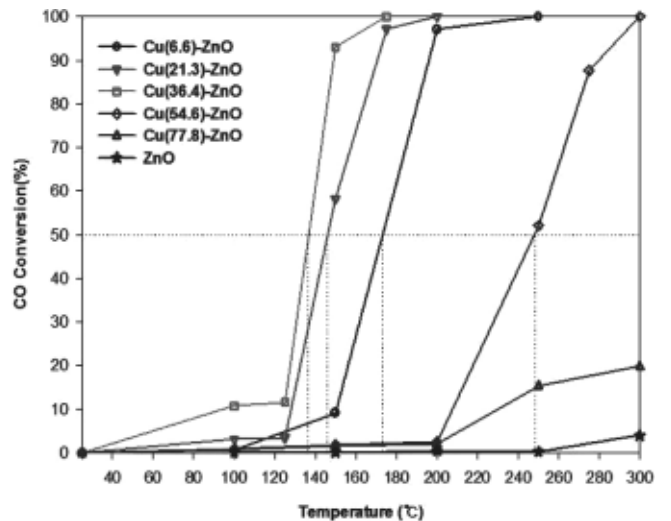


Figure 6. The light off curve for CO oxidation over a series of Cu-ZnO materials.

도 계속적인 환원이 이루어지게 된다. ZnO의 환원피크는 일반적으로 900 °C부근에서 나타내는데, 본 연구에서는 Cu의 함량이 증가 할수록 ZnO 환원 피크는 환원 온도가 낮아지면서 줄어들었다. 이는 Zn-O의 금속-산소간의 결합이 강해 환원이 되는 온도가 높고 Cu가 첨가되게 되면 산소와의 강했던 결합이 비교적 약해지면서 산소를 쉽게 떼어내면서 환원되는 온도가 낮아진다고 해석 할 수 있다[26,27].

Figure 6은 Cu-ZnO의 CO 산화반응 활성에 대한 light-off curve을 나타낸 것이다. Cu 함량이 36.4% 까지는 Cu가 증가할수록 반응성이 증가하였고, Table 2에서 보인 것과 같이 Cu(36.4)-ZnO는 T₅₀ = 136, T₁₀₀ = 175를 보이며 가장 좋은 반응 활성을 나타내었다. 동시에 Cu가 54.6% 이상으로 들어가면 활성이 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 Cu 양이 ZnO보다 많아지게 되면 Table 1, Figure 2 등에서 보인 것처럼 벌크 CuO가 존재하여 표면적이 작아져서 더 높은 온도에서 CO 산화반응이 진행됨을 알 수 있다. 일반적으로 Cu-ZnO 촉매 반응에 있어서 고분산 되어 있는 CuO와 ZnO 담체간의 최적의 접촉 계면이 활성점을 보이는 것으로 알려져 있다[23-25]. 본 연구에서 합성된 물질 중에서 Cu(36.4)-ZnO 촉매가 CO 산화 반응에 활성점으로 작용하는 고

Table 2. T₅₀ and T₁₀₀ of ZnO over a Series of Cu-ZnO Materials

Sample	CO oxidation activity	
	T ₅₀ (°C) ^a	T ₁₀₀ (°C) ^b
ZnO	>> 300	-
Cu(6.6)-ZnO	173	250
Cu(21.3)-ZnO	146	200
Cu(36.4)-ZnO	136	175
Cu(54.6)-ZnO	249	300
Cu(77.8)-ZnO	> 300	-

^a Temperatures when CO conversion reaches to 50%.

^b Temperatures at CO conversion of 100%.

분산 되어 있는 CuO와 ZnO간의 최적의 접촉 계면 상태를 유지하면서 다른 Cu-ZnO보다 좋은 활성을 보인 것으로 판단되어 진다.

4. 결 론

본 연구에서는 diethylene glycol 용매상에서 공침법을 이용하여 기공성 ZnO 및 Cu-ZnO 복합 구형 산화물을 합성하였다. 합성과정 중 NaOH를 첨가 하였을 때 80~100 nm 나노 크기의 균일한 기공성 ZnO 구형 산화물을 합성하였으며 또한, 합성 시 구리 함량을 달리하여 Cu-ZnO 복합 구형 산화물을 합성하였다. 구리 함량이 증가할수록 비표면적과 pore volume이 감소함을 확인하였으며 그 중 Cu(36.4)-ZnO 물질은 T₅₀ = 136, T₁₀₀ = 175을 보이며 가장 좋은 CO 산화반응 활성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 기공성의 ZnO 담체에 도입된 CuO는 CO 산화반응 활성에 영향을 미치며 최적의 함량(Cu = 36.4%)에서 가장 좋은 촉매로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부의 한국연구재단을 통한 세계수준의 연구중심대학육성사업(WCU, R31-2008-000-10029-0), 기본연구사업(2009-0076903)과 대학중점연구소 지원 사업(NRF-20090094025)으로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. J. Park, S. H. Park, J.-H. Yim, J. M. Sohn, and Y.-K. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1 (2009).
2. S. J. Park and Y. S. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 624 (2008).
3. S.-J. Park, M.-H. Cho, and S.-H. Kwon, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 737 (2005).
4. Y. Ren, Z. Ma, L. Qian, S. Dai, H. He, and P. G. Bruce, *Catal.*

- Lett.*, **131**, 146 (2009).
5. P. Djinović, J. Batista, J. Levec, and A. Pintar, *Appl. Catal. A: Gen.*, **364**, 156 (2009).
6. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
7. B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 795 (1999).
8. D. Wang, T. Xie, Q. Peng, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4016 (2008).
9. H. Tüysüz, M. Comotti, and F. Schüth, *Chem. Commun.*, **4022** (2008).
10. C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, and D. Wang, *Nano Lett.*, **7**, 1003 (2007).
11. H.-W. Ra, K.-S. Choi, J.-H. Kim, Y.-B. Hahn, and Y.-H. Im, *Small*, **4**, 1105 (2008).
12. B. Lucas, A. El Amrani, A. Moliton, and M. Dilhan, *Superlatt. Microstruct.*, **42**, 357 (2007).
13. A. Umar, A. Al-Hajry, Y. B. Hahn, and D. H. Kim, *Electrochim. Acta*, **54**, 5358 (2009).
14. R. G. S. Pala, W. Tang, M. M. Sushchikh, J.-N. Park, A. J. Forman, G. Wu, A. Kleiman -Shwarscstein, J. P. Zhang, E. W. McFarland, and H. Metiu, *J. Catal.*, **266**, 50 (2009).
15. R. Kaur, A. V. Singh, K. Sehrawat, N. C. Mehra, and R. M. Mehra, *J. Non-Crystal. Solids*, **352**, 2565 (2006).
16. N. Uekawa, S. Iahii, T. Kojima, and K. Kakegawa, *Mater. Lett.*, **61**, 1729 (2007).
17. S. Cho, S.-H. Jung, and K.-H. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12769 (2008).
18. D. Jezequel, J. Guenot, N. Jouini, and F. Fievet, *J. Mater. Res.*, **10**, 77 (1995).
19. F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, M. Halasa, and B.-L. Su, *Chem. Mater.*, **19**, 5680 (2007).
20. G. Xiong, L. Luo, C. Li, and X. Yang, *Energ. Fuel.*, **23**, 1342 (2009).
21. S. Kaluza, M. K. Schröter, R. N. d'Alnoncourt, T. Reinecke, and M. Muhler, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3670 (2008).
22. Q. Sun, *Natural Gas Conversion Vii*, X. Bao, and Y. Xu, **147**, 397 Elsevier Science Bv, Amsterdam (2004).
23. T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, and K. Takehira, *Appl. Catal. A: Gen.*, **303**, 62 (2006).
24. L.-C. Wang, Y.-M. Liu, M. Chen, Y. Cao, H.-Y. He, G.-S. Wu, W.-L. Dai, and K.-N. Fan, *J. Catal.*, **246**, 193 (2007).
25. J. Bao, Z. Liu, Y. Zhang, and N. Tsubaki, *Catal. Commun.*, **9**, 913 (2008).
26. C.-S. Chen, J.-H. You, J.-H. Lin, C.-R. Chen, and K.-M. Lin, *Catal. Commun.*, **9**, 1230 (2008).
27. U. R. Pillai and S. Deevi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **65**, 110 (2006).