

# TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC LƯỢNG KIM LOẠI SBA-15 CHỨA Ni, Cu CHO PHẢN ỨNG HYDRO ĐỀ OXY HÓA GUAIACOL

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIMETALLIC NI-CU CONTAINING SBA-15 CATALYST IN HYDRO - DEOXYGENATION OF THE GUAIACOL

Phạm Thị Thu Giang<sup>1,\*</sup>,  
Vũ Thị Hòa<sup>1</sup>, Ngô Thúy Vân<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

Xúc tác lưỡng kim loại chứa Ni, Cu trên chất mang SBA-15 với hàm lượng 14%Ni và 5%Cu theo khối lượng được tổng hợp bằng phương pháp trực tiếp và phương pháp tẩm với nguồn silic là natrisilicat. Quá trình tổng hợp SBA-15 trong điều kiện thủy nhiệt với các tiền chất chứa Ni, Cu được tính toán trước khi đưa vào xúc tác. Sử dụng các phương pháp hóa lý hiện đại để đặc trưng xúc tác: XRD, IR, TEM, EDX và BET. Đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng hydro đề oxy hóa guaiacol cho kết quả độ chuyển hóa đạt 42,04%. Kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng xúc tác chứa kim loại chuyển tiếp cho việc nâng cấp dầu sinh học để sản xuất năng lượng sinh học.

**Từ khóa:** Xúc tác lưỡng kim loại, vật liệu mao quản trung bình, quá trình HDO.

## ABSTRACT

Bimetallic Ni-Cu supported SBA-15 catalyst with Ni content 14 wt% and Cu content 5% were synthesized by direct method used aqueous solution of sodium silicate as the silica sources. For the preparation of SBA-15, the nickel and copper sources were added to the synthesis gel in hydrothermal treatment prior. The obtained catalysts were characterized by different techniques such as XRD, IR, TEM, EDX and BET. The NiCu-SBA-15 catalyst exhibited the high activity in hydro-deoxygenation of the guaiacol with a conversion rate of 42.04%. This is opening high application potential for the improvement of bio-oil quality to producing bio-fuels.

**Keywords:** Ni-Cu bimetallic catalysts, SBA-15 nanopore-size materials, direct methods, hydro-deoxygenation.

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

\*Email: phamthugianguang78@gmail.com

Ngày nhận bài: 17/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 09/04/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

## 1. MỞ ĐẦU

Trước thực trạng nguồn nhiên liệu hóa thạch đang dần khan hiếm, việc nâng cấp dầu sinh học để có thể thay thế một phần nhiên liệu hóa thạch đang được rất nhiều nhà khoa học quan tâm. Quá trình hydro đề oxy hóa (HDO)

là một trong những phương pháp hiệu quả nhất để nâng cấp dầu sinh học thành nhiên liệu lỏng [1,2]. Xúc tác cho quá trình này thường là các kim loại quý (Pt, Pd, Ru, Rh..) trên các chất mang SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>,... hay than hoạt tính [3]. Các xúc tác kim loại quý tuy có hoạt tính cao hơn các xúc tác kim loại chuyển tiếp nhưng lại có giá thành cao và dễ bị ngộ độc nên hạn chế trong việc ứng dụng thực tế. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc bổ sung đồng thời hai kim loại hoạt động Ni và Cu làm thúc đẩy quá trình HDO và tăng hoạt tính cũng như độ chọn lọc sản phẩm [4]. Ngoài ra, việc pha tạp Cu trên hệ xúc tác chứa Ni nhằm giảm nhiệt độ khử của oxit niken và hạn chế sự tạo cốc trên bề mặt xúc tác [2,4]. Phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp và việc lựa chọn chất mang phù hợp sẽ làm tăng hiệu quả của xúc tác.

Những năm gần đây, vật liệu mao quản trung bình SBA-15 do cấu trúc mao quản đồng đều, diện tích bề mặt riêng cũng như kích thước mao quản tương đối lớn, thành mao quản dày và độ bền thủy nhiệt cao, nên có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực: hấp phụ, chiết tách, đặc biệt là chất mang xúc tác [5,6,7,8]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày tổng hợp, đặc trưng xúc tác SBA-15 chứa Ni và Cu bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp và phương pháp tẩm để tạo ra vật liệu có độ phân tán kim loại cao. Đánh giá hoạt tính của các xúc tác trong phản ứng HDO guaiacol (thành phần chính trong dầu sinh học).

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp vật liệu

**Tổng hợp SBA-15:** Chất hoạt động bề mặt Pluronic P123 ((EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub>) được hòa tan trong 60ml dung dịch axit HCl 2M, tạo ra dung dịch A. Tiếp theo dung dịch thủy tinh lỏng (27% SiO<sub>2</sub>) được nhỏ giọt vào dung dịch A với điều kiện khuấy mạnh trong 2giờ. Sau đó hỗn hợp được cho vào bình teflon và khuấy trong 24 giờ ở 45°C. Gel tạo thành được làm già 24 giờ ở 100°C. Sản phẩm rắn được rửa đến pH = 7, sấy khô ở 80°C trong 10 giờ và nung ở 550°C trong 6 giờ để loại bỏ chất tạo cấu trúc.

**Tổng hợp NiCu-SBA-15 (tổng hợp trực tiếp):** Quá trình tổng hợp vật liệu chứa Ni và Cu cũng giống như tổng hợp vật liệu SBA-15:  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  và  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  được đưa vào dung dịch A với hàm lượng Ni là 14% và Cu là 5%. Sau đó cho dung dịch thủy tinh lỏng và các bước tiếp theo tương tự như tổng hợp SBA-15. Mẫu thu được được ký hiệu NiCu-SBA-15(S).

**Tổng hợp NiCu/SBA-15 (phương pháp tẩm):** Ni và Cu được đưa lên chất mang SBA-15 đã tổng hợp ở trên bằng phương pháp tẩm. Cho 2g SBA-15 vào 10ml dung dịch của 14,5g  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  và 0,375g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  trong nước sao cho hàm lượng Ni và Cu trong mẫu tương ứng là 14% và 5%, khuấy đều và để khô tự nhiên. Sản phẩm được sấy ở 80°C trong 10 giờ và nung ở 500°C trong 3 giờ. Sản phẩm được ký hiệu là NiCu/SBA-15(T).

**2.2. Phương pháp đặc trưng**

**Nhiễu xạ tia X (XRD):** các mẫu tổng hợp được xác định cấu trúc bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X trên máy D8 ADVANCE - Bruker ở góc 2θ trong khoảng 0,5° - 10° và 10° - 90°.

**Hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> (BET):** diện tích bề mặt, đường kính mao quản và các thông số liên quan của các mẫu được xác định trên thiết bị Micromeritics Tristar 3000 ở 77K.

**Hiển vi điện tử truyền qua (TEM):** hình ảnh cấu trúc mao quản của vật liệu được chụp trên thiết bị JEM 1010.

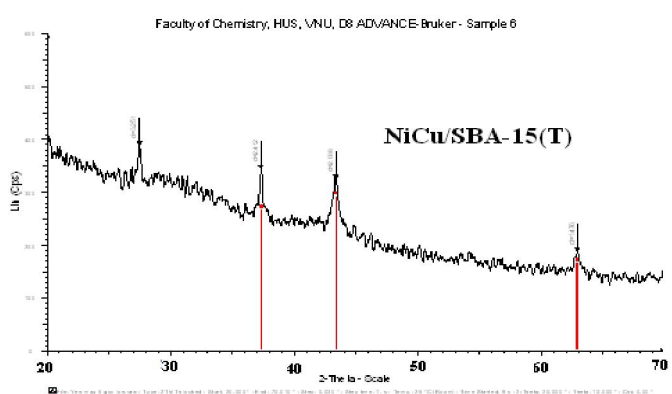
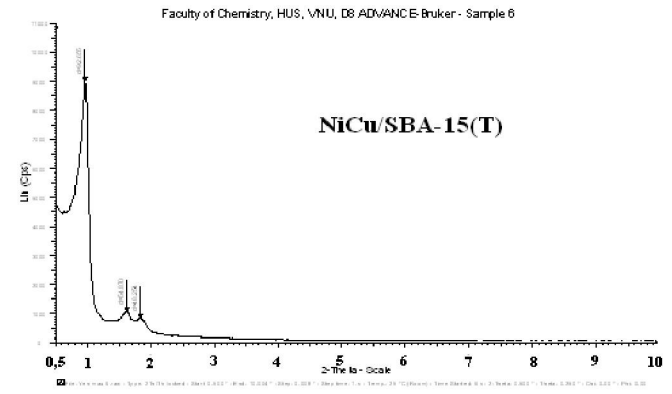
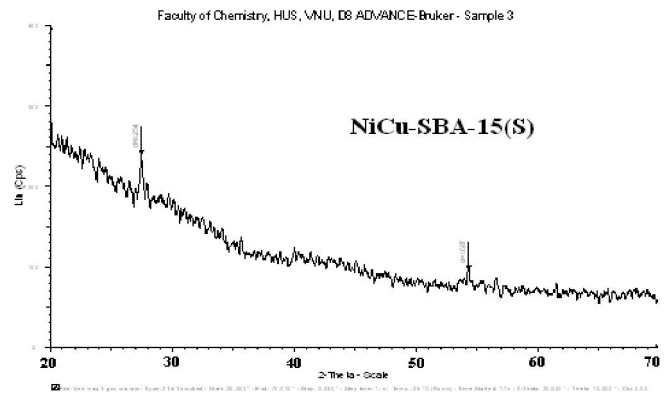
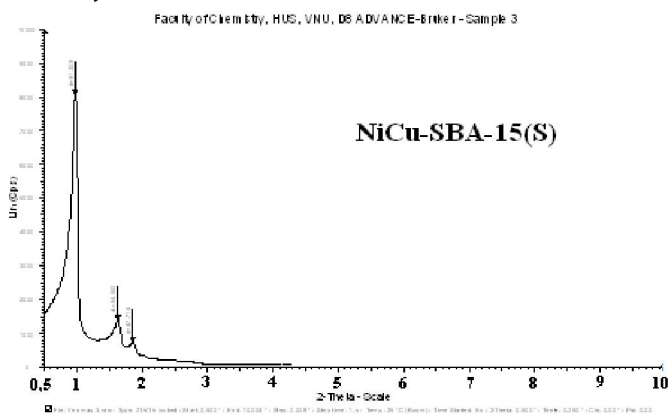
**Nhiễu xạ năng lượng tia X (EDX):** phổ nhiễu xạ năng lượng của mẫu được đo trên máy Analysis Station JED-2300 để xác định hàm lượng nguyên tố.

**Khử hydro theo chương trình nhiệt độ (TPR-H<sub>2</sub>):** các mẫu được phân tích trên thiết bị hấp phụ hóa học AutoChem 2920 II của hãng Micromeritics (Mỹ).

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)**

Giản đồ nhiễu xạ tia X góc nhỏ của 2 mẫu xúc tác trực tiếp và tẩm (hình 1) đều có 3 pic cực đại nhiễu xạ ở góc 2θ ~1°, 2θ ~1,6° và 2θ ~1,8° tương ứng với mặt (100), (110) và (200) đặc trưng cho cấu trúc lục lăng (2D hexagonal) của vật liệu mao quản trung bình SBA-15[7,9]. Pic ở góc 2θ ~ 1° có cường độ lớn và sắc nét chứng tỏ cấu trúc mao quản của vật liệu có độ trật tự cao. Như vậy khi đưa kim loại trực tiếp hay gián tiếp trong quá trình tổng hợp vật liệu đã không làm thay đổi cấu trúc của SBA-15.



Hình 1. Giản đồ XRD góc nhỏ và góc lớn của NiCu-SBA-15(S), NiCu/SBA-15(T)

Từ số liệu d<sub>100</sub> tương ứng với mặt phản xạ (100) có thể xác định được thông số mạng a<sub>0</sub> theo phương trình: a<sub>0</sub> = 2d<sub>100</sub>/√3 [10].

Kết quả được đưa ra trong bảng 1

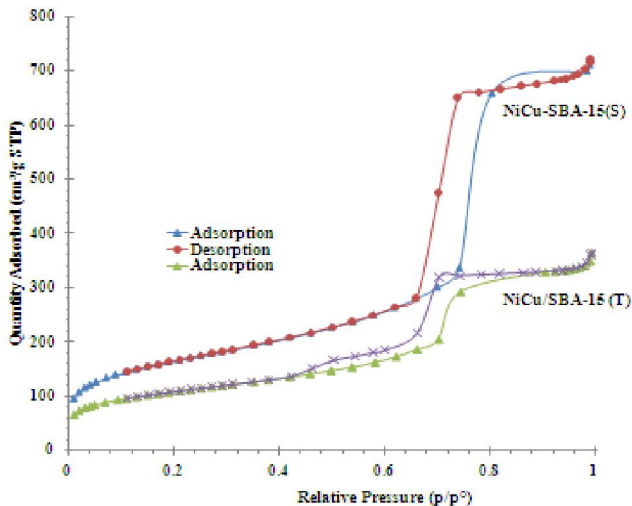
Bảng 1. Thông số mạng a<sub>0</sub> của vật liệu SBA-15 chứa Ni và Cu

Mẫu	d <sub>100</sub> (nm)	a <sub>0</sub> (nm)
SBA-15	8,9	10,2
Ni-Cu-SBA-15(S)	9,1	10,5
Ni-Cu/SBA-15(T)	8,8	10,1

Từ bảng 1 cho thấy, thông số mạng của vật liệu SBA-15 chứa Ni, Cu tổng hợp theo phương pháp trực tiếp thay đổi không đáng kể, điều này cho thấy các ion kim loại Ni, Cu có thể không thay thế đồng hình Si<sup>4+</sup> trong mạng lưới của SBA-15 hay trong thành tường của vật liệu mà có thể phân tán trong các mao quản của SBA-15.

Giản đồ nhiễu xạ tia X góc lớn  $2\theta = 10 \div 70^\circ$  của mẫu tổng hợp trực tiếp không thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho NiO và CuO, trong khi đó trên mẫu tẩm xuất hiện các pic nhiễu xạ ứng với góc  $2\theta = 37,36^\circ; 43,32^\circ; 62,84^\circ$  đặc trưng cho tinh thể NiO dạng cubic [11]. Điều này chứng tỏ hàm lượng Ni, Cu trên SBA-15 tổng hợp trực tiếp là rất thấp và phân tán rất tốt trên vật liệu SBA-15.

### 3.2. Hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> (BET)



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N<sub>2</sub> (BET)

Bảng 2. Các thông số cấu trúc của các xúc tác

Xúc tác	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Tổng thể tích mao quản (cm <sup>3</sup> /g)	Thể tích mao quản meso (cm <sup>3</sup> /g)	Đường kính mao quản (nm)
SBA-15	622	1,27	0,878	7,1
NiCu-SBA-15(S)	583	1,39	1,117	9,0
NiCu/SBA-15(T)	422	0,98	0,762	7,4

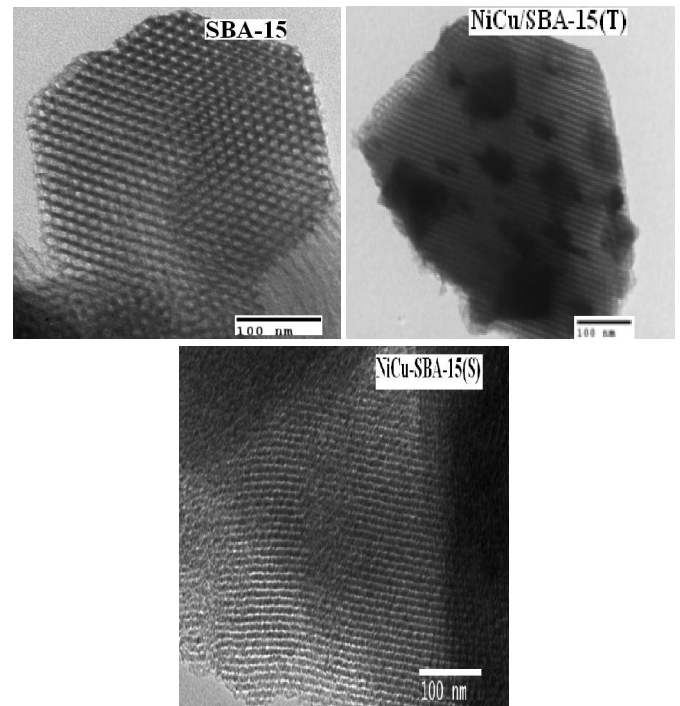
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N<sub>2</sub> của 2 mẫu xúc tác (hình 2) cho thấy tất cả đều xuất hiện đường cong trễ loại IV theo phân loại của IUPAC, hiện tượng tăng đột biến thể tích hấp phụ N<sub>2</sub> ở áp suất tương đối  $P/P_0 \sim 0,6$  đặc trưng cho sự ngưng tụ mao quản trong các mao quản trung bình. Đường cong trễ của các mẫu SBA-15 chứa Ni và Cu (tổng hợp trực tiếp) kéo dài đến vùng áp suất tương đối  $P/P_0 = 0,8 \div 1$ , điều đó chứng tỏ có tồn tại mao quản có kích thước lớn giữa các hạt của vật liệu [12]. Đường phân bố mao quản của các mẫu này rộng hơn so với mẫu SBA-15 cho thấy độ trật tự giảm khi thêm hàm lượng kim loại.

Từ bảng 2 có thể thấy, đối với mẫu NiCu-SBA-15 (tổng hợp trực tiếp), diện tích bề mặt  $S_{BET}$  giảm nhẹ và đường kính mao quản thay đổi rõ rệt khi có mặt Ni và Cu. Mẫu SBA-15 có đường kính mao quản 7,1nm trong khi các mẫu Ni có đường kính mao quản tăng lên. Như vậy sự có mặt của Ni và Cu trong khung mạng SBA-15 ảnh hưởng đến các thông số về cấu trúc và độ trật tự của vật liệu mao quản trung bình SBA-15.

Đối với mẫu tẩm NiCu/SBA-15, có sự giảm đáng kể về diện tích bề mặt riêng  $S_{BET}$  từ 622m<sup>2</sup>/g (mẫu SBA-15) xuống

còn 422m<sup>2</sup>/g, thể tích mao quản cũng giảm còn 0,76cm<sup>3</sup>/g so với trước khi tẩm là 0,878cm<sup>3</sup>/g. Nguyên nhân có thể là do các oxit kim loại (Ni-Cu) hình thành trong quá trình nung có kích thước lớn nằm trên bề mặt, che chắn một phần mao quản dẫn đến giảm diện tích bề mặt của vật liệu SBA-15.

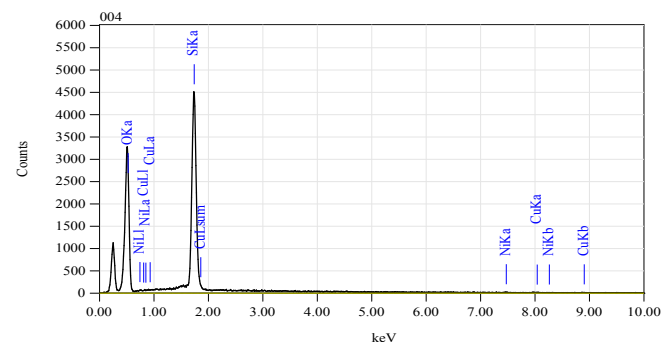
### 3.3. Hình vi điện tử truyền qua



Hình 3. Ảnh TEM của các mẫu SBA-15; NiCu/SBA-15(T); NiCu-SBA-15(S)

Ảnh TEM (hình 3) cho thấy tất cả các mẫu tổng hợp đều có cấu trúc mao quản 2D hexagonal (lục lăng). Mẫu SBA-15 có độ trật tự cao, có đường kính mao quản khoảng 7nm. Mẫu tổng hợp trực tiếp NiCu-SBA-15 có độ trật tự kém hơn và đường kính mao quản ~9 nm lớn hơn so với của SBA-15. Không thấy xuất hiện các tinh thể kim loại màu đen trên ảnh TEM, chứng tỏ độ phân tán cao của các oxit kim loại trên các mẫu này. Kết quả TEM hoàn toàn phù hợp với kết quả XRD và BET. Trên mẫu tẩm NiCu/SBA-15 xuất hiện rõ nét các tinh thể oxit kim loại màu đen thậm chí có kích thước ~50-100 nm và phân tán khá đồng đều trên bề mặt của vật liệu SBA-15, kết quả này phù hợp với số liệu phân tích XRD.

### 3.4. Nhiễu xạ năng lượng tia X



Hình 4. Nhiễu xạ EDX của xúc tác NiCu-SBA-15(S)

Để xác định hàm lượng kim loại, các mẫu tổng hợp đã được đặc trưng bằng nhiễu xạ năng lượng tia X trong vùng năng lượng từ 0-10 keV, kết quả được đưa ra trên bảng 3.

Bảng 3. Thành phần hóa học của các nguyên tố

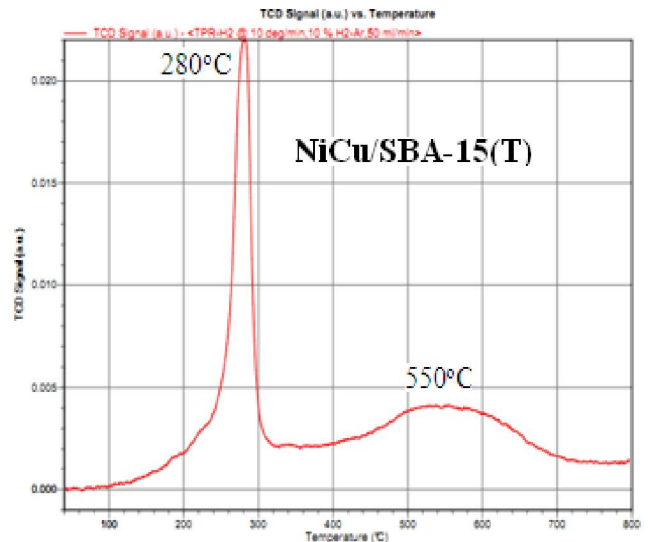
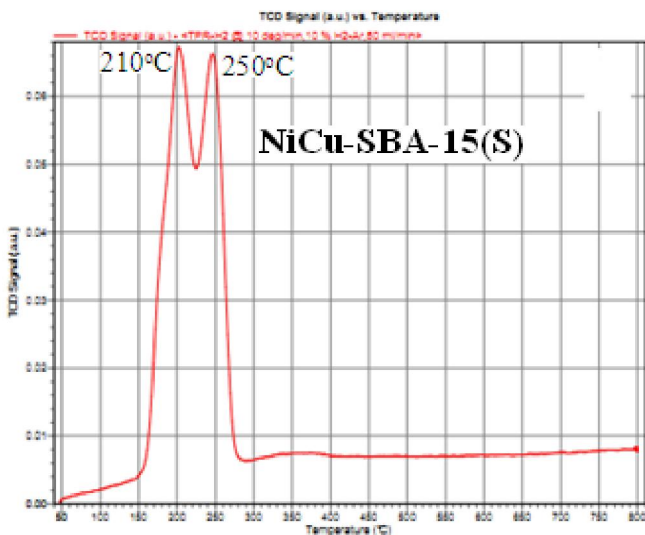
Mẫu	Hàm lượng trung bình của các nguyên tố (%)			
	O	Si	Ni	Cu
NiCu/SBA-15(T)	48,31	33,08	13,75	4,86
NiCu-SBA-15(S)	62,85	36,21	0,48	0,46

Giản đồ nhiễu xạ EDX của mẫu tổng hợp trực tiếp NiCu-SBA-15 (S) (hình 4) có các pic đặc trưng cho nguyên tố Ni và Cu. Mẫu NiCu/SBA-15 (T) cũng cho kết quả tương tự. Từ bảng 3 cho thấy hàm lượng Ni và Cu được giữ lại trên SBA-15 sau tổng hợp rất thấp so với hàm lượng của chúng khi đưa vào gel ban đầu, điều này có thể do điều kiện tổng hợp trong môi trường axit mạnh (pH < 1), nên các ion kim loại dễ bị hòa tan trở lại và theo nước rửa ra ngoài. Đối với phương pháp tẩm, hàm lượng kim loại (Ni và Cu) trong mẫu hầu như vẫn giữ nguyên so với hàm lượng tính toán ban đầu.

Kết quả (bảng 3) cũng cho thấy, đối với mẫu tổng hợp trực tiếp, tuy hàm lượng Cu tính toán ban đầu chỉ bằng 1/5 so với Ni, nhưng hàm lượng Cu được giữ lại trên SBA-15 cũng tương đương với hàm lượng Ni. Như vậy khả năng đưa các kim loại chuyển tiếp lên vật liệu SBA-15 bằng con đường tổng hợp trực tiếp tương đối khó và không giống nhau. Các ion kim loại tồn tại trong vật liệu dưới các dạng khác nhau: trao đổi ion với nhóm Si-OH, polime hóa thấp Me-O-Me và polime hóa cao tạo tinh thể MeO [10,13].

**3.5. Phương pháp khử hydro theo chương trình nhiệt độ (TPR-H<sub>2</sub>)**

Để khảo sát và đánh giá tính chất khử của xúc tác được tổng hợp trực tiếp và tổng hợp theo phương pháp tẩm, các mẫu được tiến hành khử hydro theo chương trình nhiệt độ, giản đồ TPR-H<sub>2</sub> của các mẫu được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Giản đồ TPR-H<sub>2</sub> của các xúc tác NiCu-SBA-15(S), NiCu/SBA-15(T)

Trên giản đồ TPR-H<sub>2</sub> (hình 5) nhận thấy đối với mẫu NiCu/SBA-15(T) xuất hiện 2 pic khử riêng biệt ở nhiệt độ 280°C và 550°C tương ứng với quá trình khử CuO và NiO thành các kim loại. Trong đó ở mẫu NiCu-SBA-15(S) tồn tại vùng pic ở nhiệt độ thấp 210-250°C cũng ứng với quá trình khử các oxit kim loại thành kim loại. Sự chênh lệch nhiều về nhiệt độ khử giữa mẫu tẩm và mẫu tổng hợp trực tiếp chứng tỏ ở mẫu tẩm NiO và CuO tồn tại độc lập không có sự tương tác pha, trong khi đó ở mẫu trực tiếp đã có sự tương tác pha và sự phân tán đồng đều của các oxit trên bề mặt lớn SBA-15, ngoài ra có thể có sự tổ hợp giữa các oxit kim loại và một phần nhỏ các silicat tạo thành làm nhiệt độ khử giảm xuống [2].

**3.6. Hoạt tính xúc tác trong phản ứng HDO Guaiacol**

Hoạt tính của xúc tác NiCu-SBA-15(S); NiCu/SBA-15(T) và độ chọn lọc của sản phẩm trong phản ứng HDO guaiacol thực hiện ở nhiệt độ 320°C, thời gian phản ứng 3 giờ, áp suất P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 bar (35% H<sub>2</sub> trong Ar) được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Độ chuyển hóa guaiacol trên xúc tác NiCu-SBA-15(S), NiCu/SBA-15(T)

Xúc tác	Độ chuyển hóa (X%)	S <sub>i</sub> (%)				Độ chọn lọc HDO (%)
		Phenol	methoxy benzen	benzen	xiclohexan	
NiCu/SBA-15(T)	39,92	50,28	27,03	17,82	4,87	22,69
NiCu-SBA15(S)	42,04	33,85	37,52	21,12	7,51	28,63

Từ bảng 4 nhận thấy, xúc tác NiCu-SBA-15 tổng hợp bằng phương pháp sol- gel có sử dụng chất tạo cấu trúc cho độ chuyển hóa guaiacol cao (42,04%) và độ chọn lọc HDO cao (28,63%) so với mẫu xúc tác NiCu/SBA-15(T) (có độ chuyển hóa 39,92%, độ chọn lọc HDO 22,69%). Kết quả này được lý giải là mặc dù cả hai xúc tác đều có diện tích bề mặt riêng lớn nhưng xúc tác được tổng hợp bằng phương pháp trực tiếp có sự tương tác giữa các oxit: NiO, CuO, SiO<sub>2</sub>

làm thay đổi cấu hình điện tử, tính chất khử của xúc tác trong khi đó với xúc tác tổng hợp bằng phương pháp tẩm các oxit này tồn tại riêng biệt không có sự tương tác điện tử và tương tác pha.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình SBA-15 có độ trật tự cao, diện tích bề mặt riêng  $\sim 622\text{m}^2/\text{g}$  đường kính mao quản  $\sim 7\text{nm}$  từ thủy tinh lỏng.

Khi đưa Ni và Cu lên SBA-15 bằng phương pháp trực tiếp và phương pháp tẩm các mẫu xúc tác vẫn giữ được cấu trúc đặc trưng 2D hexagonal của vật liệu SBA-15.

Đặc biệt với xúc tác tổng hợp trực tiếp, hàm lượng Ni và Cu tồn tại khi đưa vào xúc tác tương đối thấp, nhưng chúng được phân tán tốt và có tương tác pha trong vật liệu SBA-15 dẫn đến nhiệt độ khử giảm. Hoạt tính xúc tác thể hiện ở độ chuyển hóa và độ chọn lọc HDO trong phản ứng HDO guaiacol cao hơn hẳn so với xúc tác tẩm mặc dù có hàm lượng Ni và Cu lớn. Kết quả này mở ra định hướng ứng dụng có thể sử dụng xúc tác kim loại chuyển tiếp trong các phản ứng HDO để nâng cấp dầu sinh học.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Xinghua Zhang, Tiejun Wang, Longlong Ma, Qi Zhang, Ting Jian, 2013. *Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst*. *Bioresource Technology* 127, 306-311.
- [2]. M.V. Bykova, D. Yu. Ermakov, V.V. Kaichev, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, M.Yu. Lebedev, V.A. Yakovlev, 2012. *Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study*. *Applied Catalysis B: Environmental* 113-114 296-307.
- [3]. T.V. Choudhary, C.B. Phillips, 2011. *Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation*. *Applied Catalysis A: General* 397, 1-12.
- [4]. A.R. Ardiyanti, S.A. Khromova, R.H. Venderbosch, V.A. Yakovlev, H.J. Heeres, 2012. *Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support*. *Applied Catalysis B: Environmental* 117-118, 105-117.
- [5]. Wenjuan Zhang, Hua Wang, Jinyan Han, Zhiqiang Song, 2012. *Multifunctional mesoporous materials with acid-base frameworks and ordered channel filled with ionic liquid: synthesis, characterization and catalytic performance of Ti-Zr-SBA-15-IL*. *Applied Surface Science* 258, 6158-6168.
- [6]. P.R. Selvakannan, Kshudiram Mantri, James Tardio, Sursh K. Bhargava, 2013. *High surface area Au-SBA-15 and Au-MCM-41 materials synthesis: Tryptophan amino acid mediated confinement of gold nanostructures within the mesoporous silica pore walls*. *Journal of Colloid and Interface Science* 394, 475-484.
- [7]. M.N. Timofeeva, S.H. Jung, Y.K. Hwang, D.K. Kim, V.N. Panchenko, M.S. Melgunov, Yu. A. Chesalov, J. S. Chang, 2007. *Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: Synthesis, characterization, and catalytic application*. *Applied Catalysis A: General* 317, 1-10.
- [8]. Seyed Naser Azizi, Shahram Ghasemi, Elham Chiani, 2013. *Nickel/mesoporous silica (SBA-15) modified electrode material for electrode: An effective porous material for electrooxidation of methanol*. *Electrochimica Acta* 88, 463-472.

[9]. Ajayan Vinu, Toshiyuki Mori, Katsuhiko Ariga, 2006. *New families of mesoporous materials*. *Science and technology of Advanced materials* 7, 753-771.

[10]. P. Shah, A.V. Ramaswamy, K. Lazar, Veda Ramaswamy, 2007. *Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions*. *Microporous and Mesoporous materials* 100, 210-226.

[11]. Huseyin Arbag, Sena Yasyerly, Nail Yasyerli, Gulsen Dogu, 2010. *Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane*. *International Journal of hydrogen energy* 35, 2296-2304.

[12]. Jiacheng Wang, Qingfeng Liu, Qian Liu, 2007. *Synthesis and characterization of Sn-Al-containing SBA-15 mesoporous materials without mineral acids added*. *Microporous and Mesoporous materials* 102, 51-57.

[13]. Yong-Mei Liu, Yong cao, Nan Yi, vWei-Liang Feng, Wei-lin Dai, Shi-Run Yan, He-Yong He, Kang-Nian Fan, 2004. *Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane*. *Journal of Catalysis* 224, 414-428.