



## 3DOM CeO<sub>2</sub> and 3DOM ZrO<sub>2</sub> supported nickel catalysts: synthesis, characterization and catalytic activity studies

Filiz Balıkcı Derekaya<sup>ID</sup>, İkbal Ay<sup>ID</sup>

Department of Advanced Technologies, Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Gazi University, Ankara, 06500, Turkey

### Highlights:

- The CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> were obtained in 3DOM structures of which pore diameters change in between 204-321 nm
- The mesopores were obtained within the macropore walls
- The 18.6% NH<sub>3</sub> conversions was observed over NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> catalysts at 600°C

### Keywords:

- 3DOM
- catalysts
- ammonia
- hydrogen
- polystyrene

### Article Info:

Received: 24.02.17

Accepted: 11.08.17

### DOI:

10.17341/gazimmfd.416424

### Acknowledgement:

18/2014-01

Dilek Varışlı

### Correspondence:

Author: Filiz Balıkcı

Derekaya

e-mail: filizb@gazi.edu.tr

phone: +90312 582 4519

### Graphical/Tabular Abstract

The 3DOM ZrO<sub>2</sub> and 3DOM CeO<sub>2</sub> supported nickel composed catalysts were synthesized, characterized and tested for the hydrogen production from ammonia. Characterization results indicate that CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> were obtained in three dimensionally ordered macroporous structures of which pore diameters change in between 204-321 nm. SEM results also showed that NiO was successfully impregnated in to the 3 DOM pore structures. The desired crystal phases were obtained over the catalysts and supports. All supports and catalysts have mesopores besides macropores. The catalytic activity studies were performed in order to obtain hydrogen recovery from ammonia between the temperatures of 400-600°C. The catalytic activity of up to 500°C was low enough to be ignored. Elevation of the reaction temperature increases the conversion. At 600°C temperature, 5.6% and 18.6% NH<sub>3</sub> conversions were observed over the NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> and NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> catalysts, respectively.

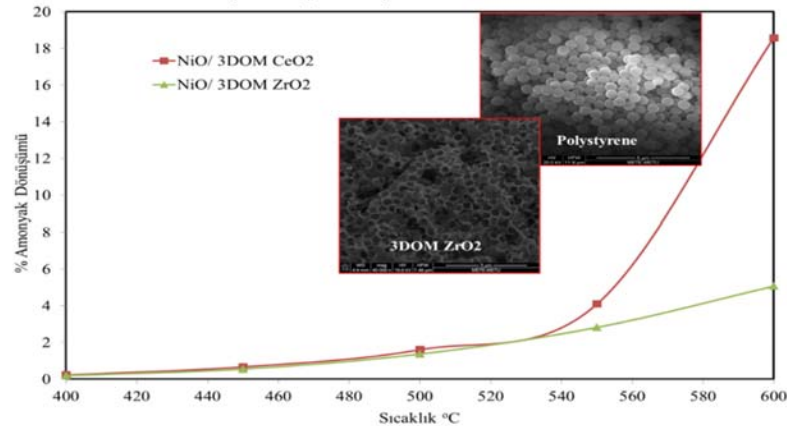


Figure A. Catalytic activities of the 3DOM CeO<sub>2</sub> and 3DOM ZrO<sub>2</sub> supported Ni Catalysts

**Purpose:** The aim of this study is to prepare NiO composed 3DOM CeO<sub>2</sub> and 3DOM ZrO<sub>2</sub> supported catalysts.

### Theory and Methods:

The 3DOM supports were synthesized by the colloidal crystal templating method by using the polystyrene (PS) as template and then nickel was incorporated in to the 3DOM structure by the gas bubbling assisted deposition precipitation method. All materials were characterized by using the following characterization techniques: N<sub>2</sub> physisorption, X-Ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM-EDX).

### Results:

Characterization results indicate that CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> were obtained in three dimensionally ordered macroporous structures of which pore diameters change in between 204-321 nm. SEM results also showed that NiO was successfully impregnated in to the 3 DOM pore structures.

### Conclusion:

The NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> and NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> catalysts were successfully prepared by using the colloidal crystal templating method. All catalysts composed mesopores besides macropores.



## 3DOM CeO<sub>2</sub> ve 3DOM ZrO<sub>2</sub> destekli nikel katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik aktivite çalışmaları

Filiz Balıkcı Derekaya\*<sup>ID</sup>, İkbal Ay<sup>ID</sup>

Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim dalı, 06500, Ankara, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- 3DOM CeO<sub>2</sub> ve 3DOM ZrO<sub>2</sub> gözenek çapları 204-321 nm arasında elde edildiler
- Makrogözenek duvarları içinde mezogözenekler elde edildi
- NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizöründen 600°C sıcaklığında %18,6 NH<sub>3</sub> dönüşümü elde edildi

### Makale Bilgileri

Geliş: 24.02.2017

Kabul: 11.08.2017

### DOI:

10.17341/gazimmfd.416424

### Anahtar Kelimeler:

3DOM,  
katalizörler,  
amonyak,  
hidrojen

### ÖZET

Bu çalışmada 3DOM ZrO<sub>2</sub> ve 3DOM CeO<sub>2</sub> destekli nikel içeren katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve amonyaktan hidrojen üretim reaksiyonu için aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 3DOM destekler polistiren (PS)'in şablon olarak kullanıldığı kolloidal kristal şablonlama metodu kullanılarak hazırlanmış ve daha sonra nikel destek yapısına gaz kabarcığı yardımı ile çökelti (tortu) birikimi yöntemi ile katılmıştır. Tüm malzemeler N<sub>2</sub> fizisorpsiyon, taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) ve X-ışını kırınım deseni analizi çalışmaları ile karakterize edilmişlerdir. SEM sonuçları CeO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> desteklerinin üç boyutlu düzenli makrogözenekli yapıda sentezlendiğini ve gözenek çaplarının 204-321 nm arasında değiştiğini göstermiştir. SEM sonuçları aynı zamanda NiO'nun 3DOM gözenek yapısına başarılı bir şekilde girdiğini de göstermiştir. Destek ve katalizörlerin yapısında makrogözeneklerin yanında mezogözeneklerinde olduğu belirlenmiştir. Amonyaktan hidrojen üretim reaksiyonu 400-600°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. 500°C'ye kadar katalizörler ihmal edilebilir katalitik aktivite göstermişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının yükselmesi ile aktivitelere yükselmiştir. 600°C sıcaklıkta NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> and NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizörlerinden sırasıyla %5,6 ve %18,6 NH<sub>3</sub> dönüşümü elde edilmiştir.

## 3DOM CeO<sub>2</sub> and 3DOM ZrO<sub>2</sub> supported nickel catalysts: synthesis, characterization and catalytic activity studies

### H I G H L I G H T S

- The CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> were obtained in 3DOM structures of which pore diameters change in between 204-321 nm
- The mesopores were obtained within the macropore walls
- The 18.6% NH<sub>3</sub> conversions was observed over NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> catalysts at 600°C

### Article Info

Received: 24.02.2017

Accepted: 11.08.2017

### DOI:

10.17341/gazimmfd.416424

### Keywords:

3DOM,  
catalysts,  
ammonia,  
hydrogen

### ABSTRACT

The 3DOM ZrO<sub>2</sub> and 3DOM CeO<sub>2</sub> supported nickel composed catalysts were synthesized, characterized and tested for the hydrogen production from ammonia. The 3DOM supports were synthesized by the colloidal crystal templating method by using the polystyrene (PS) as template and then nickel was incorporated in to the 3DOM structure by the gas bubbling assisted deposition precipitation method. All materials were characterized by using the following characterization techniques: N<sub>2</sub> phisorption, X-Ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM-EDX). SEM results indicates that CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> were obtained in three dimensionally ordered macroporous structures of which pore diameters change in between 204-321 nm. SEM results also showed that NiO was successfully impregnated in to the 3 DOM pore structures. The desired crystal phases were obtained over the catalysts and supports. All supports and catalysts have mesopores besides macropores. The catalytic activity studies were performed in order to obtain hydrogen recovery from ammonia between the temperatures of 400-600°C. The catalytic activity of up to 500°C was low enough to be ignored. Elevation of the reaction temperature increases the conversion. At 600°C temperature, 5.6% and 18.6% NH<sub>3</sub> conversions were observed over the NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> and NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> catalysts, respectively.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: filizb@gazi.edu.tr / Tel: +90312 582 4519

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Gözenekli malzemeler arasında üç boyutlu düzenli makrogözenekli (3DOM) malzemeler önemli bir sınıftır. 3DOM malzemelerin katalizörler açısından önemi bu malzemelerin tek tip düzenli yapılarından, içten bağlı makrogözeneklerine aktif bileşenlerin yerleşebilmesinden ve mezo gözeneklerinin yüksek yüzey alanı sağlamasından kaynaklanmaktadır. Tek tip gözenekliliğe sahip (>50 nm) üç boyutlu düzenli makrogözenekli (3DOM) metal oksitler heterojen katalizör sınıflandırmasında çok dikkat çekmektedir. Çünkü bu malzemelerin makrogözenekli yapıları iç duvarlar üzerine girilebilir siteler sağlamaktadır. Soy metal nanopartikülleri ile 3DOM metal oksitlerin katalitik aktivitesi geliştirilebilmektedir [1, 2]. Literatürde yer alan çalışmalar incelenerek 3DOM destekli katalizörlerin kullanıldıkları reaksiyonlar belirlenmiştir. Liu vd. [2] ark. 3DOM destekleri hidrojen zengin gaz karışımından CO' in seçimli oksidasyonu reaksiyonunda; Xu vd. [3] ile Wei vd. [4] dizel motorlarının egzoz gazındaki zararlı bileşenlerin yok edilmesinde; Han vd. [5] hidrosülfürizasyon prosesinde; Zhang vd. [6] formaldehit oksidasyonunda; Ji vd. [7] toluen yanmasında ve Zhang vd. [8] Fischer Tropsch sentezinde kullanmışlardır. Günümüze birçok 3DOM yapıda olan malzeme polimer mikrokürelerin şablon olarak kullanıldığı koloidal kristal şablonlama tekniği (CCT) ile başarılı bir şekilde hazırlanmaktadır [5]. Koloidal kristal şablonlama (colloidal crystal templating method (CCT)) metodu makrogözenekli malzemeleri özellikle 3DOM yapıda hazırlamak için çok etkili bir methodur [5]. Koloidal kristal şablonlama metodunun temelinde, polistiren (polystyrene PSTY), polimetilmetakrilat (polymethylmethacrylate (PMMA)) ya da silika gibi düzenli monodispers küreler bulunmaktadır. Düzenli küreler arasındaki çatlaklar akışkan formdaki başlangıç maddesi ile doldurulmaktadır. Bu akışkan başlangıç maddesi çatlaklara nüfuz ederek ara bileşik yapı oluşturarak kuvvetlendirme yapmaktadır. Şablon küreler kalsinasyon ya da ekstraksiyon ile yapıdan çıkarılmakta ve katı iskelet yapı elde edilmekte ve geriye kürelerden hava boşlukları kalmaktadır [5].

Hidrojen gelecek enerji sistemleri için önemli temiz enerji kaynağıdır. Hidrojenin üretilbileceği bir reaksiyonda  $\text{NH}_3$ 'ın bozulma reaksiyonudur. Amonyakın bozulma reaksiyonu ile karbon içermeyen  $\text{H}_2$  üretilmektedir. Amonyakın bozulma reaksiyonu Fe, Ni, Pt, Ru, Co, Ir, Pd ve Rh metallerini içeren katalizörler ile oldukça çalışılmıştır. Zhang vd. [9]  $\text{NH}_3$  bozunması ile  $\text{H}_2$  üretimini Co/MWCNT ler üzerinden incelemişler. Yao vd. [10]  $\text{NH}_3$  bozunmasından  $\text{H}_2$  üretimi için  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve MgO destekli Fe, Co, Ni ve Ru içeren katalizörler hazırlamışlar. Lorenz vd. [11] FeMo içeren katalizörler üzerinden  $\text{NH}_3$ ' dan  $\text{H}_2$  üretimini incelemişler. Nakamura vd. [12] nikel katalizörlerde metaloksit desteğin  $\text{NH}_3$ ' den  $\text{H}_2$  üretimine etkisini incelemişler. Ru-temelli katalizörler amonyağın bozunma reaksiyonu için en aktif katalizörler olarak belirlenmiştir. Amonyakın bozulma reaksiyonu için çalışılan katalizörlerin çoğu mezogözenekli yapıdadır. Literatürde yer alan

çalışmalar açıkça göstermiştir ki makrogözenekler içeren katalizörler bu reaksiyon için test edilmemişlerdir. Bu çalışmanın amacı nikeloksit içeren 3DOM  $\text{ZrO}_2$  ve 3DOM  $\text{CeO}_2$  destekli katalizörlerin hazırlanmasıdır. Bu amaçla 3DOM destekler koloidal kristal şablonlama tekniği ile hazırlanmış ve yapıya nikel gaz kabarcığı yardımı ile çökelti (tortu) birikimi yöntemi ile katılmıştır. Hazırlanan tüm malzemeler karakterize edilmiş ve amonyaktan hidrojen üretim reaksiyonu için test edilmişlerdir.

## 2. DENEYSEL METOD (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Katalizör Hazırlanması (Catalyst Preparation)

3DOM  $\text{CeO}_2$  ve 3DOM  $\text{ZrO}_2$  destekleri kullanılarak 50/50 mol. % NiO/3DOM  $\text{CeO}_2$  ve 50/50 mol. % NiO/3DOM  $\text{ZrO}_2$  katalizörleri hazırlanmıştır. Destek malzemelerin ve katalizörlerin hazırlanması için Liu vd. [13] tarafından verilen yöntem takip edilmiştir. Bu yöntem 4 aşamadan oluşmaktadır: (1) Monodispers polisitrien (PS) kürelerin hazırlanması, (2) Üç boyutlu düzenli PS koloidal kristal şablonların toparlanıp birleştirilmesi, (3) 3DOM  $\text{CeO}_2$  ya da 3DOM  $\text{ZrO}_2$ 'in sentezi ve (4) NiO/3DOM  $\text{CeO}_2$  ya da NiO/3DOM  $\text{ZrO}_2$  katalizörlerinin hazırlanması. Üçüncü aşamada 3DOM  $\text{CeO}_2$  ya da 3DOM  $\text{ZrO}_2$ 'in sentezlenmesinde metal tuzu başlangıç maddeleri olarak  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma %99) ve  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma %99) kullanılmıştır. (3DOM  $\text{CeO}_2$  ve 3DOM  $\text{ZrO}_2$  hazırlamak için 2,17 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 2,17 gr  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  başlangıç tuzları 1,05 gr sitrik asit ve 10 ml etanol ile karıştırılmış ve PS kürelerinin üzerinden geçirilmiştir. Bu işlem 4 defa tekrarlanmıştır). Sitrik asit burada şelat olarak kullanılmış ve monodispers PS kürelerin etrafında metaloksit halkasal yapıların oluşmasını sağlamıştır.

En son aşamada  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  kristal faz yapısını elde edebilmek için  $3^\circ\text{C}/\text{dakika}$  ısıtma hızında oda sıcaklığından  $500^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 3 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanmıştır. Dördüncü aşamada NiO' in yapıya eklenmesi için metal tuzu başlangıç maddesi olarak  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma %99) kullanılmıştır. (1 gr 50/50 mol.% NiO/3DOMX katalizörünü hazırlamak için kullanılan miktarlar: NiO/ 3DOM $\text{CeO}_2$  ve NiO/3DOM  $\text{ZrO}_2$  katalizörleri için sırasıyla 0,85gr 3DOM  $\text{CeO}_2$ +1,498 gr  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0,804 gr 3DOM  $\text{ZrO}_2$ +1,958 gr  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Son olarak NiO kristal faz yapısını elde edebilmek için  $3^\circ\text{C}/\text{dakika}$  ısıtma hızında oda sıcaklığından  $500^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 3 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanmıştır.

### 2.2. Katalizör Karakterizasyonu (Catalysts Characterization)

Katalizörlerin fiziksel özelliklerini belirlemek için farklı teknikler kullanılmıştır. Bu teknikler: X-Işın kırınım deseni analizi (XRD),  $\text{N}_2$  fizisorpsiyonu, taramalı elektron mikroskopisi (SEM). Katalizörlerin çok noktalı yüzey alanı (BET), gözenek hacimleri ve gözenek çapları Quantochrome

Autosorp 1C/MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu cihazda ölçümlere başlamadan önce tüm örnekler 300°C'de 1 saat boyunca degas işlemi uygulanmıştır. Bu uygulama ile katalizör yapısında bulunan su uzaklaştırılmış ve gözeneklerin boşaltılması sağlanmıştır. Ortalama gözenek çapı BJH metodu kullanılarak belirlenmiştir. Katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri PHILIS PW 1840 difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. XRD desenlerinin eldesinde CuK $\alpha$  radyasyonu üreten Rigaku dönen anotlu X-ışını difraktometre sistemi kullanılmıştır. Yüzey morfolojisi ve bileşenlerin yüzeyde dağılım oranları taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX) analizinden elde edilmiştir. SEM görüntüleri ve EDX analizleri "XT microscope control" programını kullanan NOVA NANOSEM 430 cihazında gerçekleştirilmiştir.

### 2.3. Aktivite Çalışmaları (Activity Studies)

3DOM desteklerin, 50/50 mol. % NiO /3DOM CeO<sub>2</sub> ve 50/50 mol. % NiO/ 3DOM ZrO<sub>2</sub> katalizörlerinin katalitik aktiviteleri amonyaktan hidrojen üretim reaksiyonu için incelenmiştir. Katalitik aktivite testlerinde katalizörün cam yünü ile desteklendiği ve reaktör boyunca gaz karışımının akış hızının sabit kaldığı diferansiyel reaktör sistemi kullanılmıştır. İç çapı ¼ inç olan paslanmaz çelik boru reaktör içine 0,05 g katalizör yerleştirilmiş ve iki taraftan kuartz cam yünü ile desteklenmiştir. Reaktör daha sonra aktivite testlerinin yapılacağı borsal fırına yerleştirilmiştir. Aktivite testleri 400–600°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında saf amonyak gazı sisteme 50 ml/dakika akış hızında beslenmiştir. Aktivite testlerinden önce katalizör 500°C'de 1 saat boyunca saf hidrojen gazı altında indirgenmiştir. Reaksiyona giren bileşenlerin ve reaksiyon ürünlerinin analizi TCD dedektörlü ve Propak Q kolonlu gaz kromatograf sisteminde belirlenmiştir. Amonyakın hidrojene dönüşüm miktarı

aşağıda yer alan Eş. 1 ve Eş. 2'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Burada X: amonyakın hidrojene dönüşüm oranı;  $F_{NH_3}^0$  = reaksiyon başlamadan beslemede bulunan amonyak miktarı;  $F_{NH_3}$  = reaksiyon sonunda dönüşmeden kalan amonyak miktarı;  $F_{N_2}$  = reaksiyon sonu oluşan azot miktarını göstermektedir.

$$X = \frac{F_{NH_3}^0 - F_{NH_3}}{F_{NH_3}^0} \quad (1)$$

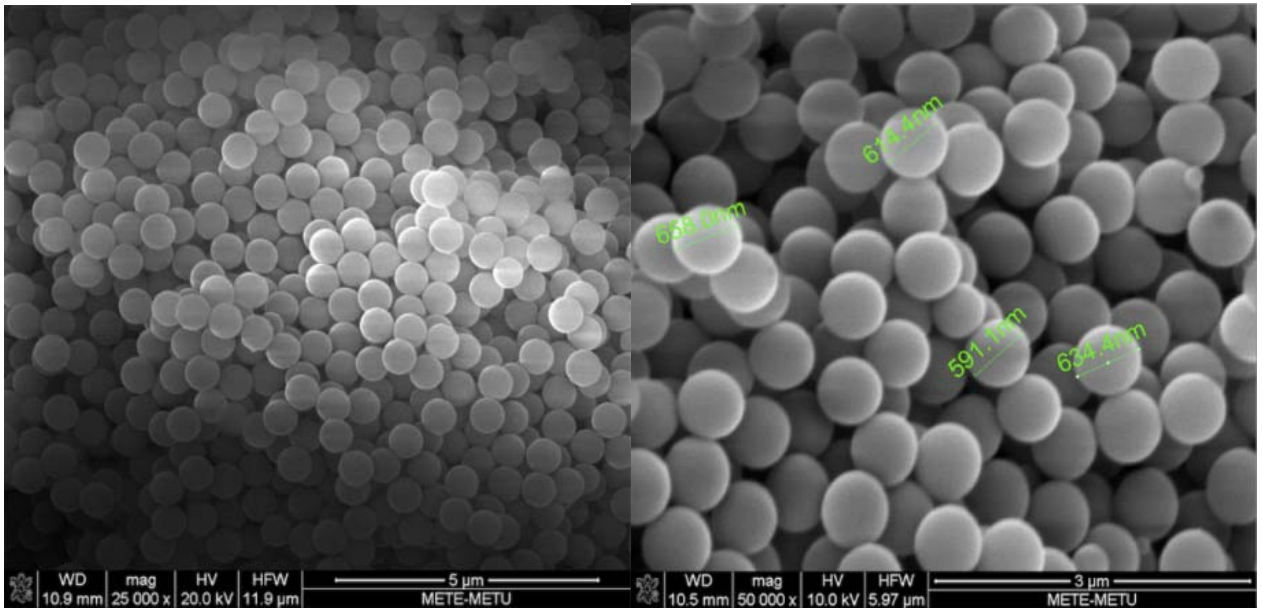
$$F_{NH_3}^0 = F_{NH_3} - 2F_{N_2} \quad (2)$$

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

### 3.1. Karakterizasyon Sonuçları (Characterization Results)

#### 3.1.1 Taramalı elektron mikroskopisi sonuçları- SEM (Scanning electron microscopy result)

Yapıya Zr(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O ve Ce(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O eklemeyen önce monodispers PS kürelerinin oluşup oluşmadığını gözlemek için taramalı elektron mikroskopu ile SEM görüntüleri çekilmiştir. Monodispers PS kürelerinin SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Monodispers PS kürelerinin düzgün, son derece düzenli bir yapıda ve şekil olarak aynı oldukları SEM fotoğraflarından görülmektedir. Sonuçlardan kürelerin çapının yaklaşık 591– 713 nm aralığında değiştiği ve kürelerin ortalama çapının  $\approx$  623 nm olduğu belirlenmiştir. Elde edilen monodispers PS küreler literatürde yer alan çalışmalarla büyük uyum içindedir. Liu vd. [14] ve Zhang vd. [15] çalışmalarında bezner şekil ve boyutta tektip dağılımlı polistiren mikroküreler (PSTY) elde etmişlerdir. Elde edilen monodispers PS kürelerinin 3DOM CeO<sub>2</sub> ve 3DOM ZrO<sub>2</sub> desteklerini oluşturmak için şablon

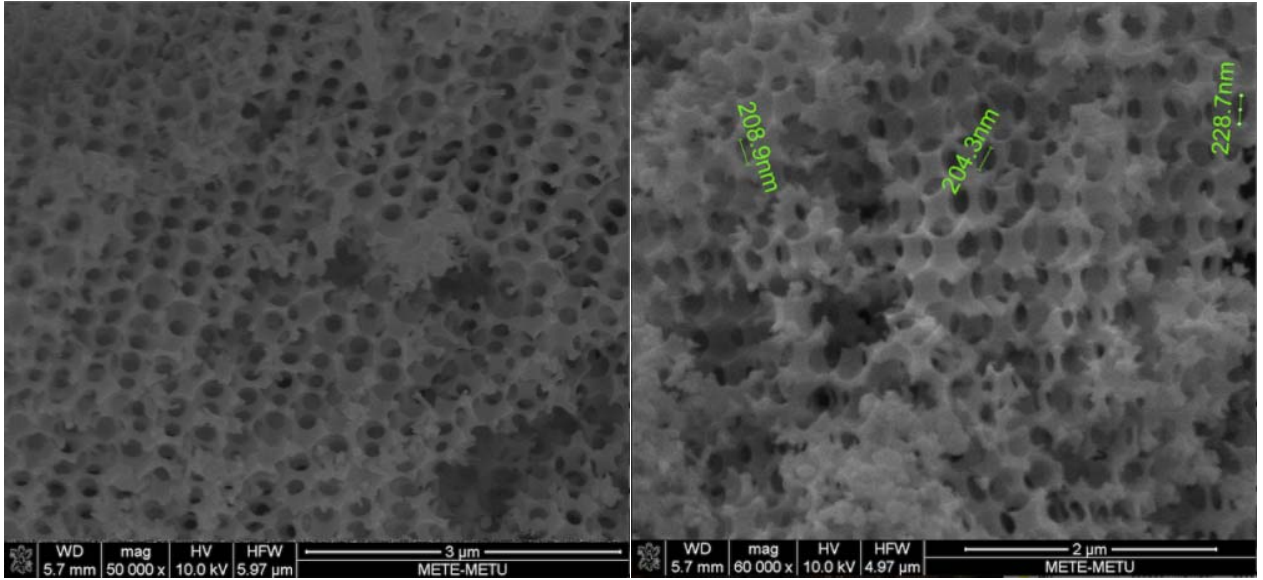


Şekil 1. Tekdağılımlı Polistiren (PSTY) mikrokürelerine ait SEM görüntüleri (SEM images of Monodisperse Polystyrene (PS) microspheres).

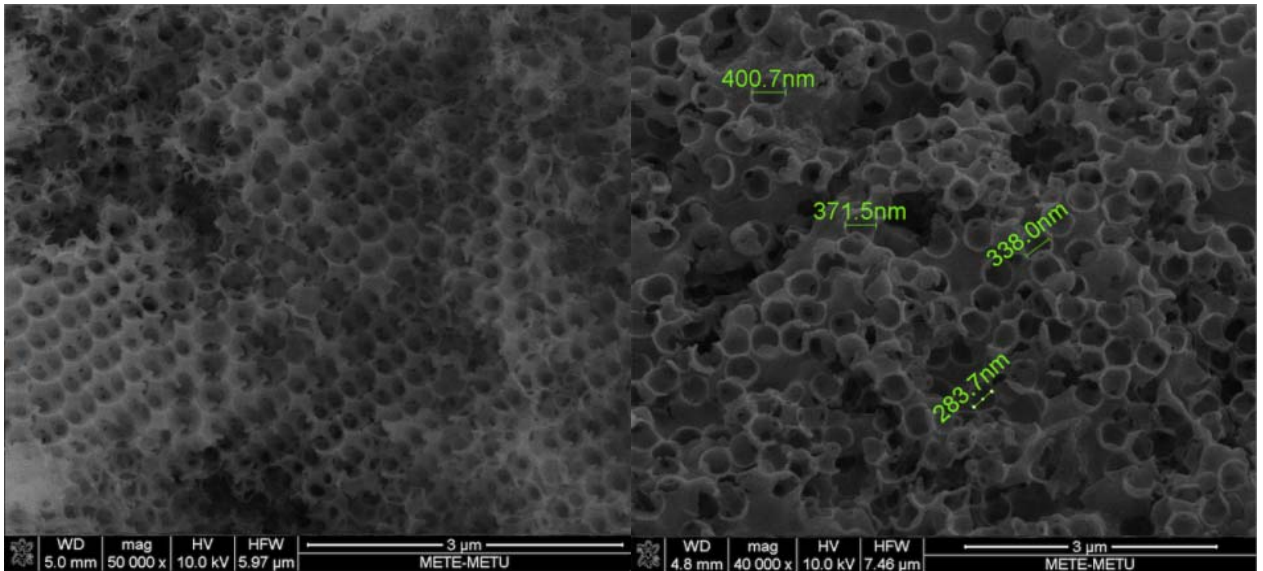
olarak kullanılabilceği SEM görüntüleriyle de tespit edilmiştir. 3DOM CeO<sub>2</sub> ve 3DOM ZrO<sub>2</sub> desteklerine ait SEM görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’de yapıdaki monodispers polistiren (PSTY) kürelerinin 500°C’de ısıtılardan sonra uzaklaşmasına bağlı olarak boşlukların (gözeneklerin) oluştuğu görülmektedir. Oluşan gözeneklerin makrogözenek skalasına girdiği ve gözenek çaplarının 204-321 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Düzgün bir gözeneklilik elde edildiğini de resimlerden gözlemlemekteyiz. Benzer çalışmalar literatürde de yer almaktadır. Zhang vd. [15] santrifüjleme süresine bağlı olarak 3DOM CeO<sub>2</sub>’i elde etmişler ve 3DOM CeO<sub>2</sub>’lerin çaplarının da yaklaşık olarak ortalama 240 nm olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada 3DOM CeO<sub>2</sub>’in ortalama makrogözenek çapı  $\approx$  214 nm olarak belirlenmiştir. Gözenek boyutlarındaki farklılık hazırlama sırasındaki kurutma

ortamı, kurutma sıcaklığı, monomer miktarı, sitrik asit miktarı ve kalsinasyon sıcaklığı, süresi gibi parametere farklılığından kaynaklanmaktadır. Şekil 3’de 3DOM ZrO<sub>2</sub>’e ait taramalı elektron mikroskobundan elde edilen SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsünden monodispers polistiren (PSTY) kürelerinin uzaklaşmasından sonra oluşan makrogözeneklerin ortalama çapının  $\approx$  349 nm olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada 3DOM ZrO<sub>2</sub> desteği için elde edilen sonuçların Wang vd. [16] ve Li vd. [17] yaptıkları çalışmalardan elde edilen sonuçlara çok yakın olduğu belirlenmiştir.

3DOM CeO<sub>2</sub> ve 3DOM ZrO<sub>2</sub> desteklerinin yapısına nikeloksit katıldıktan sonra yüzey morfolojisinde gerçekleşen değişimi incelemek amacıyla üretilen katalizörlerin taramalı elektron mikroskobunda resimleri



Şekil 2. 3DOM CeO<sub>2</sub> desteğine ait SEM görüntüsü (SEM images of 3DOM CeO<sub>2</sub> support)

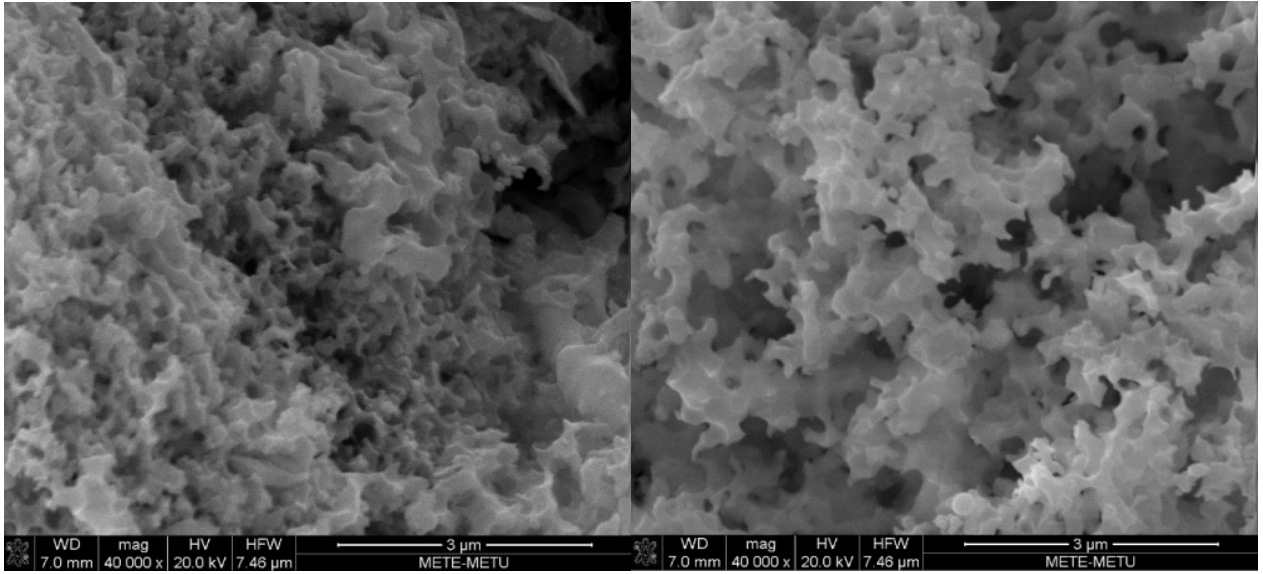


Şekil 3. 3DOM ZrO<sub>2</sub> desteğine ait SEM görüntüsü (SEM images of 3DOM ZrO<sub>2</sub> support)

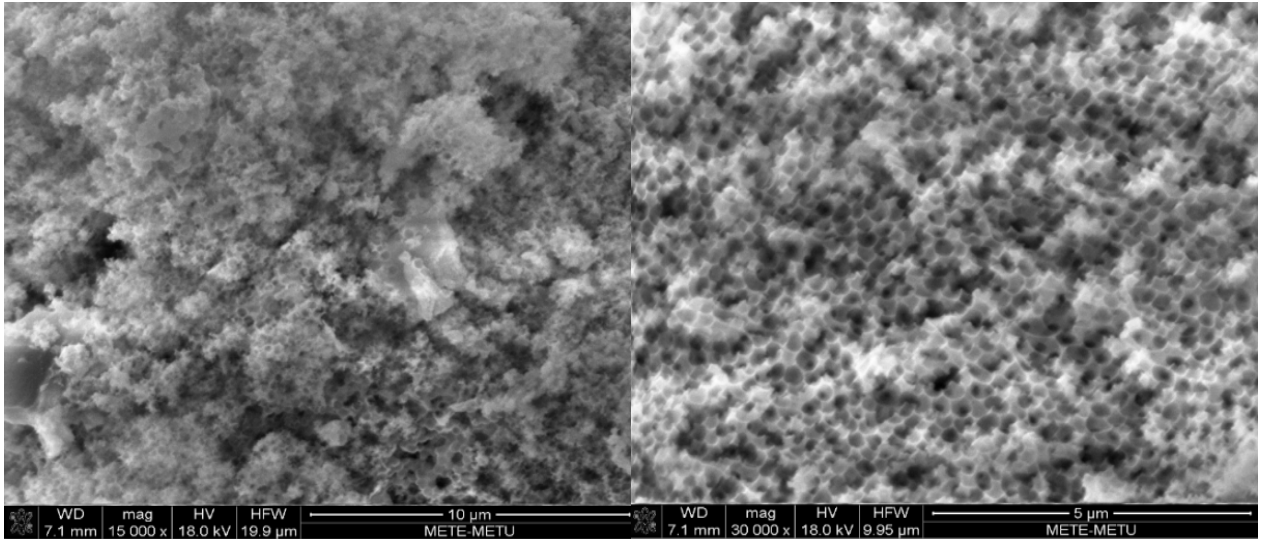
çekilmiştir. Şekil 4’de 3DOM CeO<sub>2</sub> yapısına NiO emdirilerek elde edilen 50/50 mol. % NiO/ 3DOM CeO<sub>2</sub> ye ait taramalı elektron mikroskobundan elde edilen SEM görüntüsü verilmiştir. 50/50 mol. % NiO/ 3DOM CeO<sub>2</sub> katalizörüne ait SEM analiz sonuçlarının 3DOM CeO<sub>2</sub> desteğine ait SEM analiz sonucu ile karşılaştırıldığında yuvarlak yapıların kırıldığı, bazı yerlerde yığılmalar olduğu ve gözenek çapının büyüdüğü görülmektedir. Bu nedenle 3DOM CeO<sub>2</sub> yapısına NiO’in emdirildiği düşünülmektedir. Bu durumda bize 3DOM CeO<sub>2</sub>’in gözenek duvarlarının NiO ile kaplanmış olabileceğini göstermektedir. SEM fotoğraflarında bazı yerlerde yığılmaların olduğu ve bazı bölgelerde de parlaklıklar olduğu gözlemlenmektedir. Bu sonuçlarında NiO’den kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5’de 3DOM ZrO<sub>2</sub> yapısına NiO emdirilerek elde edilen 50/50 mol. % NiO/ 3DOM ZrO<sub>2</sub>’e ait taramalı elektron

mikroskobundan elde edilen SEM görüntüsü verilmiştir. 3DOM ZrO<sub>2</sub>’in SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında NiO/ 3DOM ZrO<sub>2</sub>’in SEM görüntülerinde yığılmalar olduğu ve bu yığılmalarda da parlaklıklar olduğu gözlenmiştir. Bu durumun NiO’ten kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıya NiO eklenmesiyle birlikte gözenek duvarlarında ve etrafında kalınlaşmalar olduğu görülmektedir. Duvar kalınlığında olan artış NiO’den kaynaklanmaktadır. Benzer sonuç Liu vd. [2] ve Zhang vd. [2] yaptıkları çalışmalarda da elde edilmiştir. Au’ın 3DOM destek yapısında eklenmesinden sonra Au nanopartiküllerinin biraraya gelip yığılmalar yaptığı ve gözenek çapında da büzülme gerçekleştiği belirlenmiştir. Zhang vd. [8] yaptıkları çalışmada 3DOM ZrO<sub>2</sub> desteğinin yapısına Co nanopartiküllerinin eklenmesinden sonra yığılmalardan dolayı Co partiküllerinin düzenli dağılım göstermedikleri ve duvar kalınlığında da artış olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizörüne ait SEM görüntüsü (SEM images of NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> catalyst)



Şekil 5. NiO/ 3DOM ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait SEM görüntüsü (SEM images of NiO/ 3DOM ZrO<sub>2</sub> catalyst)

Tablo 1’de SEM-EDX analizinden elde edilen sonuçlar görülmektedir. 50/50 mol. % NiO/3DOMCeO<sub>2</sub> katalizörü hazırlanırken 3DOM CeO<sub>2</sub> katalizör desteğine ait tasarlanan kütle oranı %85 iken analiz sonucu kütle oranı %85,21’dir. NiO’in tasarlanan kütle oranı %15 iken analiz sonucu kütle oranı %14,79’dur. Bu sonuç tasarladığımız elde ettiğimizi göstermektedir. 50/50 mol. % NiO/3DOMCeO<sub>2</sub> katalizörünün molar oranındaki sonuçlara baktığımızda NiO’in tasarlanan molar oranı %50 iken analiz sonucu molar oranı %43,26, CeO<sub>2</sub>’in tasarlanan mol oranı %50 iken analiz sonucu mol oranı %56,74 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O metal tuz çözeltisinden oluşan nikel iyonlarının 3DOM CeO<sub>2</sub> desteğin gözeneklerine transferinden kaynaklanmış olabilir. Bir başka ifade ile bir kısım nikel iyonu desteğin gözenekleri içine transfer olmamış olabilir. Sonuç olarak tasarlanan orana çok yaklaşıldığı görülmektedir. Aynı şekilde NiO/ 3DOMZrO<sub>2</sub> katalizöründe de NiO’in tasarlanan kütle oranı %80,4 iken analiz sonucu kütle oranı %90,4, ZrO<sub>2</sub>’in tasarlanan kütle oranı %19,6 iken analiz sonucu kütle oranı %9,6 olduğu görülmektedir. 50/50 mol. % NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> katalizöründe NiO’in tasarlanan mol oranına bakıldığında bu oran %50 iken analiz sonucu mol oranı %86,8 olduğu, ZrO<sub>2</sub>’in tasarlanan mol oranı %50 iken analiz sonucu mol

oranı %13,2 olduğu görülmektedir. Analiz sonucunun daha yüksek çıkmasının sebebi NiO’in 3DOM yapı içerisine tamamen yerleşemeyip bazı bölgelerde yığılma yapmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

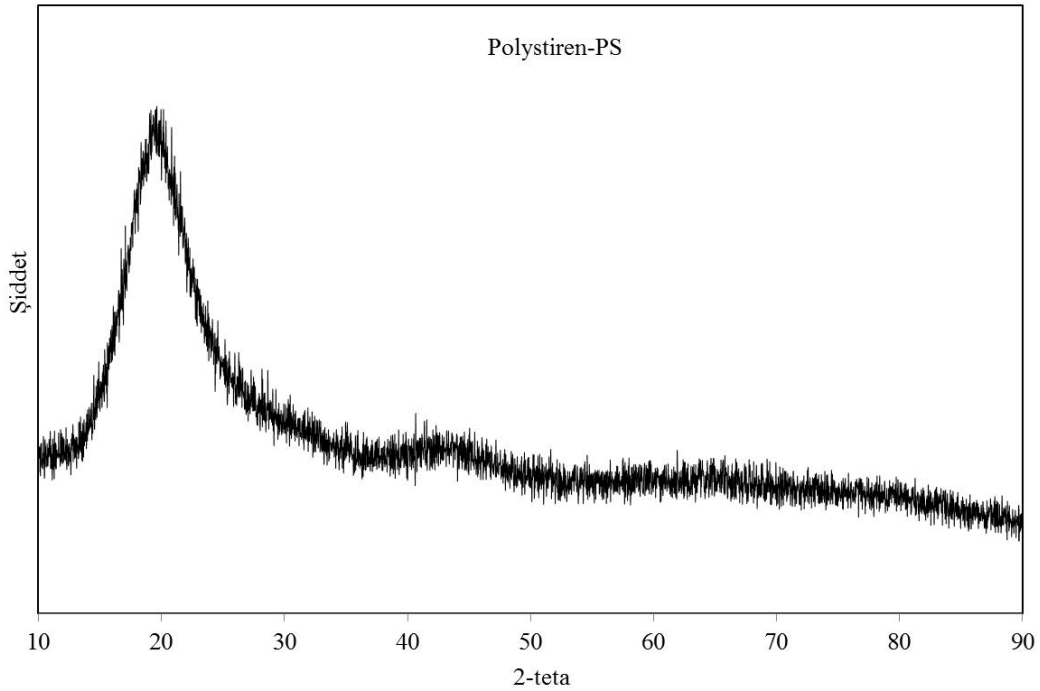
### 3.1.2. X-ışını kırınım deseni analiz sonuçları (X-ray diffraction analysis results).

XRD analizi tasarlanan kristal faz yapısının oluşup oluşmadığını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 6’da monodispers polistiren şablonuna ait XRD analiz sonucu ve Şekil 7’de 3DOM desteklerin, NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> ve NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> katalizörlerine ait XRD analiz sonuçları görülmektedir. Tablo 2’de kristal fazlara ait ortalama kristal boyutları verilmiştir. Polistirende sadece 2θ= 19,62°’de karakteristik pik elde edilmiştir. 3DOM CeO<sub>2</sub> ve 3DOM ZrO<sub>2</sub> malzemelerinin X-ışını kırınım deseni analiz sonuçlarında bu açıda herhangi bir pike rastlanılmamıştır (Şekil 7). Bu sonuç bize kalsinasyondan sonra yapıdan monodispers polistiren kürelerinin tamamen uzaklaşmış olduğunu göstermektedir.

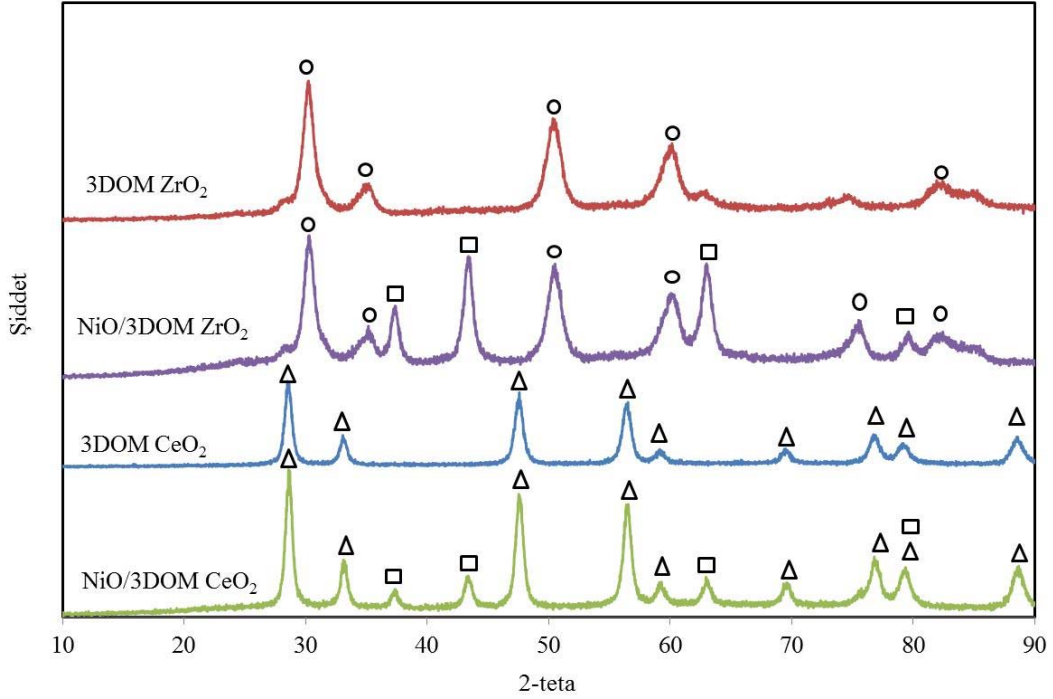
Şekil 7’de 3DOM ZrO<sub>2</sub>’in X-ışını kırınım analiz sonuçları görülmektedir. 3DOM ZrO<sub>2</sub>’in X- ışını spektrum grafiğinde

**Tablo 1.** SEM-EDX Analiz Sonuçları (SEM-EDX analysis results)

Katalizörler		Tasarlanan Kütle %	Kütle % Analiz Sonucu	Tasarlanan Molar %	Molar % Analiz Sonucu
NiO/3DOM CeO <sub>2</sub>	NiO	15	14,8	50	43,3
	CeO <sub>2</sub>	85	85,2	50	56,7
NiO/3DOM ZrO <sub>2</sub>	NiO	80,4	90,4	50	86,8
	ZrO <sub>2</sub>	19,6	9,6	50	13,2



**Şekil 6.** PS şablonlarına ait X-ışını kırınım deseni (XRD pattern of PS templates)



**Şekil 7.** 3DOM destek ve katalizörlere ait X-Işını kırınım desenleri (XRD patterns of 3DOM supports and catalysts) ( $\Delta$ : CeO<sub>2</sub>,  $\circ$ : ZrO<sub>2</sub> and  $\square$ : NiO)

**Tablo 2.** Destek ve katalizörleri ortalama kristal boyutları (Average crystal size of the catalysts and supports).

Katalizörler	Ortalama Kristal Boyutu (Å)		
	CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	NiO
3DOM CeO <sub>2</sub>	32		
NiO/3DOM CeO <sub>2</sub>	23		43
3DOM ZrO <sub>2</sub>		25	
NiO/3DOM ZrO <sub>2</sub>		21	24

kalsinasyona bağlı olarak yapısında hiç monodispers PS şablonları kalmadığı görülmüş ve XRD diyagramlarının hiçbirinde  $2\theta=19,62^\circ$ 'de pik olmadığından da bu durum kanıtlanmıştır. 3DOM ZrO<sub>2</sub>'de  $2\theta= 30,217^\circ, 35^\circ, 50,217^\circ, 60,217^\circ, 74,565^\circ, 82,173^\circ$  değerlerinde pikler elde edilmiştir. ZrO<sub>2</sub>'in kristal fazlarının çıkış açıları  $2\theta= 30,2^\circ, 35^\circ, 50,2^\circ, 60,2^\circ, 74,6^\circ, 82,2^\circ$  olarak belirlenmiştir. Li vd. [17], Gnanamoorthi vd. [18] ve Reyes-Acosta vd. [19] yaptıkları çalışmalarda ZrO<sub>2</sub> kristal fazını çok yakın  $2\theta$  açılarında elde etmişlerdir. CeO<sub>2</sub> kristal fazı  $2\theta=28,7^\circ, 33^\circ, 47,2^\circ, 56,2^\circ, 59,2^\circ, 69,2^\circ, 76,6^\circ, 79^\circ, 88,3^\circ$  kırılma açılarında pikler vermiştir. Elde edilen bu kırılma açıları literatürde yer alan çalışmalar ile uyumludur. Parvulescu vd. [20], Nakagwa vd. [21] ve Yosefi vd. [22] yaptıkları çalışmalarda CeO<sub>2</sub> fazına ait kırınım açılarının  $2\theta= 60^\circ$  değerine kadar olanlarını çok yakın elde etmişlerdir. 50/50 mol. % NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiğinde CeO<sub>2</sub> ve NiO kristal fazlarından kaynaklanan difraksiyon pikleri elde edilmiştir. CeO<sub>2</sub> kristal fazına ait difraksiyon pikleri  $2\theta=28,8^\circ, 33^\circ, 47,7^\circ, 56,8^\circ, 59,2^\circ, 69,7^\circ, 76,8^\circ, 79,4^\circ, 88,8^\circ$  kırınım açılarında elde edilirken NiO kristal fazına ait difraksiyon pikleri de  $2\theta= 37,2^\circ, 43,4^\circ, 63^\circ, 76,8^\circ, 79,4^\circ$  kırınım açılarında elde edilmiştir. Qurashi vd. [23] yaptıkları

çalışmada NiO kristal fazını çok yakın  $2\theta$  değerlerinde elde etmişler. 50/50 mol. % NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizörü ZrO<sub>2</sub> and NiO kristal fazlarından kaynaklanan difraksiyon pikleri göstermiştir.  $2\theta= 30,4^\circ, 35,2^\circ, 50,4^\circ, 60^\circ, 75,6^\circ, 82,5^\circ$  kırınım açılarında elde edilen difraksiyon pikleri ZrO<sub>2</sub> kristal fazından kaynaklanırken  $2\theta=37,5^\circ, 43,8^\circ, 63,1^\circ, 75,6^\circ, 79,6^\circ$  kırınım açılarında elde edilen difraksiyon pikleri NiO kristal fazından kaynaklanmaktadır. NiO kristal fazına ait kırınım açıları Gajengi vd. [24] ve Pascariu vd. [25] tarafından yapılan çalışmalar ile uyumluluk göstermektedir.

X-Işını kırınım deseni analizleri kullanılarak 3DOM desteklerin ve katalizörlerin ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır. Hesaplama Eş. 3'de gösterilen Debye-Scherrer denklemi kullanılmıştır.

$$d = \frac{Kx\lambda}{\beta_{dx} \cos(\theta)} \quad (3)$$

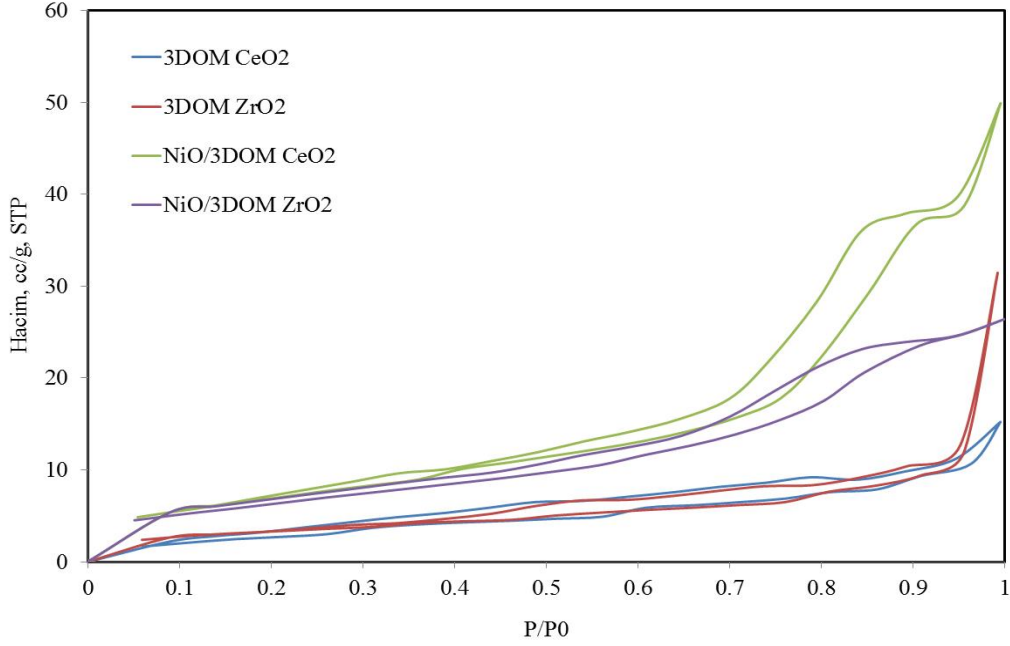
Tablo 2'de destek ve katalizörlerde yer alan kristal fazlara ait ortalama kristal boyutları yer almaktadır. 3DOM CeO<sub>2</sub> desteğinin yapısında NiO emdirildikten sonra CeO<sub>2</sub>'in ortalama kristal boyutunun 32 Å'dan 23 Å değerine düştüğü



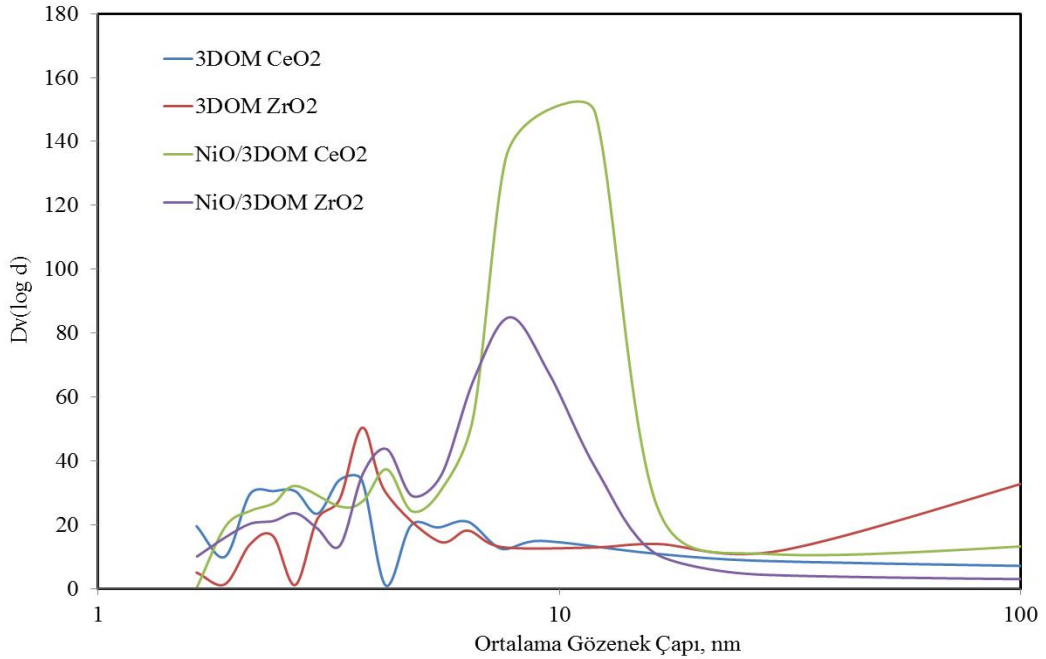
ve 3DOM ZrO<sub>2</sub> desteğinin yapısına NiO emdirildikten sonra ZrO<sub>2</sub>'in ortalama kristal boyutunun 25 Å'dan 21 Å değerine düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizöründe yer alan NiO kristalinin ortalama kristal boyutunun NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> katalizöründe yer alan NiO kristallerinin ortalama boyutunun yaklaşık 1,8 katıdır. Sonuç olarak NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizöründe daha büyük NiO kristalleri oluşmuştur. Bu sonuç katalitik aktivite sonuçlarını etkilemiştir.

### 3.1.3. N<sub>2</sub> Fizisorpsiyon analiz sonuçları (N<sub>2</sub> physisorption analysis results)

N<sub>2</sub> fizisorpsiyon analizinden 3DOM desteklerin ve katalizörlerin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm tipleri, yüzey alan değerleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek hacim değerleri belirlenmiştir (Şekil 8- 9; Tablo 3). 3DOM destekler ve katalizörler Tip II N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve H3 histerisis aralığı davranışı göstermişlerdir.



Şekil 8. 3DOM destek ve katalizörlere ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of the 3DOM supports and catalysts)



Şekil 9. 3DOM destek ve katalizörlere ait gözenek boyut dağılım grafiği (Pore size distribution of the 3DOM supports and catalysts)

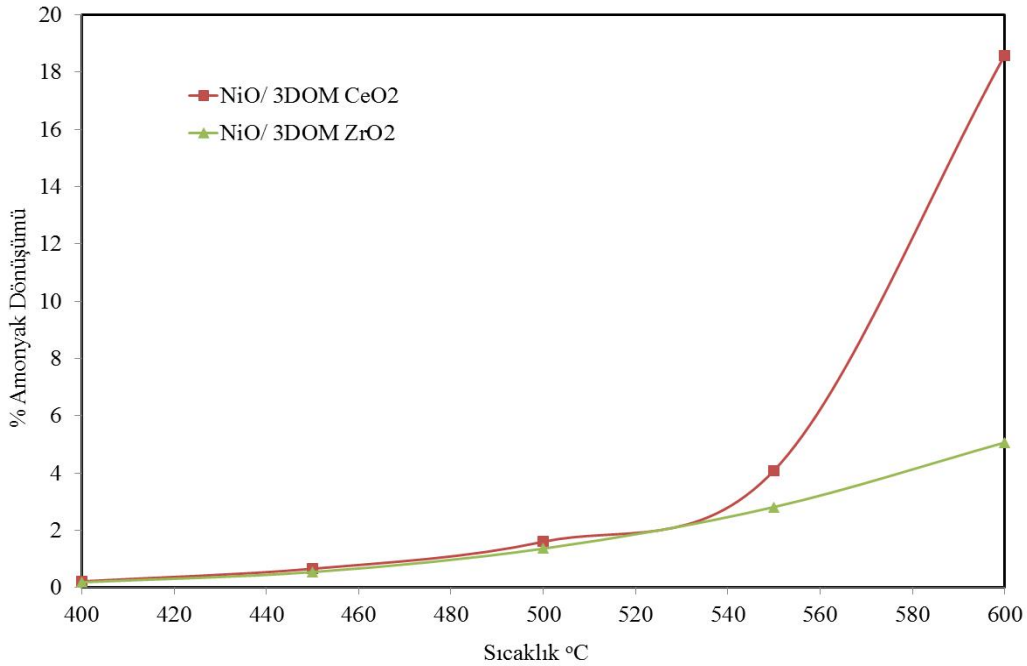
3DOM CeO<sub>2</sub>, 3DOM ZrO<sub>2</sub>, 50/50 mol. % NiO/ 3DOM CeO<sub>2</sub> and 50/50 mol. % NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> destek ve katalizörlerin histerisis aralığı sırasıyla 0,1-0,98 P/P<sub>0</sub>, 0,35-0,95 P/P<sub>0</sub>, 0,2-0,98 P/P<sub>0</sub> ve 0,1-0,95 P/P<sub>0</sub> değerleri arasına yerleşmiştir. İzotermilerin doğrusal orta bölümünde düşük basınçlı kısımda sınırlı olmayan tek tabaka-çok katmanlı adsorpsiyon gözlemlendiğinden numunenin gözeneksiz veya makrogözenekli bir adsorbent olduğu sonucu çıkarılmıştır. Bağlı basıncın artması yüzünden adsorpsiyonun artması, duvara kirlenmiş şekilde katlanmış katı çözelti kümelerinin karakteristik özelliğidir. Yani, makrogözenekli duvar içinde çok sayıda mezo gözenekler bulunmaktadır. Zhang vd. [26] çalışmalarında da belirtildiği üzere makrogözenekler içinde yer alan mezogözenekler yüksek BET yüzey alanına katkıda bulunmaktadırlar. Yang vd. [27], Liu vd. [28] ve Li vd. [29] yaptıkları çalışmalarda Tip II N<sub>2</sub> izotermi ile Tip H3 histerisis aralığı CuO-TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>x</sub>/3DOM LaMnO<sub>3</sub> ve Au/3DOM LaCoO<sub>3</sub> 3DOM yapılarında da elde edilmiştir. Tablo 3'de 3DOM desteklere ve katalizörlere ait mezogözenek çapları görülmektedir. Mezogözenekler makrogözenek duvarları içinde yer almaktadır.

### 3.2. Aktivite Sonuçları (Activity Results)

50/50 mol. % NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> ve 50/50 mol. % NiO /3DOM CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin amonyak parçalanması reaksiyonunu için verdileri aktivite sonuçları Şekil 10'da verilmiştir. Reaksiyon çalışmalarında 50 ml/dakika akış hızında saf amonyak kullanılmıştır. 500°C sıcaklığa kadar katalitik aktivitelerin ihmal edilecek düzeyde olduğu görülmektedir. 500°C sıcaklıkta 50/50 mol. % NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> ve 50/50 mol. % NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizörleri sırasıyla %1,36 ve %1,60 dönüşüm göstermiştir. Reaksiyon sıcaklığının yükselmesi katalizörlerin dönüşümünü arttırmıştır. 600°C sıcaklıkta 50/50 mol. % NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> için %5,06 ve 50/50 mol. % NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> için %18,58 dönüşüme ulaşılmıştır. 50/50 mol. % NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizöründen elde edilen dönüşüm 50/50 mol. % NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> katalizöründen elde edilen dönüşüme göre daha fazladır. 50/50 mol. % NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizöründe aktivitenin daha iyi olmasının sebebi metalin daha iyi şekilde dağılmış olması ve yüzey alanının daha yüksek olmasına bağlanmaktadır. Aktivitenin yüksek olması yüklenen

**Tablo 3.** N<sub>2</sub> fizisorpsiyon ölçümlerinden elde edilen destek ve katalizörlere ait fiziksel özellikler  
(Physical properties of the catalysts and supports obtained from N<sub>2</sub> phsisorption measurement).

Katalizörler	Çoknoktalı BET Yüzey Alanı m <sup>2</sup> /g	Ortalama Mezogözenek Çapı, nm	Mikro+Mezo Gözenek Hacmi, cc/g STP	Toplam Gözenek Hacmi, cc/g, STP	%Mikro+Mezo Gözenek Hacmi
3DOM-CeO <sub>2</sub>	10,7	2,7, 3,7, 4,8, 6,3, 9,1	12	15	80
3DOM-ZrO <sub>2</sub>	12,0	2,4, 3,7, 6,3, 16,4	17	31	55
NiO/3DOM-CeO <sub>2</sub>	26,1	2,7, 4,2, 12	42	49	86
NiO/3DOM-ZrO <sub>2</sub>	23,4	2,7, 4,2, 7,8	25	26	96



**Şekil 10.** Katalizörlerin NH<sub>3</sub>'den H<sub>2</sub> üretim reaksiyonu için katalitik aktivite sonuçları  
(Catalytic activity results of the catalysts for the H<sub>2</sub> production from NH<sub>3</sub>)

metalin fazla miktarda olmasından daha çok metalin iyi şekilde dağılmasına bağlıdır. Elde edilen sonuçlarda dönüşümler yine de yüksek oranlarda değildir. Çünkü hazırlanan katalizörler makrogözeneklilik sınıfındadır. Amonyaklı hidrojen eldesi için genelde mezogözeneklilik sınıfına giren katalizörler tercih edildiği literatürden bilinmektedir. Bu çalışmadaki katalizörlerden elde edilen dönüşümlerin oranının düşük olması gözenek boyut yapısındaki farklılıklara bağlanabilir. Destek olarak kullanılan 3DOM CeO<sub>2</sub> ve 3DOM ZrO<sub>2</sub> üzerinden yapılan reaksiyon çalışmaları sonucunda bu malzemelerin amonyaktan hidrojen üretimi için hiç aktivite göstermedikleri tespit edilmiştir. Bu durumda yapıya nikel katılması aktiviteyi yükseltici etki yapmıştır. SEM-EDX sonuçları bize 50/50 mol. %NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> katalizöründe yüklenen NiO molar oranının tasarlanan NiO molar oranından daha yüksek olduğunu ve X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları da NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> katalizöründe yer alan NiO kristal fazının ortalama kristal boyutunun NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizöründe yer alan NiO kristal fazınının ortalama kristal boyutundan daha küçük olduğunu göstermiştir. Yüksek nikeloksit molar oranı büyük nikeloksit partiküllerinin oluşumuna ve bu sonuçta düşük katalitik aktiviteye sebep olmuş olabilir. Bu sonuca bağlı olarak fazla NiO miktarı ve düşük NiO ortalama kristal boyutu NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> katalizöründe negatif etki yapmıştır. Bu sonuç aynı zamanda aktivitenin ortalama kristal boyutu ile ters orantılı olduğunu da göstermiştir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada 3DOM ZrO<sub>2</sub> ve 3DOM CeO<sub>2</sub> destekli nikel içeren katalizörler sentezlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre 3DOM CeO<sub>2</sub> ve 3DOM ZrO<sub>2</sub> desteklerinin gözenek çap değerleri 204-321 nm değişmektedir ve NiO başarılı bir şekilde 3DOM yapısına eklenmiştir. N<sub>2</sub> fizisorpsiyon analiz çalışmaları 3DOM desteklerin ve katalizörlerin makroduvarları içinde mezogözeneklerin olduğunu göstermiştir. Bu mezogözenekler yüksek BET yüzey alanı elde edilmesine neden olmuştur. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri 400-600°C reaksiyon sıcaklıkları arasında amonyaktan hidrojen üretim reaksiyonu için belirlenmiştir. Katalizörlerde 500°C sıcaklığına kadar aktivite gözlenmezken sıcaklığın yükselmesi ile aktivite değerleride yükselmiştir. 50/50 mol. % NiO/3DOM ZrO<sub>2</sub> ve 50/50 mol. % NiO/3DOM CeO<sub>2</sub> katalizörlerinden sırasıyla 600°C reaksiyon sıcaklığında %5,6 ve %18,6 NH<sub>3</sub> dönüşümleri elde edilmiştir.

#### TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGEMENT)

Gazi Üniversitesi Bilimsel Projeler Araştırma Birimi'ne çalışmamızı 18/2014-01 nolu proje ile desteklediği için ve Gaz Kromotograf sistemini tarafımıza sağladığı için Doç. Dr. Dilek VARİŞLİ'ya teşekkürü bir borç biliriz.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Wei Y., Liu J., Zhao Z., Duan A., Jiang G., The catalysts of three-dimensionally ordered macroporous

- Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>-supported gold nanoparticles for soot combustion: The metal-support interaction, *Journal of Catalysis*, 287, 13–29, 2012.
2. Liu Y., Liu B., Wang Q., Li C., Hua W., Liu Y., Jing P., Zhao W., Zhang J., Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts with mesoporous walls for enhanced CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases, *Journal of Catalysis*, 296, 65–76, 2012.
3. Xu J., Liu J., Zhao Z., Zheng J., Zhang G., Duan A., Jiang G., Three-dimensionally ordered macroporous LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> perovskite-type complex oxide catalysts for diesel soot combustion, *Catalysis Today*, 153, 136–142, 2010.
4. Wei Y., Liu J., Zhao Z., Xu C., Duan A., Jiang G., Structural and synergistic effects of three-dimensionally ordered macroporous Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-supported Pt nanoparticles on the catalytic performance for soot combustion, *Applied Catalysis A- General*, 453, 250–261, 2013.
5. Han D., Li X., Zhang L., Wang Y., Yan Z., Liu S., Hierarchically ordered meso/macroporous  $\gamma$ -alumina for enhanced hydrodesulfurization performance, *Microporous Mesoporous Materials*, 158, 1-6, 2012.
6. Zhang J., Jin Y., Li C., Shen Y., Han L., Hu Z., Di X., Liu Z., Creation of three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub> catalysts with controlled pore sizes and their enhanced catalytic performance for formaldehyde oxidation. *Applied Catalysis. B- Environmental*, 91, 11–20, 2009.
7. Ji K., Dai H., Deng J., Song L., Gao B., Wang Y., Li X., Three-dimensionally ordered macroporous Eu<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub> supported cobalt oxides: Highly active nanocatalysts for the combustion of toluene, *Applied Catalysis. B- Environmental* 129, 539– 548, 2013.
8. Zhang X., Su H., Yang X., Catalytic performance of a three-dimensionally ordered macroporous Co/ZrO<sub>2</sub> catalyst in Fischer-Tropsch synthesis, *Journal of Molecular Catalysis A- Chemical*, 360, 16– 25, 2012.
9. Zhang H., Alhamed Y.A., Chu W., Ye Z., Al Zahrani A. Al, Petrova L., Controlling Co-support interaction in Co/MWCNTs catalysts and catalytic performance for hydrogen production via NH<sub>3</sub> decomposition, *Applied Catalysis A- General*, 464–465, 156–164, 2013.
10. Yao L.H., Li Y.X., Zhao J., Ji W.J., Au C.T., Core-shell structured nanoparticles (M@SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO; M = Fe, Co, Ni, Ru) and their application in CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> production via NH<sub>3</sub> decomposition, *Catalysis Today*, 158, 401–408, 2010.
11. Lorenzut B., Montini T., Bevilacqua M., Fornasiero P., FeMo-based catalysts for H<sub>2</sub> production by NH<sub>3</sub> decomposition, *Applied Catalysis B- Environmental*, 125 (2012) 409–417, 2012.
12. Nakamura I., Fujitani T., Role of metal oxide supports in NH<sub>3</sub> decomposition over Ni catalysts, *Applied Catalysis A-General*, 524, 45–49, 2016.
13. Liu B., Liu Y., Li C., Hu W., Jing P., Wang Q., Zhang J., Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts with nanoporous walls for enhanced

- catalytic oxidation of formaldehyde, *Applied Catalysis. B- Environmental*, 127, 47– 58, 2012.
14. Liu B., Li C., Zhang Y., Liu Y., Hu W., Wang Q., Han L., Zhang J., Investigation of catalytic mechanism of formaldehyde oxidation over three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub> catalyst, *Applied Catalysis. B- Environmental* 111– 112, 467– 475, 2012.
  15. Zhang Y., Liang H., Gao X.Y., Liu Y., Three-dimensionally ordered macro-porous CuO–CeO<sub>2</sub> used for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich gases, *Catalysis Communications*, 10, 1432–1436, 2009.
  16. Wang Z., Al-Daous M.A., Kiesel E.A., Li F., Stein A., Design and synthesis of 3D ordered macroporous ZrO<sub>2</sub>/Zeolite nanocomposites, *Microporous Mesoporous Materials*, 120, 351–358, 2009.
  17. Li S., Zheng J., Yang W., Zhao Y., A new synthesis process and characterization of three-dimensionally ordered macroporous ZrO<sub>2</sub>, *Materials. Letters*, 61, 4784–4786, 2007.
  18. Gnanamoorthi K., Balakrishnan M., Mariappan R., Ranjith Kumar E., Effect of Ce doping on microstructural, morphological and optical properties of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 518–526, 2015.
  19. Reyes-Acosta M.A., Torres-Huerta A.M., Domínguez-Crespo M.A., Flores-Vela A.I., Dorantes-Rosales H.J., Ramírez-Meneses E., Influence of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and thermal treatment on the properties of PMMA/ZrO<sub>2</sub> hybrid coatings, *Journal of Alloys Compounds*, 643, 150–158, 2014.
  20. Parvulescu V.I., Tiseanu C., Local structure in CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> nanoparticles probed by Eu luminescence, *Catalysis Today*, 253, 33–39, 2015.
  21. Nakagawa K., Ohshima T., Tezuka Y., Katayama M., Katoh M., Sugiyama S., Morphological effects of CeO<sub>2</sub> nanostructures for catalytic soot combustion of CuO/CeO<sub>2</sub>, *Catalysis Today*, 246, 67–71, 2015.
  22. Yosefi L., Haghighi M., Allahyari S., Ashkriz S., Effect of ultrasound irradiation and Ni-loading on properties and performance of CeO<sub>2</sub>-doped Ni/clinoptilolite nanocatalyst used in polluted air treatment, *Process Safety and Environmental Protection*, 9, 26–37, 2015.
  23. Qurashi A., Zhang Z., Asif M., Yamazaki T., Templateless surfactant-free hydrothermal synthesis NiO nanoflowers and their photoelectrochemical hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 15801-15805, 2015.
  24. Gajengi A.L., Sasaki T., Bhanage B.M., NiO nanoparticles catalyzed three component coupling reaction of aldehyde, amine and terminal alkynes, *Catalysis Communications*, 72, 174–179, 2015.
  25. Pascariu P., Airinei A., Olaru N., Petrila I., Nica V., Sacarescu L., Tudorache F., Microstructure, electrical and humidity sensor properties of electrospun NiO–SnO<sub>2</sub> nanofibers, *Sensors and Actuators B*, 222, 1024–1031, 2016.
  26. Zhang G., Zhao Z., Xu J., Zheng J., Liu J., Jiang G., Duan A., He H., Comparative study on the preparation, characterization and catalytic performances of 3DOM Ce-based materials for the combustion of diesel soot, *Applied Catalysis. B- Environmental*, 107, 302– 315, 2011.
  27. Yang R., Yang L., Tao T., Ma F., Xu M., Zhang Z., Contrastive study of structure and photocatalytic performance with three-dimensionally ordered macroporous CuO–TiO<sub>2</sub> and CuO/TiO<sub>2</sub>, *Applied Surface Science*, 288, 363– 368, 2014.
  28. Liu Y., Dai H., Deng J., Du Y., Li X., Zhao Z., Wang Y., Gao B., Yang H., Guo G., In situ poly(methyl methacrylate)-templating generation and excellent catalytic performance of MnOx/3DOM LaMnO<sub>3</sub> for the combustion of toluene and methanol, *Applied Catalysis. B- Environmental*, 140– 141, 493– 505, 2013.
  29. Li X., Dai H., Deng J., Liu Y., Xie S., Zhao Z., Wang Y., Guo G., Arandiyani H., Au/3DOM LaCoO<sub>3</sub>: High-performance catalysts for the oxidation of carbon monoxide and toluene, *Chemical Engineering Journal*, 228, 965–975, 2013.