

## 메조기공을 갖는 다양한 금속 산화물 촉매를 이용한 사이클로헥사놀의 탈수소화 반응

이은옥 · 김명실 · 김지만<sup>†</sup>

성균관대학교 화학과  
440-746 경기도 수원시 장안구 서부로 2066  
(2013년 5월 1일 접수, 2013년 6월 3일 채택)

### Highly Ordered Mesoporous Metal Oxides as Catalysts for Dehydrogenation of Cyclohexanol

Eunok Lee, Mingshi Jin and Ji Man Kim<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, 2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi 440-746, Korea  
(Received 1 May 2013; accepted 3 June 2013)

#### 요 약

사이클로헥사놀은 나일론의 단량체로 사용되는 카프로락탐의 원료로 중요한 중간체이며 사이클로헥사놀의 탈수소화 반응을 통해 합성된다. 본 연구에서는 탈수소화 반응에 적용하기 위한 촉매로 다양한 메조기공을 가진 금속 산화물(meso-WO<sub>3</sub>, meso-TiO<sub>2</sub>, meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meso-CuO, meso-SnO<sub>2</sub>, meso-NiO)을 나노 복제법에 의해 합성하였다. 그 결과 meso-WO<sub>3</sub> >> meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > meso-SnO<sub>2</sub> > meso-TiO<sub>2</sub> > meso-NiO > meso-CuO 순서로 촉매 활성이 나타났으며, 그 중 meso-WO<sub>3</sub>가 가장 높은 촉매 활성을 보임을 알 수 있었다. 따라서 사이클로헥사놀을 이용한 탈수소화 반응에 meso-WO<sub>3</sub>의 폭넓은 응용 가능성을 확인하였다.

**Abstract** – Cyclohexanone is important intermediate for the manufacture of caprolactam which is monomer of nylon. Cyclohexanone is generally produced by dehydrogenation reaction of cyclohexanol. In this study, highly mesoporous metal oxides such as meso-WO<sub>3</sub>, meso-TiO<sub>2</sub>, meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meso-CuO, meso-SnO<sub>2</sub> and meso-NiO were synthesized using mesoporous silica KIT-6 as a hard template via nano-replication method for dehydrogenation of cyclohexanol. The overall conversion of cyclohexanol followed a general order: meso-WO<sub>3</sub> >> meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > meso-SnO<sub>2</sub> > meso-TiO<sub>2</sub> > meso-NiO > meso-CuO. In particular, meso-WO<sub>3</sub> significantly showed higher activity than the other mesoporous metal oxides. Therefore, the meso-WO<sub>3</sub> has wide range of application possibilities for dehydrogenation of cyclohexanol.

**Key words:** Dehydrogenation, Cyclohexanone, Mesoporous Metal Oxide, Nano-Replication

#### 1. 서 론

석유 화학 제품의 기초가 되는 물질인 나프타를 분해하면 올레핀계와 방향족계로 나뉘며 나뉜 기초 유분을 기본으로 합성 원료, 합성 고무, 합성 수지, 기타 화학 제품 등을 제조하여 일상 생활에 필요한 물질을 만들게 된다. 그 중 방향족계를 사용하여 사이클로헥사놀을 제조하게 되고 탈수소화 반응을 통해 사이클로헥사놀에서 사이클로헥사논으로 전환시킨다. 석유 화학 산업이나 정밀 화학에서 중요한 물질로 여겨지는 사이클로헥사논은 고부가가치를 띄고 있으며 [1], 화학 섬유 계통에서 중요한 물질인 나일론의 단량체로 사용되는 카프로락탐의 원료나 아디프산 합성 원료로 사용하게 되므로 사이클로헥사논을 제조할 수 있는 탈수소화 반응은 매우 중요한 반응으로 여겨지고 있다[2].

최근 액상 촉매 반응에서 진행되는 산화 반응에서는 위험하고 값 비싼 유기 과산화물 무기 과산을 대체하기 위한 친환경적인 산화제인 과산화수소에 대한 관심이 크게 증가하고 있다[3]. 과산화수소는 값이 싸다는 장점뿐만 아니라 반응 후 부산물이 물이라는 점, 그리고 불균일 촉매 반응에서 다른 산화제와 비교하여 촉매를 분리 하기에 용이하다는 장점들 때문에 십여 년간 촉매 반응에서 산화제로 사용된 연구가 활발히 진행되고 있다[3,4].

또한 다양한 메조 기공을 가지고 있는 물질의 제조 및 응용에 관련된 촉매 반응은 여러 분야에서 사용되는 벌크 물질을 대체하기 위한 재료로서 많은 관심을 끌고 있다[5,6]. 기존의 탈수소화 반응에서는 주로 Cu[7], Fe[8], Ni[9], V[10] 등과 같은 전이 금속을 다공성 실리카 또는 알루미늄이나 같은 재료에 담지하여 고분산된 촉매를 제조하고 이를 이용하여 탈수소화 활성을 연구하였다[11,12]. 하지만 주로 지지체로 사용된 실리카는 이온 교환 특성이나 촉매 활성점 등이 없어 촉매 및 담체의 응용 면에서 제한적이었기 때문에 다공성 금속 산화물을 합성하려는 시도가 많았지만 금속 산화물은 실리카와는 달리

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jimankim@skku.edu

<sup>‡</sup>이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

쉽게 결정화 되어 다공성이 제대로 유지되지 않았다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 다공성 금속 산화물의 제조 연구가 끊임없이 진행되었으며 그 결과로 다양한 방법이 제시되었다[13,14]. 그 중 메조 기공이 있는 실리카를 주형 물질로 사용하는 나노 복제법을 통해 규칙적인 메조 기공이 있는 금속 산화물의 제조를 가능하게 되었으며[15-17], 금속 산화물의 경우에는 2003년에 처음 보고가 되었다[18]. 그 후 나노 복제법으로 합성된 높은 비표면적과 규칙적인 메조 기공을 갖는 금속 산화물은 촉매, 분리, 저장 기술과 같은 다양한 분야에서의 응용 가능성을 열었다[19].

본 연구에서는 나노 복제법을 통해 다양한 메조 기공 구조를 갖는 실리카 중 3-D cubic (Ia3d) 골격 구조를 가지는 KIT-6를 주형 물질로 사용하여 높은 비표면적과 규칙적인 메조 기공을 가지고 있는 촉매를 성공적으로 제조하였다. 제조된 메조 기공 금속 산화물(meso-MO<sub>x</sub>)인 meso-WO<sub>3</sub>, meso-TiO<sub>2</sub>, meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meso-CuO, meso-SnO<sub>2</sub>, meso-NiO를 사이클로헥사놀의 탈수소화 반응에 적용시켜 보았다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 촉매 제조

우선 나노 복제법에서 주형물질로 사용하는 메조 기공을 갖는 KIT-6를 제조하였다[20]. Triblock copolymer (Pluronic P123, EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, Sigma-Aldrich)는 구조 유도체로 사용되었고 tetraethylorthosilicate (TEOS, Sigma-Aldrich)는 골격 구조 소스로 사용되었다. 제조된 KIT-6를 이용하여 나노 복제법을 통해 메조 기공을 갖는 금속 산화물을 제조하였다. 또한 meso-WO<sub>3</sub>, meso-TiO<sub>2</sub>, meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meso-CuO, meso-SnO<sub>2</sub>, meso-NiO와 같은 순서로 사용한 전구체는 각각 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (99%), FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (98%), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (99%), SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (99%), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (98%)로 Sigma-Aldrich로부터 구매하였다.

앞서 밝힌 금속 전구체를 각각 일정량의 증류수에 녹인 후 incipient wetness impregnation 방법으로 함침을 진행하였다. 그 중 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O의 경우는 hexamethyldisilazane (HMDS, Sigma-Aldrich, 99%)를 이용하여 KIT-6 표면을 기존 보다 소수성 형태로 만든 후 용매를 물 대신 에탄올을 사용하여 함침하였다. 또한 Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>의 경우에는 용매로 물 대신 이소프로필알코올을 사용하였다. KIT-6 기공에 전구체를 함침한 물질을 80 °C 오븐에 넣고 하루 동안 건조시킨 후 각각 meso-WO<sub>3</sub> (550 °C, 4 h), meso-TiO<sub>2</sub> (450 °C, 3 h), meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (550 °C, 3 h), meso-CuO (350 °C, 3 h), meso-SnO<sub>2</sub> (700 °C, 2 h), meso-NiO (400 °C, 3 h)로 적절한 열처리 과정을 진행하였다. 그 후 2 M NaOH를 이용하여 2번에 걸쳐 주형 물질인 실리카를 제거하였고 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>의 경우에는 HF (J.T. Baker, 48~51%)와 증류수를 50 vol%로 섞은 용액을 이용하여 실리카를 제거하였다. 실리카가 제거된 물질들을 증류수와 아세톤을 이용하여 여러 번에 걸쳐 세척하고 상온에서 건조시켜 실리카 함량이 0.1 wt% 이하인 메조 기공이 있는 금속 산화물을 제조 하였다.

### 2-3. 반응 실험

50 ml 둥근바닥 플라스크에 5.0 ml의 사이클로헥사놀(Sigma-Aldrich, 99%)과 2.5 ml의 과산화수소(SAMCHUN, 34.5%)를 제조된 촉매 0.15 g를 넣고 교반기를 사용하여 충분히 교반시키며 80 °C에서 환류 냉각기(reflux condenser)를 사용한 액상 반응을 진행하였

다. 6시간 동안 반응을 진행하였으며, 정해진 시간에 주사기를 이용하여 생성물을 소량 취하였다. 생성물은 여과기를 사용하여 촉매를 제거한 후 Gas Chromatography (YL6500 GC, YL Instruments)를 통해 분석하였으며 검출기는 FID (Flame Ionization Detector), Column은 HP-5 (capillary 30 m×0.32 mm)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 주형 물질의 특성 분석

실험에 사용된 주형 물질로 사용한 KIT-6의 메조 구조 형태를 분석하기 위해 X-선 분말 회절 분석 실험을 수행하였으며 메조 기공을 갖는 KIT-6 물질에 대하여 N<sub>2</sub> 흡탈착 등온선과 BJH 기공 크기 분포도를 Fig. 1에 도식화하였다. XRD 저각 그래프를 통하여 3-D cubic (Ia3d) 구조임을 나타내는 뚜렷한(211), (220) 피크를 관찰할 수 있었다. 또한 KIT-6는 전형적인 히스테리시스 곡선을 포함한 type

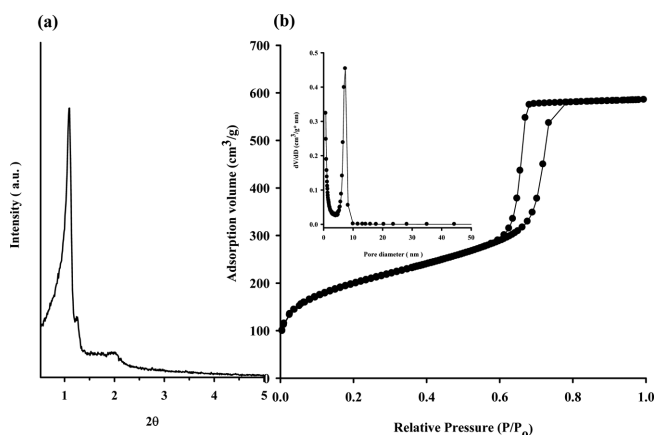


Fig. 1. (a) Low-angle XRD patterns of KIT-6 as hard template, (b) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution curves of KIT-6.

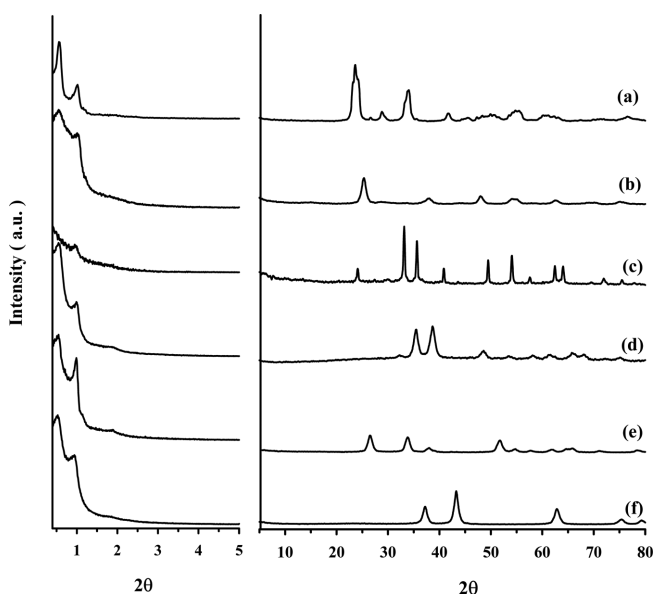


Fig. 2. Low-angle and Wide-angle XRD patterns of meso-MO<sub>x</sub>. (a) meso-WO<sub>3</sub>, (b) meso-TiO<sub>2</sub>, (c) meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) meso-CuO, (e) meso-SnO<sub>2</sub>, (f) meso-NiO.

IV의 등온선을 갖고 있음을 확인하였으며, 비표면적, 기공 부피 및 평균 기공 크기는 각각  $723 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $0.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $7.2 \text{ nm}$ 로 높은 표면적과 균일한 기공 크기를 가진 KIT-6를 제조하였다.

### 3-2. 금속 산화물의 특성 분석

나노 복제법을 이용하여 제조된 meso-MO<sub>x</sub>의 XRD 그래프를 Fig. 2에 나타내었다. 저각 XRD 그래프를 통해 합성된 meso-MO<sub>x</sub> 역시 매우 규칙적인 메조 기공 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 그러나 기존 주형 물질로 사용된 KIT-6에서 보이지 않는 (110) 피크를 확인할 수 있는데 이는 실리카를 제거하면서 주형물질의 3-D cubic (1a3d) 골격 구조에서 일부 tetragonal (I41/a)로 골격 구조 변화가 있었음을 저각 XRD를 통해 확인할 수 있었다. 또한 고각 XRD 그래프를 통해 meso-MO<sub>x</sub>의 산화 상태를 파악할 수 있었으며 meso-MO<sub>x</sub>의 산화 상태는 각각 meso-WO<sub>3</sub>, meso-TiO<sub>2</sub>, meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meso-CuO, meso-SnO<sub>2</sub>, meso-NiO임을 확인하였다.

Fig. 3는 meso-MO<sub>x</sub>의 전자 주사 현미경으로 얻은 이미지이다. 이미지를 통해 KIT-6를 주형 물질로 이용하여 나노 복제법을 통해 제조된 촉매들은 메조 기공이 규칙적이고 일정한 형태로 합성되었음을 판단할 수 있었다.

Meso-MO<sub>x</sub>의 N<sub>2</sub> 흡탈착 등온선과 BJH 기공 크기 분포도를 Fig. 4에 나타내었다. Meso-MO<sub>x</sub>의 모든 흡탈착 등온선에서 전형적인 히스테리시스 곡선을 포함한 type IV의 등온선을 보여주었다. 또한 BJH 기공 크기 분포도에 따르면 meso-MO<sub>x</sub>는 각각 다양한 기공 크기를 가지고 있음을 알 수 있었으며 BET 식으로 구한 meso-MO<sub>x</sub>의 비표면적과 기공 부피는 Table 1에 나타내었다. Meso-MO<sub>x</sub>의 비표면적은  $61 \sim 131 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 meso-MO<sub>x</sub>는 모두 높은 값을 가지므로 금속 산화물의 특성에 따라 탈수소화 반응성을 확인하기에 효과적일 것으로 기대할 수 있었다.

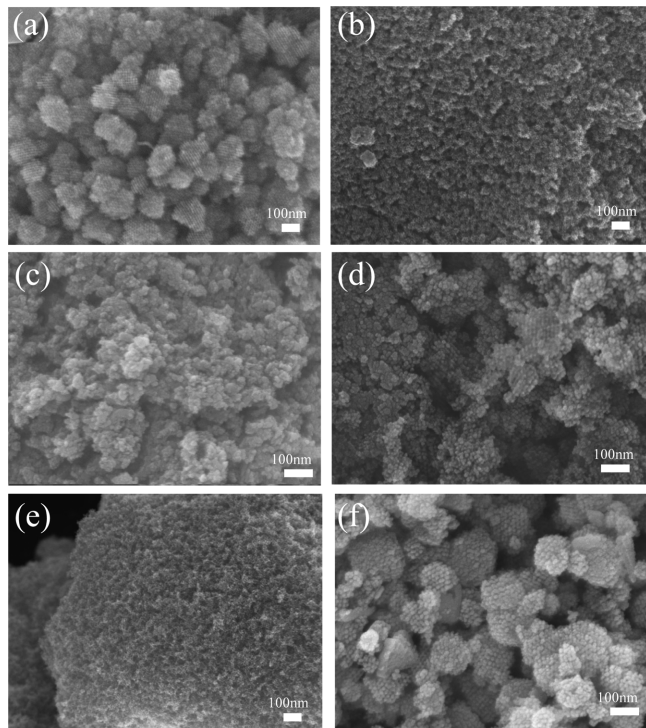


Fig. 3. SEM images of meso-MO<sub>x</sub>. (a) meso-WO<sub>3</sub>, (b) meso-TiO<sub>2</sub>, (c) meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) meso-CuO, (e) meso-SnO<sub>2</sub>, (f) meso-NiO.

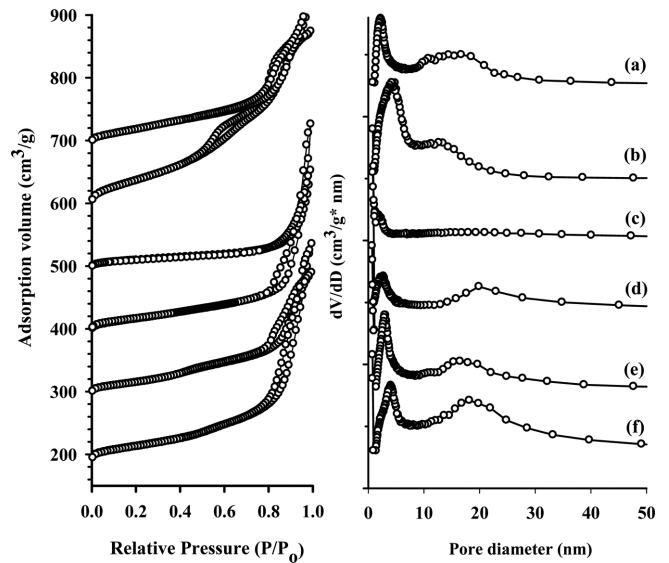


Fig. 4. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution curves for meso-MO<sub>x</sub>. (a) meso-WO<sub>3</sub>, (b) meso-TiO<sub>2</sub>, (c) meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) meso-CuO, (e) meso-SnO<sub>2</sub>, (f) meso-NiO.

Table 1. Physical properties of meso-MO<sub>x</sub>

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})^a$	$V_{\text{total}} (\text{cm}^3/\text{g})^b$
meso-WO <sub>3</sub>	72	0.56
meso-TiO <sub>2</sub>	61	0.24
meso-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	0.25
meso-CuO	103	0.52
meso-SnO <sub>2</sub>	108	0.32
meso-NiO	131	0.55

<sup>a</sup>BET surface area calculated in the range of relative pressure ( $p/p_0$ ) = 0.05-0.20.

<sup>b</sup>Total pore volume measured at  $p/p_0=0.99$ .

### 3-3. 사이클로헥사놀의 탈수소화 반응

Fig. 5는 제조된 meso-MO<sub>x</sub>를 촉매로 사용하여 사이클로헥사놀에서 사이클로헥사논으로 전환하는 탈수소화 반응을 수행한 결과이다. 실험 결과를 정리한 Table 2에서 메조 기공을 가진 금속 산화물의 특성에 따라 각기 다른 탈수소화 전환율을 보이는 반면 촉매의 탈수소화의 활성과 상관없이 모든 촉매의 사이클로헥사논으로의 선택도가 100%임을 확인할 수 있었다. 촉매의 탈수소화 반응성은 meso-WO<sub>3</sub> >> meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > meso-SnO<sub>2</sub> > meso-TiO<sub>2</sub> > meso-NiO > meso-CuO와 같은 순서로 나타났으며, 그 중 반응성이 높은 meso-WO<sub>3</sub>의 경우가 사이클로헥사놀의 탈수소화 반응에 가장 적합한 촉매임을 밝힐 수 있었다. Fig. 5는 meso-MO<sub>x</sub> 중에 meso-WO<sub>3</sub>와 meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meso-CuO를 촉매로 사용하여 진행한 탈수소화 반응을 시간에 따른 전환율로 도식화 한 그래프이다. Fig. 5를 통해 meso-WO<sub>3</sub>는 반응을 시작한 후 2시간 만에 전환율이 29.82%로 도달하였으며, 그 후 6시간 동안 32.74%까지 증가됨을 확인하였다. Fig. 5를 통해 촉매 반응은 2시간 이내에 대부분 진행 되었음을 판단하였다. 반면 meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meso-CuO의 경우 meso-WO<sub>3</sub>와 달리 사이클로헥사논의 전환율이 각각 3.34%, 0.00% 이었다. meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meso-CuO 촉매에 의한 전환율이 5% 이내로 초기에 눈에 띄는 반응이 진행되지 않았고 6시간이 경과했음에도 사이클로헥사놀에서의 탈수소화 반응성을 보이지 않았음을 알 수 있었다. 결론적으로 KIT-6를 주형 물질로 사용하여 성

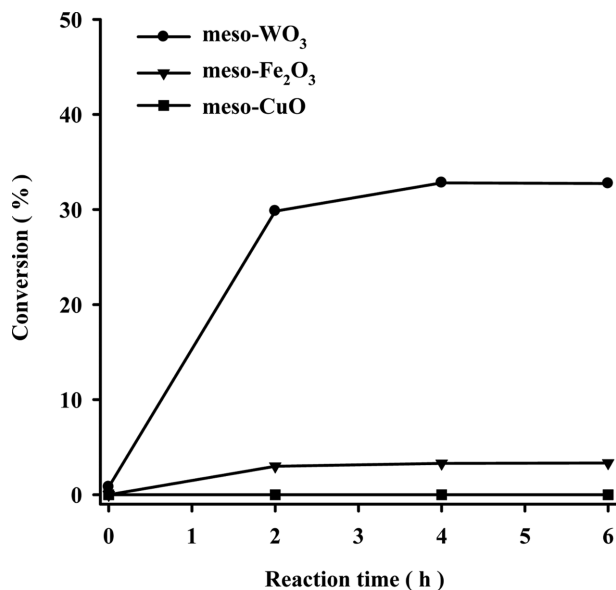


Fig. 5. Dehydrogenation catalytic activities of meso-MO<sub>x</sub>.

Table 2. The catalytic activities of meso-MO<sub>x</sub> catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol

	Conversion (%)	Selectivity (%)
meso-WO <sub>3</sub>	32.74	100
meso-TiO <sub>2</sub>	0.62	100
meso-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34	100
meso-CuO	0.00	—
meso-SnO <sub>2</sub>	2.50	100
meso-NiO	0.26	100

공적으로 제조된 meso-MO<sub>x</sub>로 사이클로헥사놀의 탈수소화 반응을 진행한 결과 meso-MO<sub>x</sub> 중 meso-WO<sub>3</sub>가 높은 전환율을 보였고 이로부터 meso-WO<sub>3</sub>를 이용한 사이클로헥사놀에서 사이클로헥사논으로 전환되는 탈수소화 반응에 대한 폭넓은 응용 가능성을 확인하였다.

#### 4. 결 론

사이클로헥사놀의 탈수소화 반응을 위하여 주형 물질로 사용하는 메조포러스 실리카인 KIT-6를 제조하고 성공적으로 제조된 KIT-6를 사용하여 나노 복제법을 적용시켜 메조 구조를 가진 금속 산화물 (meso-WO<sub>3</sub>, meso-TiO<sub>2</sub>, meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meso-CuO, meso-SnO<sub>2</sub>, meso-NiO)을 제조하였다. 제조된 촉매의 탈수소화 반응에 적용시켜 본 결과 meso-WO<sub>3</sub> >> meso-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > meso-SnO<sub>2</sub> > meso-TiO<sub>2</sub> > meso-NiO > meso-CuO 순서로 탈수소화반응 활성이 나타났으며, 그 중 meso-WO<sub>3</sub>가 가장 높은 활성을 보였다.

#### 감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구(2012R1A6A1040282)이며, 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하기 위하여 투고되었습니다.

#### References

- Deborah, V. C., Carlos, A. P., Vera, M. M. S. and Martin, S., "Stability and Selectivity of Bimetallic Cu±Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Cyclohexanol Dehydrogenation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **176**, 205(1999).
- Jeon, G. S. and Chung, J. S., "Effect of Iron on Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts for the Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone," *Korean. J. Chem. Eng.*, **49**, 14(1997).
- Samanta, S., Mal, N. K., Manna, A. and Bhaumik, A., "Mesoporous Tin Silicate: An Efficient Liquid Phase Oxidative Dehydrogenation Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **157**, 273(2004).
- Gao, R., Dai, W. L., Yang, X., Li, H. and Fan, K., "Highly Efficient Tungsten Trioxide Ontaining Mesocellular Silica Foam Catalyst in the O-heterocyclization of Cycloocta-1,5-diene with Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Appl. Catal. A: Gen.*, **138**, 332(2007).
- Djinovic, P., Batista, J., Levec, J. and Pintar, A., "Comparison of Water-gas Shift Reaction Activity and Long-term Stability of Nanostructured CuO-CeO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Hard Template and co-precipitation Methods," *Appl. Catal. A: Gen.*, **156**, 364(2009).
- Fridman, V. Z. and Davydov, A. A., "Dehydrogenation of Cyclohexanol on Copper-Containing Catalysts," *J. Catal.*, **195**, 20(2000).
- Popova, M., Szegedi, A., Lázár, K. and Dimitrova, A., "Dehydrogenation of Cyclohexanol on Fe, Ti-MCM-41 Mesoporous Materials," *Catal. Lett.*, **1288**, 141(2011).
- Xu, Y., Liu, S., Wang, L., Xie, M. and Guo, X., "Methane Activation Without Using Oxidants over Mo/HZSM-5 Zeolite Catalysts," *Catal. Lett.*, **135**, 30(1995).
- Blasco, T. and López Nieto J. M., "Oxidative Dehydrogenation of Short Chain Alkanes on Supported Vanadium Oxide Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **117**, 157(1997).
- Liu, Y. M., Cao, Y., Yi, N., Feng, W. L., Dai, W. L., Yan, S. R., He, H. Y. and Fan, K. N., "Vanadium Oxide Supported on Mesoporous SBA-15 as Highly Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane," *J. Catal.*, **417**, 224(2004).
- Solsona, B., Blasco, T., López Nieto, J. M., Peña M. L., Rey, F., and A. V. M., "Vanadium Oxide Supported on Mesoporous MCM-41 as Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes," *J. Catal.*, **443**, 203(2001).
- Taguchi, A. and Schuth, F., "Ordered Mesoporous Materials in Catalysis," *Microporous Mesoporous Mater.*, **77**, 1(2005).
- Carreon, M. A. and Gulians, V. V., "Ordered Meso- and Macroporous Binary and Mixed Metal Oxides," *Eur. J. Inorg. Chem.*, 27(2005).
- Wang, Y., Yang, C. M., Schnodt, W., Spliethoff, B., Bill, E. and Schüth, F., "Weakly Ferromagnetic Ordered Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Synthesized by Nanocasting from Vinyl-Functionalized Cubic Ia3d Mesoporous Silica," *Adv. Mater.*, **17**, 53(2005).
- Lyons, D. M., Ryan, K. M. and Morris, M. A., "Preparation of Ordered Mesoporous Ceria with Enhanced Thermal Stability," *J. Mater. Chem.*, **12**, 1207(2002).
- Yu, X., Xu, Z. and Han, S., "Gemini Surfactant Controlled Preparation of Well-ordered Lamellar Mesoporous Molybdenum Oxide," *J. Porous Mat.*, **17**, 99(2010).
- Zhu, K. K., Yue, B., Zhou, W. Z. and He, H. Y., "Preparation of Three-dimensional Chromium Oxide Porous Single Crystals Templated by SBA-15," *Chem. Commun.*, 349(2003).
- T. V. S. and Fuertes, A. B., "High-surface Area Inorganic Com-

- pounds Prepared by Nanocasting Techniques,” *Mater. Res. Bull.*, **41**, 2187(2006).
19. Shon, J. K., Kon, S. S. G., Kim, J. M., Ko, C. H., Jin, M., Lee, Y. Y., Hwang, S. H., Yoon, J. A. and Kim, J. N., “Facile Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Silver Using Cubic Mesoporous Silica Template with Controlled Surface Hydrophobicity,” *Chem. Commun.*, 650(2009).