

AKÜ FEMÜBİD 21 (2021) 025701 (442-448)

AKU J. Sci. Eng. 21 (2021) 025701 (442-448)

DOI: 10.35414/akufemubid.865113

Araştırma Makalesi / Research Article

Fe/KIT-6 Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve H₂O₂ Bozunma Reaksiyonunda Aktivitelerinin İncelenmesi

Gamze GÜNDÜZ MERİÇ

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik.

e-posta: gamze.gunduz@bilecik.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9487-4267>

Geliş Tarihi: 20.01.2021

Kabul Tarihi: 12.04.2021

Öz

Demir (Fe) katkılı Ia3d yapısındaki kübik büyük mezogözenekli silika KIT-6 sentezi, doğrudan yapı ajanı olan triblok kopolimer Pluronic 123 (P123) ve katkı maddesi olarak da n-butanol kullanılarak hidrotermal sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Fe eklenmesinin KIT-6 nanomateriyalinin asitliği üzerindeki etkisi araştırılarak farklı oranlarda Fe (% 5, 10, 20 ve boş) yüklenen malzemeler karşılaştırılmıştır. Fe yüklü KIT-6 katalizörleri N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, TEM, XRD ve FT-IR analizleri ile karakterize edilmişlerdir. Sonuçlar Fe'nin KIT-6 yapısına iyi bir şekilde dahil olduğunu ve gözenek yapısının da korunduğunu göstermiştir. Fe varlığı güçlü asit bölgeleri oluşturduğu için katalitik aktiviteyi de arttırmıştır. İlman koşullar altında (oda sıcaklığı, atmosferik basınç) Fe yüklü KIT-6'ların H₂O₂ bozunma reaksiyonu için etkili, geri dönüştürülebilir ve temiz katalizörler oldukları görülmüştür.

Anahtar kelimeler

KIT-6; demir (Fe);
Mezogözenek; H₂O₂
bozunması; Çevre
dostu

Synthesis, Characterization of Fe/KIT-6 and Investigation of Their Activities at Decomposition of H₂O₂ Reaction

Abstract

Iron into the ordered cubic pores of Ia3d mesoporous silica, KIT-6, was performed by a hydrothermal method and utilizing a versatile structure directing agent, Pluronic P123 triblock copolymer, in n-butanol as co solvent. The effect of iron on the acidity of KIT-6 nanomaterial was investigated and materials loaded with Fe in different proportions (5%, 10%, 20% and blank) were compared. The prepared mesoporous Fe/KIT-6 was characterized by N₂ adsorption-desorption, SEM, TEM, XRD and FT-IR analyses. Results displayed that iron ions were well incorporated into the KIT-6 framework and the entire ordered pore structure has been retained. Iron enhanced the catalytic activity of KIT-6 as strong acid sites. The Fe/KIT-6 was used as an effective, recyclable and green catalyst for decomposition of H₂O₂ under mild conditions (at room temperature, atmospheric pressure).

Keywords

KIT-6; iron (Fe);
Mesoporous;
Decomposition of
H₂O₂; Environmentally
friendly

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Hidrojen peroksit (H₂O₂) çevre dostu bir oksidan ve önemli bir ticari kimyasaldır. Bozunması sonucunda açığa çıkan yan ürünü sadece sudur ve bu nedenle atık su arıtımında, kağıt ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Huang *et al.* 2015, Zeineb *et al.* 2015, Ma *et al.* 2019). H₂O₂'nin bozunma reaksiyonu uzun yıllardır metallerin ve metal oksitlerin redoks katalitik aktivitesi için kullanılmıştır (Luo *et al.* 2020). Katalitik bozunma prosesi hem homojen hem de heterojen katalizörler

varlığında çeşitli araştırmacılar tarafından denenmiştir (Voitko *et al.* 2015, Wang *et al.* 2019, Zhang *et al.* 2016). Ayrıca geçtiğimiz on yıl içerisinde bu reaksiyonun uzay teknolojilerinde muhtemel bir ana bileşen olarak incelemeye alındığı görülmüştür (Zeineb *et al.* 2015). Bu reaksiyonun gerçekleştirilmesinde metal içerikli katalizörlerin kullanımının önem arz ettiği tespit edilmiştir. Şimdiye kadar kullanılan aktif metal katalizörlerin, bozunmanın oluşumunu sağlayan adyabatik sistemlerde sıcaklık rejimlerine dayanamadıkları gözlenmiştir (Liu *et al.* 2020, Wassel *et al.* 2015, Yang

and Jonsson 2015). Bu nedenle, termal olarak daha kararlı metal veya metalik oksit bazlı katalizörler alternatif seçenekler olarak kabul edilmiştir. Mezogözenekli silikalardan biri olan KIT-6 katalizörü de; ayarlanabilir yapısı, geniş yüzey alanı, yüksek termal kararlılığı ve kalın duvarlara sahip olması nedeniyle birçok reaksiyonda tercih sebebi olmuştur (Gopinath *et al.* 2017).

Mezogözenekli silikalar geniş yüzey alanları, yüksek gözenek hacimleri ve ayarlanabilir boyutları ile son yıllarda büyük ilgi görmektedirler. Mezogözenek yapısındaki bu moleküler elekler belirli geçiş metalleri yapılarına dahil edebilme kabiliyetleri sayesinde katalizör olarak çeşitli uygulamalarda yer almaktadırlar (Hua *et al.* 2012). KIT-6, silindirik gözenek düzenine sahip la3d kübik (Gopinath *et al.* 2018, Ghohe *et al.* 2019, Wang *et al.* 2014), MCM-48'de görülenlere benzer (Shen *et al.* 2014, He *et al.* 2009), ancak daha büyük 3-D mezogözenekli ve açık kanallarla türlerin doğrudan gözeneğe kolaylıkla erişimini sağlayan yapı göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde gelişmiş duvar kalınlığı ve mükemmel termal/hidrotermal kararlılığa sahiptir (Shen *et al.* 2014). Büyük boyutlu 3D kübik yapıya sahip olduğu için ara gözenekleri amin ve CO₂ gibi moleküllerin kolay taşınabilirliğini de sağlamaktadır. Yüksek yüzey alanı ve düzenli partikül boyut dağılımına sahip olan la3d simetrik yapısındaki mezogözenekli silika KIT-6'nın çeşitli proseslerde kullanılmak üzere geniş uygulama alanına sahip olduğu görülmüştür (Prathap *et al.* 2012). Ayrıca dış koşullara karşı yüksek termal, mekanik ve hidrolik stabilite göstermektedir (Rivera-Jimenez *et al.* 2010).

Son yıllarda, yeşil ve ucuz bileşenlerin kullanıldığı etkili ve çevre dostu katalizörlerin sentezlenmesinin ılıman reaksiyon koşulları altında daha faydalı olacağı düşünülmektedir. Çalışmaların çoğunda MCM-41 ve SBA-15 gibi mezogözenekli silikalara odaklanılmış olsa da (Tuysuz *et al.* 2008, Rivera-Jimenez *et al.* 2010), literatür araştırmaları ışığında bu çalışmada daha güçlü, aktif, çevre dostu, ucuz katı asit katalizörü elde etmek için Fe içerikli KIT-6 katalizörleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu katalizörlerin H₂O₂'nin katalitik bozunmasında incelenmesi araştırılmıştır.

Literatürde Fe yüklü MCM-41 ve SBA-15 malzemelerinin katalizör olarak transesterleşme, sukrozun hidrolizi, esterleşme, oksidasyon, epoksidasyon vb. reaksiyonlarında iyi sonuçlar verdikleri gözlenmiştir (Carraro *et al.* 2016, Dundar-Tekkaya *et al.* 2016, Pirez *et al.* 2012) . Önceki çalışmalar Fe yüklenmesinin KIT-6 yapısında Lewis ve Bronsted asit bölgelerini iyi yönde etkilediğini göstermiştir (Kishor *et al.* 2017). Bu çalışmada demir yüklü KIT-6 katalizörleri yapı ajanı triblok kopolimer ve n-butanol varlığında hidrotermal sentez ile hazırlanmışlardır. Bu mezogözenekli nanomateryallerin H₂O₂ bozunması için etkili birer katı asit katalizörler oldukları görülmüştür. Demir yüklü silika KIT-6 malzemelerinin katalitik aktivitelerine H₂O₂ bozunma reaksiyonunda detaylı olarak bakılmıştır. Bu katalizörlerin bu reaksiyonda test edilmesi literatürde ilk defa gerçekleştirilen bir çalışmadır. Sonuçlar Fe yüklü mezogözenekli KIT-6 silika katalizörlerin hidrojen peroksitin bozunma reaksiyonu için aktif olduklarını göstermiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1.Katalizörlerin sentezi

Farklı oranlarda sentezlenen (kütlece % 5, 10, 20 ve boş) Fe/KIT-6 malzemeleri triblok kopolimer Pluronic P123 (Carbosynth) ve kübik la3d mezofaz oluşturmak için n-butanol (Merck) varlıklarında hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir (Xu *et al.* 2019). İlk aşamada P-123, hidroklorik asit (FLUKA) çözeltisinde 35°C'de çözündürülmüştür. Tam olarak çözünme sağlandıktan sonra n-butanol karışıma eklenerek 1 saat boyunca 35°C'de karıştırılmıştır. Ardından çözeltiye tetraetilortosilikat (TEOS) (Abcr) ve gerekli miktarda Demir (III) nitrat nonahidrat (Merck) eklenerek 24 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son olarak karışım teflon otoklava alınarak hidrotermal işlem 24 saat boyunca 100°C'de gerçekleştirilmiştir. En son katı ürün filtrelenip 100°C'de bir gece boyunca kurutulmuştur. Elde edilen katı numune 24 saat oda sıcaklığında tutulmuştur. Alınan malzemeler 550°C sıcaklıkta kuru hava akışında 5 saat kalsine edilmiştir.

2.2. Katalizörlerin karakterizasyonu

Fe yüklü KIT-6 katalizörlerinin morfolojisine SEM ve TEM analizleri (Quanta 400F Field Emission) ile bakılmıştır. Malzemelerin yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek boyutu gibi yapısal özellikleri BET ve BJH metodları ile N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Micromeritics ASAP instrument) kullanılarak elde edilmiştir. ATR-FT-IR spektrumları Cary 630 spektrometre cihazı ile 400- 4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında alınmıştır. Oluşan kristal fazların boyutları 200 kV ve 50 mA'de, 2 θ : 5-80° aralığında 10°C/dk hızla XRD (Panalytical Empyrean instrument) analizi ile incelenmiştir.

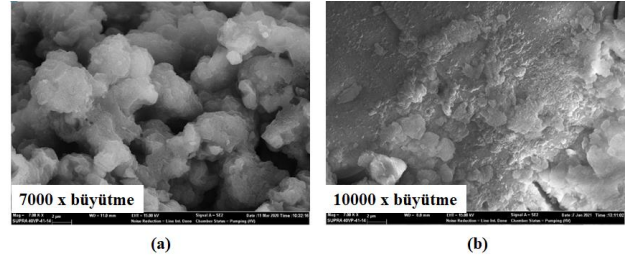
2.3. Katalizörlerin aktivite deneyleri

Sulu bir H₂O₂ (% 30'luk) çözeltisine, 0,1 g katalizör ilave edilmiş ve reaksiyon karışımı geri soğutucu altında oda sıcaklığında karıştırılmıştır (0-2 saat). Reaksiyon sonunda katalizör ortamdan ayrılmıştır. Bozunan H₂O₂ standart 250 ml'lik balon jöjeye alınmıştır. Bu çözeltinin 10 ml'si bir erlene aktarılmış ve 20 ml 2M H₂SO₄ ve 20 ml su ilave edildikten sonra standart KMnO₄ ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Titrasyon sonucunda harcanan KMnO₄ üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir (Zeineb *et al.* 2015).

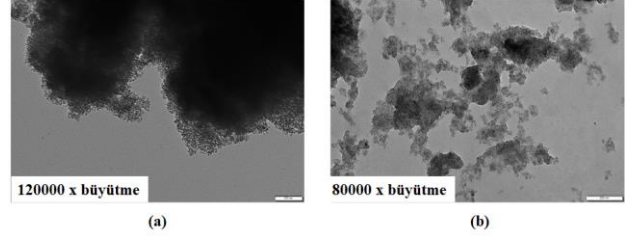
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

KIT-6 ve Fe/KIT-6 mezogözenekli silikaların yüzey morfolojisi ve süngerimsi gözenekli yapısı SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 1). Şekilde kaya benzeri morfoloji görülmektedir. Demir iyonlarının yapıya katılması, malzemenin yüzey düzgünlüğünü etkilemekte ve SEM görüntüleri Fe/KIT-6'nın küçük düzensiz parçacıklara hafifçe toplandığını ortaya çıkarmıştır. Fe/KIT-6'nın iç morfolojisi TEM analizi ile araştırılmıştır (Şekil 2). Sonuçlar, mezogözenekli kanal dizilerini ve ayrıca mezogözeneklerin iyi sıralı gözenek yapılarını göstermiştir.



Şekil 1. Katalizörlerin örnek SEM görüntüleri (a)KIT-6, (b) % 10 Fe/KIT-6.



Şekil 2. Katalizörlerin örnek TEM görüntüleri (a) % 10 Fe/KIT-6, (b) % 20 Fe/KIT-6.

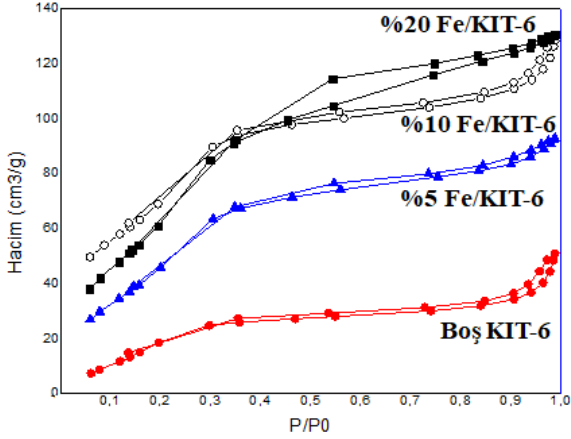
Hazırlanan KIT-6 ve mezogözenekli silika Fe/KIT-6 katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yürütülmüştür. Katalizörlerin çok noktalı BET yüzey alanları, BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapları ve gözenek hacimleri Çizelge 1'de verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3'te verilmiştir. Tüm katalizörler, azotun kapiler yoğunlaşmasına sebep olan nispeten yüksek bir kısmi basınçta keskin bir bükülme ile tip IV davranışı sergilemişlerdir. Tüm malzemeler için gözlemlenen H1 tipi histeresis döngüsü, gözeneklerin tek düzelikliğini göstermiştir.

Çizelge 1. KIT-6 ve Fe/KIT-6 katalizörlerinin fiziksel özellikleri.

Katalizör	S _{BET} (m ² /g)	V _{gözenek} (cm ³ /g)	Gözenek çapı (nm)
KIT-6	738	0,62	4,5
%5 Fe/KIT-6	743	0,70	5,0
%10 Fe/KIT-6	749	0,84	5,5
%20 Fe/KIT-6	820	1,15	5,7

Demir iyonlarının KIT-6'ya katılmasıyla yüzey alanı (BET) ve toplam gözenek hacimleri sırasıyla 738 m²/g'dan 820 m²/g ve 0,62 cm³/g'dan 1,15 cm³/g'a yükselmiştir. Gözenek çaplarına bakıldığında hepsinin mezogözeneklilik sınırları içerisinde

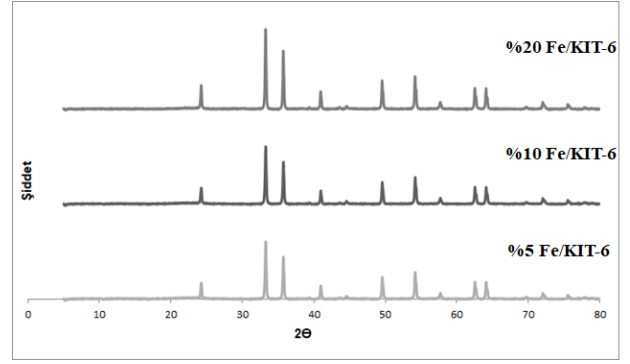
oldukları görülmüştür. Bu sonuçların, mezogözenekli kanallarda olası küçük demir kümelerinin oluşmasından ve mezogözeneklerin kısmi tıkanması sonucu KIT-6 yapısının etkilenmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Bu bulgular altıgen sıralı mezogözenekli katılar için belirgin bir özelliktir (Fekri *et al.* 2020, Li *et al.* 2020).



Şekil 3. KIT-6 ve Fe/KIT-6 mezogözenekli silika katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

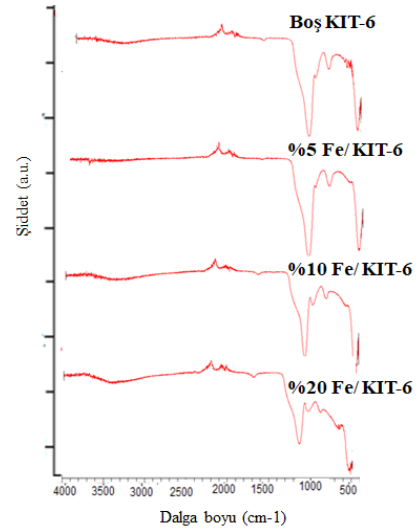
Katalizörlerin kristal yapıları geniş açı XRD analizi ile araştırılmıştır (Şekil 4). Şekilde α -Fe₂O₃'ün referans pikleri ile eşleşen karakteristik kırınım desenleri kristalit düzlemleri için 2 θ : 24,2; 33,1; 35,7; 40,8; 49,5; 54,0; 62,5 ve 64,1'de altıgen hematit Fe₂O₃ fazlarının varlığını açıkça göstermiştir. Fe/KIT-6 katalizörleri üzerindeki Fe₂O₃ kristal boyutlarının 9,1- 29 nm aralığında olduğu bulunmuştur. Yapıya yüklenen Fe miktarı arttıkça kristal piklerinin şiddetlerinin arttığı ve 9,1 nm ile Fe₂O₃ nanopartiküllerinin en küçük ortalama kristal boyutunun %5 Fe/KIT-6 üzerinde olduğu gözlenmiştir.

Nispeten daha büyük olan 13,1 nm'lik kristal boyutu %10 Fe/KIT-6 ve en büyük 29 nm kristal boyutu ise %20 Fe/KIT-6 katalizöründe gözlenmiştir. XRD analizlerinde KIT-6'nın mezogözenek boyutundan hesaplanan bu daha büyük demir kristal boyutlarının demir nanopartiküllerinin iki modlu dağılımından kaynaklı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4. Fe/KIT-6 mezogözenekli silika katalizörlerin XRD grafiği.

KIT-6 ve Fe/KIT-6 malzemelerinin bir diğer yapısal özelliklerine FT-IR analizi ile 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında bakılmıştır (Şekil 5). Kalsine edilmiş malzemeler için -OH (3392 cm⁻¹), H₂O (1650 cm⁻¹), Si-O-Si (simetrik esneme, 1074 cm⁻¹; asimetrik esneme, 806 cm⁻¹) nedeniyle absorpsiyon bantları, Si-OH (simetrik esneme, 952 cm⁻¹) ve Si-O (eğilme, 455 cm⁻¹) tespit edilmiştir. 2200 cm⁻¹'deki bant, KIT-6 malzemelerindeki nemin varlığından kaynaklanan O-H bandının bükülme titreşiminin varlığını işaret etmiştir. Sentezlenen tüm malzemelerde, yoğunlaştırılmış silika ağının oluşumu ile ilişkili tipik Si-O-Si bantları açıktır. 1645-1650 cm⁻¹ civarındaki pikler, adsorbe edilmiş H₂O'yu göstermiştir.



Şekil 5. KIT-6 ve Fe/KIT-6 katalizörlerin FT-IR sonuçları.

3.2. Katalizörlerin aktivite sonuçları

KIT-6 ve Fe/KIT-6 katalizörlerinin tümünün katalitik aktivite testleri H₂O₂ bozunma reaksiyonunda ılımlı reaksiyon koşullarında (oda sıcaklığı ve atmosferik basınç), üç boyunlu geri soğutuculu cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktiviteler farklı reaksiyon sürelerinde gözlenmiştir (1 saat ve 2 saat reaksiyon süresi). Çizelge 2, zamanın bir fonksiyonu olarak (0-2 saat) bu katalizörlerin aktivite sonuçlarını göstermektedir. Reaksiyon sonuçları 1 saat içerisinde dahi katalizörlerin bu reaksiyon için oldukça aktif olduklarını göstermiştir. 1 ve 2 saat sonunda H₂O₂'nin bozunma reaksiyonu için hesaplanan TOF (Eş. 1) değerleri çizelgede verilmiştir. Katalizörler için zamanla bozunmada artışlar görülsede 2 saat sonunda TOF'da azalma olmuştur.

Çizelge 2. Mezogözenekli silika KIT-6 katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları.

Katalizör	H ₂ O ₂ bozunması (1 saat)	TOF (saat ⁻¹)	H ₂ O ₂ bozunması (2 saat)	TOF (saat ⁻¹)
KIT-6	5,8	-	6,2	-
%5 Fe/KIT-6	32,1	86,8	35,4	77,1
%10 Fe/KIT-6	55,6	137,4	68,0	133,7
%20 Fe/KIT-6	68,5	177,2	74,1	168,5

TOF: saatte katı katalizörde metal molü başına dönüştürülen madde molü.

$$\text{TOF} = \frac{\text{Tüketilen reaktan mol sayısı (katalizör molü)}}{\text{Reaksiyon süresi}} \quad (\text{Eş. 1})$$

Sonuçlar katalizörlerin (KIT-6 ve %5 Fe/KIT-6) maksimum dengeye ulaşmak için nispeten daha uzun bir temas süresi gerektirdiğini, diğerlerinin ise Fe yükleme oranı arttıkça çok daha kısa sürede dengeye ulaştıklarını, KIT-6 yapısına Fe yükleme oranının bu sebeple bu reaksiyon için oldukça etkili olduğu ve Fe yükleme oranı arttıkça dönüşümün daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 2 saat sonundaki katalizörlerin katalitik aktiviteleri: %20 Fe/KIT-6 (74,1) > %10 Fe/KIT-6 (68) > %5 Fe/KIT-6 (35,4) > KIT-6 (6,2) şeklindedir. Katalizör üzerindeki Fe yükleme miktarına bağlı olarak aktif bölgeler arttıkça bozunma yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

4. Sonuç

Farklı oranlarda Fe/KIT-6 katalizörleri hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenmişlerdir. Düzenli yapının varlığı N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM ve TEM analizleri sonucunda görülmüştür. α-Fe₂O₃ büyük kristallerin varlığı, iyi düzenlenmiş 3D mezogözenekli yapı sergileyen KIT-6 üzerinde geniş açılı XRD analizi ile tespit edilmiştir. Fe/KIT-6 asitliği ve katalitik aktivitesinin, demir iyonlarının fazla ölçüde dahil edilmesiyle önemli ölçüde arttığı sonucuna varılmıştır. Fe/KIT-6 katalizörlerinin H₂O₂ bozunma reaksiyonunda oldukça aktif oldukları görülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin bu reaksiyon için oldukça kullanılabilir, kararlı ve etkili oldukları tespit edilmiştir.

Teşekkür

Yazar karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesinde Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı Uyg. ve Araş. Mrk. (BARUM), Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'na teşekkür etmektedir.

5. Kaynaklar

- Carraro, P.M., Blanco AAG, Soria FA, Lener G, Sapag K, Eimer GA, 2016. Understanding the role of nickel on the hydrogen storage capacity of Ni/MCM-41 materials. *Microporous Mesoporous Mater*, 231-319.
- Dundar-Tekkaya E, Yürüm Y., 2016. Synthesis of palladium incorporated MCM-41 via microwave irradiation and investigation of its hydrogen storage properties. *Int J Hydrogen Energy*, **41**, 9828-33.
- Fekri, L.Z., Pour K.H., Zeinali, S., 2020. Synthesis, characterization and application of Copper/Schiff-base complex immobilized on KIT-6-NH₂ magnetic nanoparticles for the synthesis of dihydropyridines. *Journal of Organometallic Chemistry*, **915**, 121232.
- Ghohe, N.M, Tayebee, R., Amini, M.M., 2019. Synthesis and characterization of mesoporous Nb-Zr/KIT-6 as a productive catalyst for the synthesis of benzylpyrazolyl coumins, *Materials Chemistry and Physics*, **223**, 268-276.
- Gopinath, S., Sahaya Murphin Kumar, P., Yasar Arafath, K.A., Thiruvengadaravi, K.V., Sivanesan, S., Baskaralingam, P., 2017. Efficient mesoporous SO₄/Zr-KIT-6 solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid, *Fuel*, **203**, 488-500.

- Gopinath, S., Vinoth Kumar, P., Sahaya Murphin Kumar, P., Yasar Arafath, K.A., Baskaralingam, P., 2018. Cs-tungstosilicic acid/Zr-KIT-6 for esterification of oleic acid and tranesterification of non-edible oils for green diesel production, *Fuel*, **234**, 824-835.
- He, Q., J. Shi, X. Cui, J. Zhao, Y. Chen, J. Zhou, 2009. Rhodamine B-co-condensed spherical SBA-15 nanoparticles: facile co-condensation synthesis and excellent fluorescence features, *J. Mater. Chem.* **19**, 3395–3403.
- Huang, X., Ding, J., Zhong, Q. 2015. Catalytic decomposition of H₂O₂ over Fe-based catalysts for simultaneous removal of Nox and SO₂. *Applied Surface Science*, **326**, 66-72.
- Kishor, A.K. Ghoshal., 2017. Understanding the hydrothermal, thermal, mechanical and hydrolytic stability of mesoporous KIT-6: a comprehensive study, *Microporous Mesoporous Mater.*, 127–135.
- Li, Z., Luo, G., Chen T., Zeng, Z., Guo, S., Lv, J., Huang, S., Wang, Y., Ma, X., 2020. Bimetallic CoCu catalyst derived from in-situ grown Cu-ZIF-67 encapsulated inside KIT-6 for higher alcohol synthesis from syngas, *Fuel*, **278**, 118292.
- Liu, X., Wang, C., Zhu, T., 2020. Simultaneous removal of SO₂ and Nox with OH from the catalytic decomposition of H₂O₂ over Fe-Mo mixed oxides. *Journal of Hazardous Mater.* Doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123936.
- Luo, H., Cheng Y., Zeng, Y., Luo, K., Pan, X., 2020. Enhanced decomposition of H₂O₂ by molybdenum disulfide in a Fenton-like process for abatement of organic micropollutants. *Science of the Total Environment*. **732**, 139335.
- Ma, C., Feng, S., Zhou, J., Chen, R., Wei, Y., Liu, H., Wang, S. 2019. Enhancement of H₂O₂ decomposition efficiency by the co-catalytic effect of iron phosphide on the Fenton reaction for the degradation of methylene blue. *Applied Catal. B:Environmental*, **259**, 118015.
- Pirez, C., J.-M. Caderon, J.-P. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, 2012. Tunable KIT-6 mesoporous sulfonic acid catalysts for fatty acid esterification, *ACS Catal.* **2**, 1607–1614.
- Prathap, M.A., Kaur, B., Srivastava, R, 2012. Direct synthesis of metal oxide incorporated mesoporous SBA-15 and their applications in non-enzymatic sensing of glucose. *J. Colloid Interface Sci.* **381**, 143-151.
- Rivera-Jimenez, S. Mendez-Gonzalez, A. Hernandez-Maldonado, 2010. Metal (M= Co²⁺, Ni²⁺, and Cu²⁺) grafted mesoporous SBA-15: effect of transition metal incorporation and pH conditions on the adsorption of Naproxen from water, *Microporous Mesoporous Mater.* **132**, 470–479.
- Shen, S., J. Chen, R.T. Koodali, Y. Hu, Q. Xiao, J. Zhou, X. Wang, L. Guo, 2014. Activation of MCM-41 mesoporous silica by transition-metal incorporation for photocatalytic hydrogen production, *Appl. Catal., B*, **150**, 138–146.
- Tuysuz, H., C.W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schuth, 2018. Direct imaging of surface topology and pore system of ordered mesoporous silica (MCM- 41, SBA-15, and KIT-6) and nanocast metal oxides by high resolution scanning electron microscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11510–11517.
- Voitko, K., Toth, A., Deminananenko, E., 2015. Catalytic performance of carbon nanotubes in H₂O₂ decomposition: Experimental and quantum chemical study. *Journal of Colloidal and Interface Science*, **437**, 283-290.
- Wang, W., R. Qi, W. Shan, X. Wang, Q. Jia, J. Zhao, C. Zhang, H. Ru., 2014. Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process, *Microporous Mesoporous Mater.*, **194**, 167–173.
- Wang, X., Li, D., Nan, Z., 2019. Effect of N content in g-C₃N₄ as metal free catalysts on H₂O₂ decomposition for MB degradation. *Separation and Purification Tech.* **224**, 152-162.
- Wassel, M.A., El-Tabl, A.S., Elzaref, A.S., 2015. Study of some parameters on the rate of the catalyzed decomposition of hydrogen peroxide by complex. *Internatioanl J. Of Science and Research*, doi:10.21275/29061705.
- Xu, J., Hong, Y., Cheng, M-J., Xue, B., Li Y-X., 2019. Vanadyl acetylacetonate grafted on ordered mesoporous silica KIT-6 and its enhanced catalytic performance for direct hydroxylation of benzene to phenol. *Microporous and Mesoporous Materials*, **285**, 223-230.
- Yang, M., Jonsson, M., 2015. Surface reactivity of hydroxyl radicals formed upon catalytic decomposition of H₂O₂ on ZrO₂. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, **400**, 49-55.
- Zeineb, O., Hedi, B.A., Jeday, M.R., Cheker, C., 2015. Kinetic study of the catalytic decomposition of H₂O₂

in phosphoric acid medium. *Int. J. Of Hydrogen Ener.*, **40**, 1278-1282.

Zhang, H., Deng, X., Jiao, C., Lu, L., Zhang, S., 2016. Preparation and catalytic activities for H₂O₂ decomposition of Rh/Au bimetallic nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, **79**, 29-35.