

# 双金属催化剂 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 空心球的可控制备及催化性能

孙新枝<sup>1,2</sup>, 杜芳林<sup>1</sup>

(1. 青岛科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266042; 2. 青岛农业大学 化学与药学院, 青岛 266109)

**摘要:** 以二氧化硅为模板, 采用牺牲模板/界面反应法制备具有介孔结构的碱式硅酸镍钴空心球。采用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、氮气吸脱附曲线(BET)和程序升温还原(TPR)等方法, 对样品的结构和形貌进行了表征, 探索了碱式硅酸镍钴空心球还原规律, 并研究了双金属催化剂 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 的催化性能。研究发现, 140℃下反应 6 h, 产物为核壳结构, 反应 12 h 时变为空心球结构; 在氢气气氛中 800℃下反应 5 h, 碱式硅酸镍钴被完全还原为 Ni-Co/SiO<sub>2</sub>, 还原前后形貌基本不变, 但比表面积有所减小, 孔径增大。Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 空心球用于催化硝基苯加氢反应 1 h 后, 硝基苯的转化率为 67%, 比商用 Raney Ni 提高约 28%。

**关键词:** 双金属催化剂; Ni-Co/SiO<sub>2</sub>; 空心球; 催化性能

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Controlled Synthesis and Catalytic Property of Mesoporous Bimetal Ni-Co/SiO<sub>2</sub> Hollow Spheres

SUN Xin-Zhi<sup>1,2</sup>, DU Fang-Lin<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** Using silica as template, mesoporous bimetal Ni-Co silicate hydroxide hollow spheres were synthesized by sacrificial template/interface reaction. Their morphologies and structures were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), and temperature procedure reduction (TPR). Their reduction rule was explored and catalytic properties of the reduction products on nitrobenzene hydrogenation were investigated. The results show that the structures of bimetal nickel cobalt silicate are core-shell and hollow spheres under 140℃ for 6 h and 12 h, respectively. Bimetal Ni-Co/SiO<sub>2</sub> hollow spheres are obtained after reduction of N silicate hydroxide hollow spheres within 5 h at 800℃ with less specific surface area and bigger pore size than before reduction. But the hollow spheres before and after reduction still share the same morphology. Using bimetal Ni-Co/SiO<sub>2</sub> hollow spheres as catalyst for conversion of nitrobenzene, the conversion rate attains 67% within 1 h, about 28% higher than that of using commercial Raney Ni.

**Key words:** bimetal Ni-Co/SiO<sub>2</sub> catalyst; hollow spheres; catalytic property

微纳尺度中空材料是由纳米颗粒组成的、尺寸在纳米到微米范围、具有中空腔体的多尺度多层次

纳米结构, 具有比表面积高、密度低、可包容其它客体分子和颗粒等特点, 在催化、光传输、医疗诊

收稿日期: 2015-11-13; 收到修改稿日期: 2016-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(51272115); 山东省自然科学基金(ZR2012EMM001)

National Natural Science Foundation of China (51272115); Natural Science Foundation of Shandong Province, China (ZR2012EMM001)

作者简介: 孙新枝(1976-), 女, 博士研究生, 讲师. E-mail: sunxinzhi616@sina.com

通讯作者: 杜芳林, 教授. E-mail: dufanglin@qust.edu.cn

断、靶向治疗、热/声绝缘、高效传感、功能填料等多个领域具有广泛的应用前景,已成为材料科学中的重要研究方向<sup>[1-2]</sup>。

微纳尺度中空材料的制备方法主要有:模板包覆法、界面反应法<sup>[1-2]</sup>、水热法<sup>[3-4]</sup>、置换法、自组装法等。模板包覆法是目前制备中空材料普遍采用的方法,但需后续过程去除核模板才能得到中空材料。Kulinowski等<sup>[5]</sup>以二氧化硅胶体粒子为模板,通过刻蚀技术合成了孔尺寸在200~1000 nm的大孔镍多孔薄膜,具有大的比表面积和坚固的结构。Wang等<sup>[6-7]</sup>以二氧化硅和单一金属铜/镁为反应物,在水热条件和碱性环境下,一步法分别合成了硅酸铜和硅酸镁空心球。若将二元金属和二氧化硅模板结合,利用牺牲模板/界面反应法,有可能在水热条件下合成出结构独特、性能优良的空心微球,但这种方法至今并未见文献报导。

目前固体催化剂主要采用浸渍法、沉淀法制备。浸渍法制备负载型催化剂,活性组分在载体上的分布可控,可制备出具有蛋壳、蛋白、蛋黄、均匀型结构的催化剂,但不能经常保证活性组分的均匀分布。沉淀法制备能够保证活性组分与载体均匀分散,但很难得到空心 and 介孔结构的催化剂。在催化领域,镍常作为加氢催化剂的活性组分且具有较高的催化活性,可通过浸渍法制备负载型Ni基催化剂。Wang等<sup>[8]</sup>通过浸渍法制备了二氧化硅负载的纳米Ni催化剂,用于催化硝基苯液相加氢反应,表现出很好的催化性能。但作为单金属催化剂,在催化活性、产物选择性和稳定性方面还难以与双金属催化剂相比<sup>[9-12]</sup>。

本研究以二氧化硅为模板,利用牺牲模板/界面反应法制备了具有介孔结构的双金属Ni-Co碱式硅酸盐空心球,还原后用作硝基苯液相加氢反应的催化剂,同时考察了空心球的形成过程,系统研究了双金属碱式硅酸盐空心球的还原规律,以及还原前后形貌和比表面积、孔容和孔径的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 材料的制备

采用Stöber<sup>[13]</sup>法制备二氧化硅微球模板。50 mL无水乙醇、16 mL蒸馏水,9 mL氨水,在搅拌下逐滴加入5 mL正硅酸乙酯,室温下持续搅拌2 h,离心、蒸馏水和乙醇洗涤、干燥,得到的白色粉末即为二氧化硅纳米微球。

碱式硅酸镍钴的制备,将0.1 g二氧化硅加入

40 mL蒸馏水,超声分散形成白色悬浮液。将0.156 g硫酸钴、0.074 g硫酸镍和0.820 g乙酸钠加入到二氧化硅的白色悬浮液中,搅拌均匀后转入聚四氟乙烯内衬中,于高压反应釜内140℃下保温12 h,室温自然冷却,离心,洗涤至中性,60℃下烘干得到碱式硅酸镍钴<sup>[1]</sup>。

碱式硅酸镍钴的还原,将0.2 g碱式硅酸镍钴粉末装入瓷舟中,在管式炉中氢气气氛下,分别采用550℃、650℃、750℃和800℃还原5 h,冷却至室温后取出,得到黑色Ni-Co/SiO<sub>2</sub>粉末。

### 1.2 材料的形貌和结构表征

采用JEM-2000EX型透射电镜(TEM,日本JEOL公司)观察样品的形貌。采用D-MAX2500/PC型X射线粉末衍射仪(XRD,日本理学Rigaku株式会社)分析样品的晶相组成(管电流100 mA,管电压40 kV,波长0.154178 nm)。采用ASAP 2020M型全自动比表面积及孔径分析仪(BET,美国麦克公司)分析样品的比表面积和孔径。采用气相色谱仪(GC-2014,日本岛津有限公司)测定硝基苯加氢后的产物苯胺和剩余硝基苯的量。

### 1.3 催化性能评价

催化剂活性测试在带有搅拌装置的高压釜式反应器中进行。将6 mL硝基苯溶于300 mL无水乙醇中,加入到1000 mL的高压釜中,然后加入还原后的催化剂0.6 g。通氢将釜中的空气置换4次,然后通氢气至所需的反应压力3 MPa,缓慢加热高压釜温度达到100℃后,开启搅拌器(500 r/min)开始反应。每隔30 min取样一次,采用气相色谱分析测定样品中硝基苯和苯胺的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱式硅酸镍钴复合材料的XRD表征

图1为产物碱式硅酸镍钴的XRD图谱。由图可以看出,碱式硅酸镍钴为无定形态,峰形较宽。在 $2\theta=19.5^\circ$ 、 $24.4^\circ$ 、 $34.1^\circ$ 、 $36.7^\circ$ 、 $60.5^\circ$ 和 $2\theta=19.4^\circ$ 、 $28.3^\circ$ 、 $33.8^\circ$ 、 $35.3^\circ$ 、 $39.4^\circ$ 、 $53.0^\circ$ 、 $58.4^\circ$ 、 $60.5^\circ$ 、 $71.2^\circ$ 处的衍射峰分别归属为碱式硅酸镍(JCPDS 49-1859)和碱式硅酸钴(JCPDS 21-0871)的特征峰,说明在140℃,12 h的水热条件下可以制备出碱式硅酸镍钴复合材料,与以前的研究报道一致<sup>[14-15]</sup>。

### 2.2 反应条件对产物形貌的影响

为证实Ni-Co双金属碱式硅酸盐的核壳结构以及空心球的形成过程,进一步考察了水热反应时间对产物形貌及结构的影响。图2是反应6 h和12 h后产

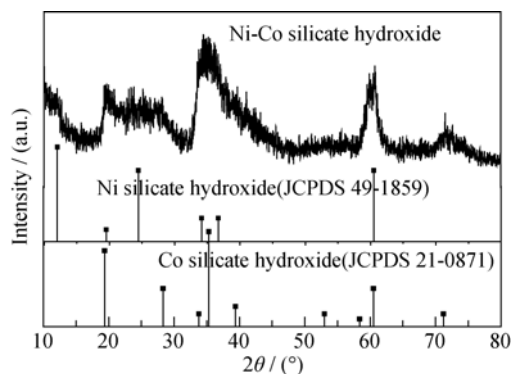


图1 碱式硅酸镍钴的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of nickel cobalt silicate hydroxide

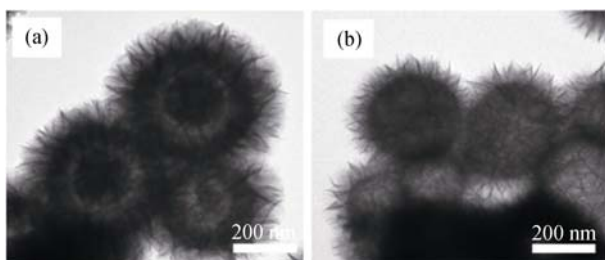


图2 反应 6 h (a)和 12 h (b)后所制备的碱式硅酸镍钴的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of nickel cobalt silicate hydroxide after reaction for 6 h (a) and 12 h (b)

物的 TEM 照片。可以看出,反应 6 h 时(图 2(a)),模板二氧化硅核与产物壳层明显分离,成为核壳结构,在二氧化硅微球表面形成了 Ni-Co 双金属碱式硅酸盐的致密纳米片。随着反应时间延长至 12 h(图 2(b)),模板二氧化硅微球完全消失,形成了 Ni-Co 双金属碱式硅酸盐空心球结构,壳层表面的纳米片较疏松。

为比较双金属碱式硅酸盐与单金属硅酸盐形貌的变化,在水热条件下分别制备了碱式硅酸钴和碱式硅酸镍纳米空心球(图 3)。碱式硅酸镍钴空心球表面由纳米片组成(图 3(a)),比碱式硅酸钴(图 3(b))空心球和碱式硅酸镍(图 3(c))空心球表面的纳米片更

紧凑,更密实。碱式硅酸钴(图 3(b))空心球为花球状,虽球与球之间的界限不明显,但分散较均匀。碱式硅酸镍空心球(图 3(c))的分散性也比较好,球表面由较为松散的纳米片组成。

### 2.3 碱式硅酸镍钴空心球的形成过程分析

根据实验条件对产物结构形貌影响的考察,分析了双金属 Ni-Co 碱式硅酸盐中空材料的合成过程,如图 4 所示。在水热环境中,模板二氧化硅与硫酸盐进行界面反应,生成的产物沉积在模板表面上形成壳层。随着反应的进行,二氧化硅模板作为反应物逐渐被消耗,形成空心结构。二氧化硅在碱性条件下转化为硅酸根离子,更易与溶液中的 Ni<sup>2+</sup>和 Co<sup>2+</sup>发生反应生成碱式硅酸镍钴。随着反应时间的延长,模板二氧化硅逐渐被消耗和刻蚀,壳层变厚,产物的结构由核壳结构(图 2(a))变为空心结构(图 2(b))。

### 2.4 碱式硅酸镍钴复合材料的还原

用程序升温还原法(TPR)研究了碱式硅酸盐在 H<sub>2</sub>气氛下的还原性能。从碱式硅酸镍的 TPR 曲线(图 5(a))可以看出,碱式硅酸镍可在氢气气氛下、300~600℃的温度范围内被还原,而从碱式硅酸钴的 TPR 曲线(图 5(b))可以看到,碱式硅酸钴还原需要的温度较高,起始还原温度在 600℃左右,完全还原需要达到 800℃以上。通过图 5(a,b)可以看出,单金属碱式硅酸盐的 TPR 曲线均存在一个还原峰,还原速率最大时的还原温度分别为 440℃和 700℃左右,分别对应碱式硅酸镍中的 Ni(II)被还原为单质金属 Ni 和碱式硅酸钴中的 Co(II)被还原为金属 Co。而在双金属碱式硅酸镍钴的 TPR 曲线(图 5(c))中出现了 2 个还原峰。第一个还原峰温度约为 420℃,应归结为 Ni(II)还原为 Ni<sup>0</sup>;第二个还原温度在 680℃左右,应归结为 Co(II)还原为 Co<sup>0</sup>。碱式硅酸镍钴复合材料中两个还原温度均比单一金属形成的碱式硅酸盐的还原温度稍低,原因可能是 Ni 和 Co 之间的相互作用所导致<sup>[16]</sup>。

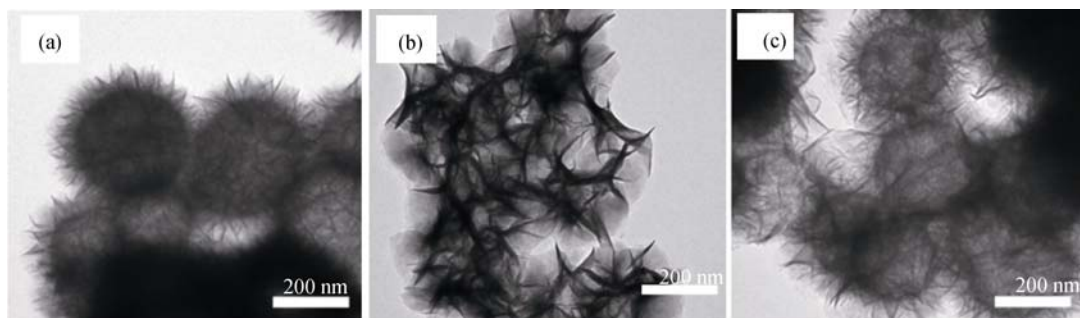


图3 碱式硅酸镍钴(a)、碱式硅酸钴(b)和碱式硅酸镍(c)的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of nickel cobalt silicate hydroxide (a), cobalt silicate hydroxide (b) and nickel silicate hydroxide (c)

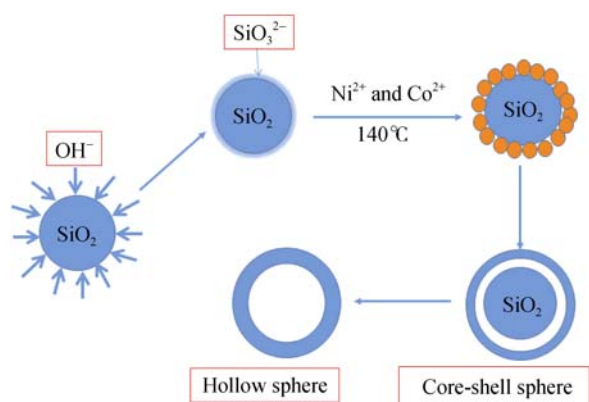


图 4 碱式硅酸镍钴空心球的形成过程示意图

Fig. 4 Preparation processing of the Ni-Co silicate hollow spheres

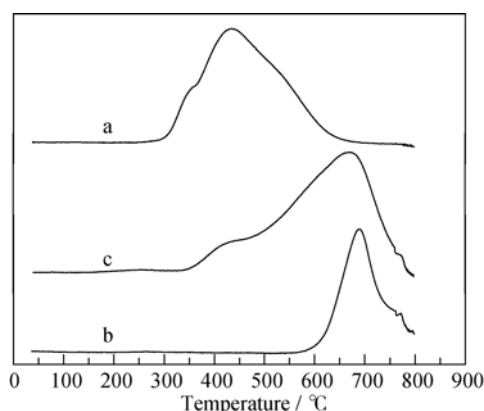
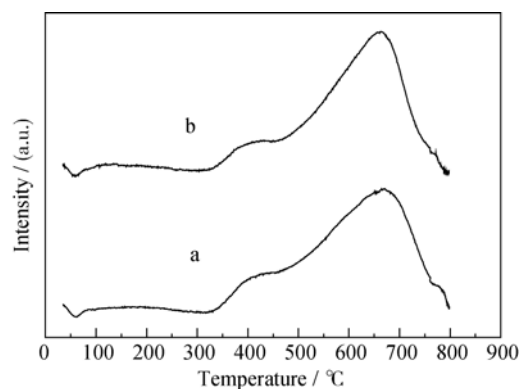
图 5 不同碱式硅酸盐的  $H_2$ -TPR 图谱Fig. 5  $H_2$ -TPR profiles of nickel (a), cobalt (b) and nickel/cobalt (c) silicate hydroxide

图 6 为不同水热时间下所制备产物的 TPR 比较。因水热反应得到的物质均为碱式硅酸镍钴, 所得到的  $H_2$ -TPR 谱图高度相似。

进一步考察了还原温度对碱式硅酸镍钴还原程度的影响。根据碱式硅酸镍钴的  $H_2$ -TPR 曲线, 实

图 6 不同反应时间下所制备产物的  $H_2$ -TPR 图谱Fig. 6  $H_2$ -TPR profiles of the products prepared at 6 h (a) and 12 h (b)

验选择的还原温度范围为  $550\sim 800^\circ\text{C}$ , 还原时间均为 5 h。从不同还原温度下得到产物的 XRD 图谱(图 7)可以看出,  $550^\circ\text{C}$  下还原后的样品 XRD 图谱与未还原的碱式硅酸镍钴的 XRD 图谱(图 1)基本一致, 表明在该温度下碱式硅酸镍钴基本未被还原。当还原温度升高至  $650^\circ\text{C}$  时, 还原产物的 XRD 图谱中在  $2\theta=44.2^\circ$ 、 $51.5^\circ$  和  $75.8^\circ$  处出现了较明显的单质钴 (JCPDS 15-0806)衍射峰, 与此相对应的是碱式硅酸镍钴的特征衍射峰消失或减弱, 表明碱式硅酸盐部分被还原为二氧化硅和单质金属。当还原温度升高至  $750^\circ\text{C}$  以上时, 碱式硅酸镍钴的特征衍射峰全部消失, 只有二氧化硅和单质金属钴的衍射峰, 表明碱式硅酸镍钴已完全还原, 还原温度  $750^\circ\text{C}$  的 XRD 谱图中没有出现金属 Ni 的衍射峰, 原因可能是 Ni 与 Co 形成了 Ni-Co 合金<sup>[17]</sup>。

## 2.5 还原前后的形貌变化

用 TEM 观察了碱式硅酸镍钴复合材料还原前后形貌和结构的变化, 如图 8。从碱式硅酸镍钴还原前后的 TEM 照片可以看出, 未还原的碱式硅酸镍

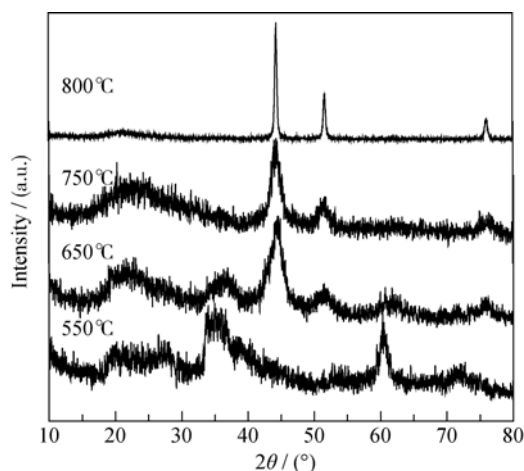


图 7 还原后样品的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the reduced samples

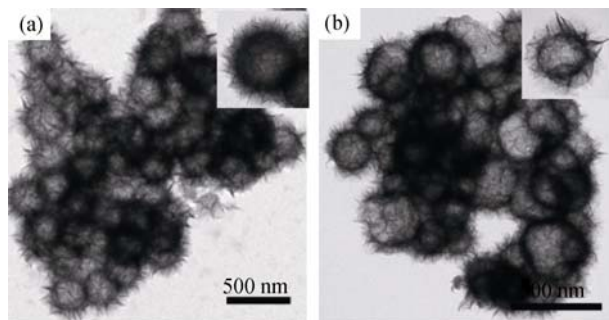
图 8 碱式硅酸镍钴还原前(a)和还原后(Ni-Co/SiO<sub>2</sub>)(b)的 TEM 照片

Fig. 8 TEM images of Ni-Co silicate hydroxide before (a) and after (b) reduction



钴颗粒分散性好,大小均匀,尺寸约为 250 nm 的微球,球的外表面存在大量纳米线和纳米片。经氢气高温还原后,产物的形貌仍为纳米微球,与未还原样品的形貌相比较,还原后的产物颗粒分散性变差,这是因为产物中存在具有磁性的金属镍和钴而导致微球有一定的聚集。对比还原前后样品的 TEM 照片可以看出,还原后的形貌基本没有变化,仍为空心球结构,球的外表面仍存在着大量的纳米线和纳米片。

## 2.6 比表面积及孔径分布测定

图 9 为碱式硅酸镍钴复合材料(图 9(a))和经氢气还原后得到的 Ni-Co/SiO<sub>2</sub>(图 9(b))氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图。从图中可以看出,还原前后的吸附-脱附曲线的变化趋势大致相同,均为具有滞留环的 IV 型等温线,说明这两种样品具有介孔结构。

未还原的碱式硅酸镍钴的比表面积和孔容分别为 290.6 m<sup>2</sup>/g、0.79 m<sup>3</sup>/g,而氢气还原后得到的 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 产物,比表面积和孔容分别为 139.9 m<sup>2</sup>/g、0.53 m<sup>3</sup>/g。还原后样品的比表面积和孔容均有较大幅度的降低。其原因是在高温还原条件下,空心球表面的金

属 Ni 和 Co 发生了团聚和烧结,表面的纳米线和纳米片减少,导致还原后产物比表面的锐减,从还原前后的 TEM 照片(图 8)的对比也证实了这一点。与此相对应的是,碱式硅酸镍钴复合材料和 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 的平均孔径分别为 10.8 和 15.5 nm,还原后产物的介孔尺寸增大。

## 2.7 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 催化活性评价

将还原得到 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 用于催化硝基苯液相加氢反应,考察其催化活性。液相加氢反应是在带搅拌的间歇式反应釜中进行的,并与浸渍法制备的 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂和商用 Raney Ni<sup>[8,18]</sup> 催化剂进行了对比。通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定了不同条件下制备的 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂中金属活性组分的含量。140℃ 水热反应 6 h 得到的 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂中金属 Ni 和 Co 的含量分别为 90、191.7 mg/g,而反应 12 h 制备的催化剂中金属 Ni 和 Co 的含量分别为 135.6、270.1 mg/g。

从硝基苯转化率随加氢反应时间的变化趋势(图 10)可以看出,水热反应 12 h 制备的催化剂活性比水热反应 6 h 制备的催化剂活性高,其原因是催化剂中活性组分金属元素的含量高,特别是与催化活性较强的镍含量有关<sup>[19-20]</sup>。浸渍法制备的 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂, Ni 和 Co 元素的含量分别为 120.6、240.1 mg/g,比水热反应 6 h 时制备的催化剂中金属元素含量高,但对硝基苯液相加氢反应的活性低。水热法制备的 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂的催化活性要好于商用 Raney Ni 催化剂,其原因可能是双组份金属之间有协同作用。

## 3 结论

以二氧化硅为模板,采用牺牲模板/界面反应法、140℃ 水热反应 6 h 和 12 h 可分别合成出具有核壳和空心球结构的碱式硅酸镍钴复合材料。在氢

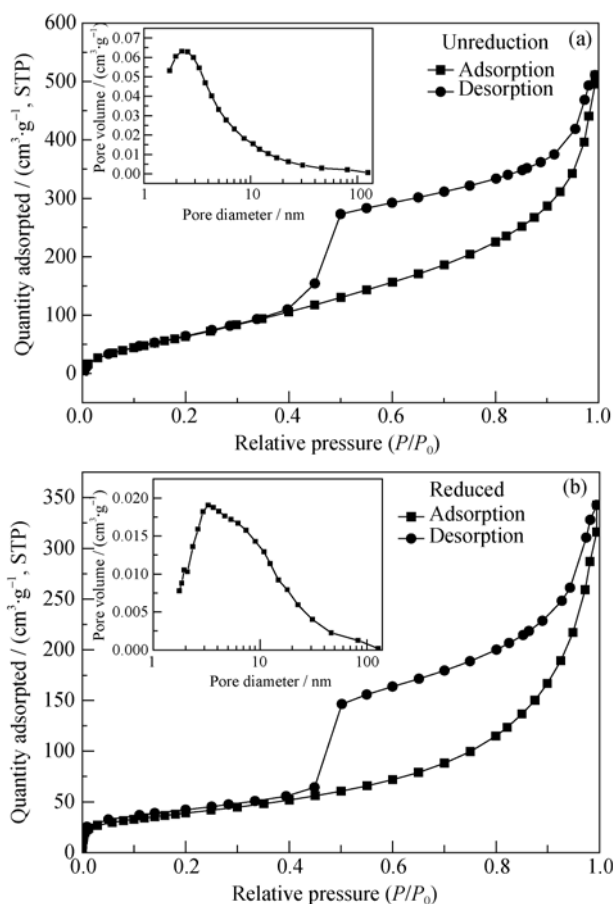


图 9 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig. 9 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore diameter distribution of the samples

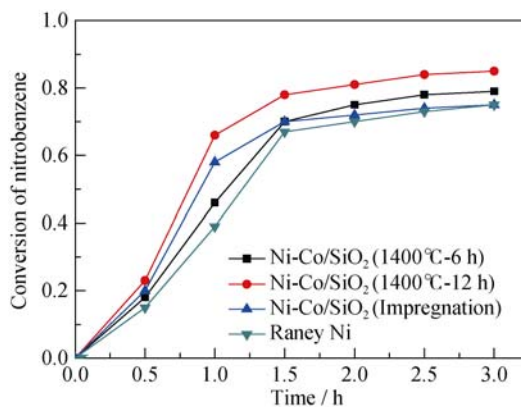


图 10 不同催化剂对硝基苯催化加氢的转化率

Fig. 10 Conversion of nitrobenzene using different catalysts

气氛、800℃反应 5 h, 碱式硅酸镍钴被完全还原为 Ni-Co/SiO<sub>2</sub>, 还原后比表面积和孔容均有明显降低, 介孔尺寸增大, 而形貌和结构基本未变。还原后的产物用于催化硝基苯液相加氢反应, 表现出较高的催化活性, 硝基苯的转化率均高于浸渍法制备的催化剂和商用 Raney Ni 催化剂。

## 参考文献:

- [1] GUO ZHI-YAN, DU FANG-LIN, LI GUI-CUN, *et al.* Controlled synthesis of mesoporous SiO<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> core-shell microspheres with tunable chamber structures via a self-template method. *Chem. Comm.*, 2008, **25**: 2911–2913.
- [2] CHEN DA-WEI, GUO ZHI-YAN, SUN TAO, *et al.* Controlled synthesis and catalytic properties of mesoporous nickel-silica core-shell microspheres with tunable chamber structures. *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**: 2344–2348.
- [3] KORYTKOVA E N, PIVOVAROVA L N, DROZDOVA I A. Synthesis of nanotubular nickel hydrosilicates and nickel-magnesium hydrosilicates under hydrothermal conditions. *Glass Physics and Chemistry*, 2005, **31**(6): 797–802.
- [4] KORYTKOVA E N, MASLOV A V, PIVOVAROVA L N. Synthesis of nanotubular Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>-Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> silicates at elevated temperatures and pressures. *Inorg. Mater.*, 2005, **41**(7): 743–749.
- [5] KULINOWSKI K, JIANG P, VASWANI H, *et al.* Porous metals from colloidal templates. *Adv. Mater.*, 2000, **12**(11): 833–838.
- [6] WANG YONG-QIANG, WANG GUO-ZHONG, WANG HONG-QIANG, *et al.* One-pot synthesis of nanotube-based hierarchical copper silicate hollow spheres. *Chem. Comm.*, 2008, **48**: 6555–6557.
- [7] WANG YONG-QIANG, TANG CHUN-JUAN, DENG QUAN, *et al.* A versatile method for controlled synthesis of porous hollow spheres. *Langmuir*, 2010, **26**: 14830–14834.
- [8] WANG JUN-HUA, YUAN ZHEN-LE, NIE REN-FENG, *et al.* Hydrogenation of nitrobenzene to aniline over silica gel supported nickel catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**: 4664–4669.
- [9] SINFELT J H. Bimetallic Catalysts—Discoveries, Concepts And applications. Wiley, USA, 1983.
- [10] ROCHEFORT A IAIN, ADZELM JAN, RUSSO NINO, *et al.* Chemisorption and diffusion of atomic hydrogen in and on cluster models of Pd, Rh, and bimetallic PdSn, RhSn, and RhZn catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**: 8239–8247.
- [11] CANAHAN J E, FORD T A, GRESHMAN W F, *et al.* Ruthenium-catalyzed hydrogenation of acids to alcohols. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**: 3766–3768.
- [12] MALYALA R V, RODE C V, ARAI M, *et al.* Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni-Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2000, **193**: 71–86.
- [13] STOBER WERNER, FINK ARTHUR. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**: 62–69.
- [14] ALVAREZ-RAMIREZ F, TOLEDO-ANTONIO J A, ANGELES-CHAVEZ C, *et al.* Complete structural characterization of Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> nanotubes: theoretical and experimental comparison. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(23): 11442–11446.
- [15] RONG QING, LONG LU-LU, ZHANG XING. Layered cobalt nickel silicate hollow spheres as a highly-stable supercapacitor material. *Appl. Ener.*, 2015, **153**(1): 63–69.
- [16] SAW E T, OEMAR U, TAN X R, *et al.* Bimetallic Ni-Cu catalyst supported on CeO<sub>2</sub> for high-temperature water-gas shift reaction: Methane suppression via enhanced CO adsorption. *J. Catal.*, 2014, **314**: 32–46.
- [17] ASHOK JANGAM, SHIVAREDDY PADIGAPATI, RAJU GANGADHARA, *et al.* Catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon nanofibers over Ni-Cu-SiO<sub>2</sub> catalysts. *Energy & Fuels*, 2009, **23**: 5–13.
- [18] BURGE HAL D, COLLINS DERMOT J. Intermediates in the raney nickel catalyzed hydrogenation of nitrobenzene to aniline. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **79**: 389–391.
- [19] LI HE-XING, BIAN ZHEN-FENG, ZHU JIAN, *et al.* Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**: 8406–8407.
- [20] LIU YING-XIN, WEI ZUOJUN, ZHANG JIYAN. Synthesis of m-phenylenediamine from m-dinitrobenzene over silica-supported nickel catalyst. *Korean J. Chem. Eng.*, 2006, **23**: 902–907.