

Ni-Co 双金属催化剂应用于 CO₂ 甲烷化的研究

喻磊, 陈卫昌, 邢建东, 罗仕忠*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:以 Al₂O₃ 为载体, 采用共浸渍法制备 Ni-Co 双金属催化剂, 研究了 Ni-Co 摩尔比对 CO₂ 甲烷化催化研究影响。分别采用低温氮气吸附脱附、X 射线衍射、CO₂ 化学吸附、H₂-TPD、H₂-TPR 对催化剂进行表征, 结果表明, Co 的加入对催化剂表面的酸碱性和 Ni 晶粒尺寸没有显著影响, 但却显著提高了催化剂的催化性能, 通过在线检测发现, 加入 Co 后催化剂的二氧化碳的裂解温度显著降低, 说明 Co 的加入显著降低了反应的活化能, 提高了催化剂的性能。

关键词: CO₂ 甲烷化; 催化剂; 助剂; Ni-Co 双金属

中图分类号: TQ

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0126-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.030

Ni-Co bimetallic catalysts supported on Al₂O₃ for carbon dioxide methanation

YU Lei, CHEN Wei-chang, XING Jian-dong, LUO Shi-zhong*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Ni-Co bimetallic catalysts supported on Al₂O₃ are successfully synthesized by co-impregnation. The influence of Ni/Co molar ratio on the catalytic performance for the carbon dioxide methanation is systematically investigated. The catalysts are characterized by N₂ adsorption/desorption, X-ray diffraction (XRD), CO₂ temperature-programmed desorption (CO₂-TPD), H₂ temperature-programmed desorption (H₂-TPD) and H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR). The results indicate that the addition of Co has no obvious effect on the acid-base properties of the catalysts and the partial size of Ni on the catalyst surface, but the catalytic activity is significantly improved. Online experimental consequence shows that pyrolysis temperature of carbon dioxide is greatly decreased, suggesting that the activation energy of the reaction has been dramatically reduced by the addition of Co. Therefore, the Ni/Co bimetallic catalyst shows excellent catalytic performance.

Key words: carbon dioxide methanation; catalysts; additive; Ni-Co bimetal alloy

近年来, 由于金属原子之间的协同作用而使双金属催化剂日益受到人们的关注^[1-5]。Ni-Co 合金作为一种高强度、耐磨性、导热和导电性能的工程材料受到越来越多科研工作者的青睐。Ni-Co 合金在很多催化反应中得到广泛的研究, 这些研究表明, Ni-Co 合金具有的催化活性优于单一金属组分, Zhang 等^[4]研究了 Ni/M/Al/Mg/O (M = Co, Fe, Cu, Mn) 催化剂用于 CO₂ 干重整, 发现加入 Co 时形成的合金催化效果最好, 在 2 000 h 的稳定性测试中, Ni-Co 催化剂具有良好的稳定性和抗积碳性能。Ni-Co 合金良好的催化性能源于载体表面金属的高分散度、金属之间强的作用力以及金属之间形成的固态溶液。Chen 等^[6]发现 Ni-Co 合金催化剂应用于 CO₂

干重整时, Ni/Co 摩尔比显著影响催化剂的催化性能, Ni-Co 摩尔比影响还原后催化剂活性组分在载体表面的分散度。Chen 等^[7]研究了 Ni-Co 合金和载体的作用对催化剂性能影响, 催化剂载体对催化剂性能具有更显著的作用。Yu 等^[8]发现, Ni-Co 合金的形成能提高金属的分散度和减小 Ni 晶粒尺寸, 增强催化剂的催化性能和抗积碳能力。研究表明^[9], CO₂ 能以预活化状态吸附在 Co 金属的表面, 使 CO₂ 的分解变得比较容易, Li^[10]制备了一系列不同摩尔比的 Ni-Co 合金, 催化效果在 H₂/CO₂ 的选择性上得到明显提升; 通过沉积法制备并调节 Co 含量的 Ni-Co 合金已经具有较好的微观结构和性质, 但该方法制备复杂, 操作不易控制。笔者采用共

收稿日期: 2016-02-20

作者简介: 喻磊 (1991-), 男, 硕士, 主要从事催化材料的研究, yulei91@foxmail.com; 罗仕忠 (1965-), 男, 硕士, 教授, 主要从事工业催化与有机化工工艺, 通讯联系人, luosz@scu.edu.cn。

浸渍法制备 Ni-Co 合金,并研究了在活性组分含量一定的情况下,不同的 Ni/Co 摩尔比催化剂对 CO₂ 甲烷化催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Ni 和 Co 保持恒定的质量分数为 10%,采用不同摩尔比制备多组催化剂。具体制备方法如下^[11-12]:在 500℃ 下煅烧商业 Al₂O₃ (20~40 目),浸渍 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 Co(NO₃)₃·6H₂O 混合物,制备不同摩尔比的双金属催化剂,室温下浸渍 3 h,在 80℃ 的水浴锅中搅拌蒸干,所得固体在真空干燥箱 120℃ 下干燥过夜,最后在 550℃ 的管式炉里焙烧 3 h。

1.2 材料和催化剂的表征

1.2.1 低温氮吸附-脱附

利用 Quantachrome 公司生产的 NOVA 1000e 全自动气体吸附装置测量 N₂ 吸脱附等温线。测试前样品在 -77 K 真空下脱气 3 h。样品的比表面积通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 公式计算,孔径分布根据等温线的脱附分支用 BJH 方法计算,总孔容通过相对压力在 0.99 的 N₂ 吸附量获得^[13]。

1.2.2 X-射线衍射分析 (XRD)

催化剂物相分析在 Philips Xpert pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶,K α 辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速度为 4(°)/min,扫描范围 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 。Ni 的平均晶粒尺寸依据 (200) 晶面衍射峰,利用 Sherrer 公式计算^[14]:

$$d = 0.89\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

式中: d 为晶粒直径; λ 为入射 X 射线波长 (Cu: 0.154 nm); β 为衍射峰的半高宽,单位以弧度表示。

1.2.3 氢气化学吸附实验 (H₂-TPD)

氢气化学吸附在 TP-5080 全自动多用吸附仪上进行。催化剂用 500℃ 纯氢还原 1 h,然后在 N₂ 氛围冷却到 50℃,在此温度吹扫 1 h,然后转成 H₂ 吸附 1 h,H₂ 吸附达到平衡后,转成 N₂,再用氮气吹扫 1 h,在 N₂ 氛围下以 10℃/min 升温到 800℃。H₂ 吸附在 50℃ 温度下进行。由于 H₂ 仅是选择性的吸附在过渡 (Ni,Co) 金属上而不和 Al₂O₃ 发生吸附作用,所以可以用吸附氢气的量计算活性组分的分散度。

1.2.4 CO₂ 程序升温脱附 (CO₂-TPD)

50 mg 催化剂经纯氢 (流量为 40 mL/min) 500℃ 还原 1 h,用 Ar 气 (流量为 60 mL/min) 吹扫降

至 50℃。每隔 2 min 脉冲 1 mL CO₂ 进入氩气流,连续 10 次。为移除催化剂表面物理吸附的 CO₂,氩气继续吹扫 2 h。样品在氩气流加热,10℃/min 从 50℃ 升温至 800℃。脱附的 CO₂ 信号 ($m/z = 44$) 用 QIC-20 型质谱仪检测。催化剂的碱量根据 CO₂ 脱附曲线的峰面积进行计算^[7]:

$$\text{basicity} = (A_{\text{sample}} / A_{1 \text{ mL}}) / (m_{\text{catalyst}} \times V_m) \quad (2)$$

式中:basicity 是指催化剂的碱量,μmol/g;A_{sample} 是指样品的 CO₂ 脱附峰面积;A_{1 mL} 是脉冲 1 mL CO₂ 的峰面积;V_m 是 CO₂ 的摩尔体积 (=0.023 5 mL/μmol);m_{catalyst} 代表催化剂质量,g。

1.2.5 程序升温还原 (TPR)

程序升温还原 (TPR) 实验在固定床反应器上进行。装填 20 mg 催化剂,以 30 mL/min 的气速引入 4.2% H₂/N₂ 混合气。利用温控控制反应器以 10℃/min 从 100℃ 升温至 800℃。耗氢量通过 SC-200 气相色谱的热导检测器 (TCD) 在线检测,色谱工作站 N2000 记录信号。

1.3 催化反应性能评价

CO₂ 加氢甲烷化反应用于催化剂的性能评价在常压连续流动固定床微反应器内进行。反应管为内径 6 mm、长 20 cm 的钢管,催化剂反应温度由反应管中间的热电偶测得,使用程序升温控制仪控制反应温度,原料气摩尔比 $n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2) = 4.1:1$,气体流量由质量流量计控制,催化剂用量为 200 mg,催化剂以 10℃/min 升至 500℃ 还原 1 h,反应压力为 0.1 MPa,空速范围为 4 920~12 300 mL/h/g cat,温度变化区间为 220~360℃。尾气组成由 GC-1690 气相色谱仪在线检测。反应装置如图 1 所示,采用 TDX-01 填充柱分离,TCD 热导池检测,数据由色谱工作站 N2000 记录。反应前催化剂经 H₂ 原位还原,H₂ 流量为 40 mL/min。反应后 CO₂、CO、H₂ 和 CH₄ 的体积分数通过 GC-1690 色谱在线检测,采用 TDX-01 填充柱分离,TCD 热导池检测。反应过程忽略积碳,根据反应前后碳平衡来计算反应原料气 CO₂ 和产物 CH₄ 的转化率:

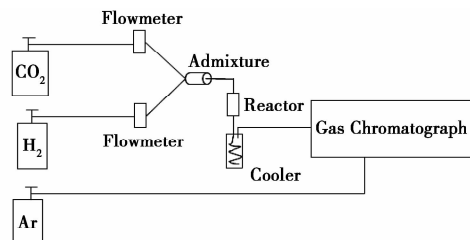


图 1 CO₂ 甲烷化反应装置图

CO₂ 转化率(%) =

$$\frac{[\rho(\text{CO}_{2,\text{in}}) - \rho(\text{CO}_{2,\text{out}})]}{\rho(\text{CO}_{2,\text{in}})} \quad (3)$$

式中:CO_{2,in}是指进气的 CO₂ 质量分数,CO_{2,out}是指出气的 CO₂ 质量分数。

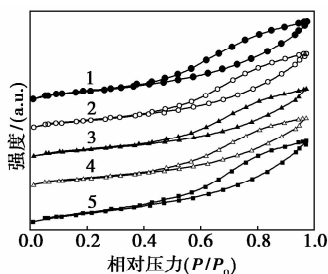
$$\text{CH}_4 \text{ 转化率}(\%) = \rho(\text{CH}_{4,\text{out}})/\rho(\text{CO}_{2,\text{in}}) \quad (4)$$

式中: $\rho(\text{CO}_{2,\text{in}})$ 是指进气的 CO₂ 的体积分数; $\rho(\text{CH}_{4,\text{out}})$ 是指出气的 CH₄ 的体积分数。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的结构表征

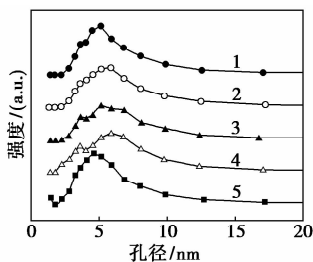
还原后催化剂氮气吸脱附曲线及孔径分布如图 2、图 3 所示。



1—Ni/Al₂O₃; 2—8Ni-2Co/Al₂O₃;

3—6Ni-4Co/Al₂O₃; 4—4Ni-6Co/Al₂O₃; 5—Co/Al₂O₃

图 2 还原后催化剂的吸附/脱附等温线



1—Ni/Al₂O₃; 2—8Ni-2Co/Al₂O₃;

3—6Ni-4Co/Al₂O₃; 4—4Ni-6Co/Al₂O₃; 5—Co/Al₂O₃

图 3 还原后催化剂的孔径分布曲线

根据 IUPAC 的分类,由图 2 和图 3 可知,所有还原后催化剂氮气吸脱附曲线是 III 型等温线,催化剂孔径分布在介孔范围,有利于 CO₂ 的扩散和吸附到催化剂孔道中;催化剂的吸脱附等温线相似,吸附脱附曲线类型没有改变,说明不同摩尔比的 Ni/Co 基本不影响催化剂的结构。催化剂和载体比表面积如表 1 所示。由表 1 可知,Al₂O₃ 载体的比表面积最大,说明 Ni 和 Co 的添加减小了催化剂的比表面积,添加 Ni 和 Co 进一步减小催化剂的比表面积,导致催化剂的晶粒在载体表面聚集,因而催化剂活性组分晶粒尺寸变大。

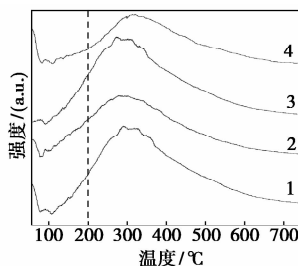
表 1 载体和部分还原催化剂的织构参数

催化剂	比表面积 ^① / (m ² ·g ⁻¹)	孔容 ^② / (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 ^③ / nm
Al ₂ O ₃	223.2	0.4248	7.614
Ni/Al ₂ O ₃	155.9	0.3427	8.973
8Ni-2Co/Al ₂ O ₃	146.9	0.3312	9.020
6Ni-4Co/Al ₂ O ₃	121.1	0.2995	9.892
4Ni-6Co/Al ₂ O ₃	138.5	0.3072	8.871
Co/Al ₂ O ₃	170.9	0.3643	8.528

注:①比表面积由 BET 方程计算得到;②孔容由相对压力 P/P₀ 小于 0.975 累积体积计算得到;③平均孔径由 N₂ 吸附分支 BJH 方法计算得到。

2.2 催化剂的表面的酸碱性和分析(CO₂-TPD)

不同摩尔比 Ni/Co 催化剂的 CO₂-TPD 谱图如图 4 所示。根据 CO₂ 脱附温度和脱附面积可得催化剂酸碱性强弱,催化剂的吸附分为物理吸附和化学吸附,200℃ 以下的脱附为物理吸附,200℃ 以上的脱附属于化学吸附(弱碱性吸附和强碱性吸附)。由图 4 可知,催化剂的吸附既有物理吸附又有化学吸附,既有弱碱性吸附还有强碱性吸附。加 Co 后催化剂的 CO₂ 吸附量减少,因为 Co 和 Ni 间的相互作用导致了催化剂结构变化。



1—Ni/Al₂O₃; 2—2Ni-8Co/Al₂O₃;

3—8Ni-2Co/Al₂O₃; 4—Co/Al₂O₃

图 4 不同摩尔比 Ni/Co 催化剂的 CO₂-TPD 谱图

2.3 催化剂的活性组分分散度(H₂-TPD)

催化剂 H₂-TPD 一般有多峰,脱附峰数量代表催化剂活性组分的种类。不同摩尔比 Ni/Co 催化剂的 H₂-TPD 谱图如图 5 所示。由图 5 可知,催化剂分别在低温和高温有 1 个明显的脱附峰,且在 50℃ 有 1 个比较弱的脱附峰,由于该峰的面积较小,说明 H₂ 的吸附较少,可以忽略不计。催化剂在低温 85℃ 和高温 300℃ 处有 1 个 H₂ 脱附峰,说明催化剂都有 2 个活性位,低温下的脱附峰是氢催化剂表面的弱金属作用力形成的(弱吸附),而高温下的 H₂ 脱附峰是 H₂ 和催化剂表面的活性组分的强作用

力形成的(强吸附),根据在线检测分析,该反应在 200℃左右才有甲烷产生,说明在低温下吸附的 H₂ 对该反应产生的甲烷没有贡献,只有在高温下脱附出来的 H₂ 才能进行反应产生甲烷。高斯积分算出催化剂脱附 H₂ 的面积基本上一致,说明 Co 的加入对催化剂表面金属分散度基本没影响,结合检测结果,进一步说明 Co 的加入改变催化剂的活性,原因是 CO₂ 以预活化的状态吸附,降低 CO₂ 甲烷化反应的温度。

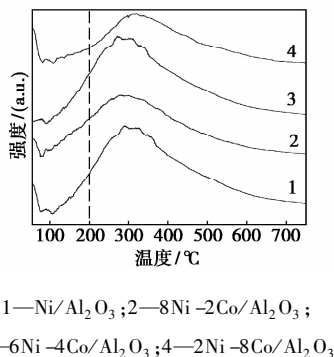
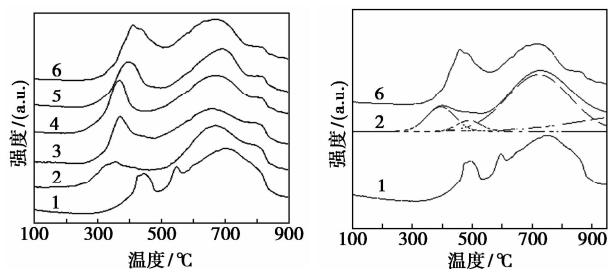


图5 不同摩尔比 Ni/Co 催化剂的 H₂-TPD 谱图

2.4 催化剂的程序升温的研究(H₂-TPR)

催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 6 所示。由图 6 可知,Co 和 Ni 的共同混合明显影响催化剂的还原温度。根据文献 [15], NiO 被分为 3 种类型:①α-NiO,该类型包括表面的 NiO 和体相 NiO;②β-NiO,该类型的 NiO 包括和载体有比较弱相互作用力的 NiO;③γ-NiO,该类型的 NiO 和载体具有强相互作用力的 NiO。结果表明,具有 Co 活性组分的催化剂在低温下的还原温度明显低于 Ni/Al₂O₃ 催化剂,说明 Co₃O₄ 比自由的 NiO 易于还原出来,由图 6(b)中的 8Ni-2Co/Al₂O₃ 的 TPR 分峰可知,TPR 图中有 4 个 H₂ 还原峰,说明催化剂中存在 4 种未还原物种:第 1 个还原峰是 Co₃O₄ 的耗氢峰^[16];第 2 个还原峰是和载体作用力比较弱的自由 NiO 耗氢峰,且该温度段消耗的氢气相对于其他段较少,说明自由 NiO 含量较低,NiO 在高温下能和 Al₂O₃ 进行反应生成 NiAl₂O₄ 尖晶石,且该尖晶石的还原温度高于催化剂作用力比较强的 γ-NiO 还原温度,而且 CoAl₂O₄ 在 800℃左右被还原出来;第 3 个耗氢峰主要是还原 γ-NiO 和 CoAl₂O₄,关于 NiAl₂O₄ 的还原温度报道^[3],在 820℃被还原;第 4 个耗氢峰主要是还原 NiAl₂O₄。根据 H₂-TPR 可知,Co₃O₄ 所消耗的 H₂ 面积明显多于 CoAl₂O₄ 所消耗的面积,所以催化剂中 Co 主要是以 Co₃O₄ 的形式存在。

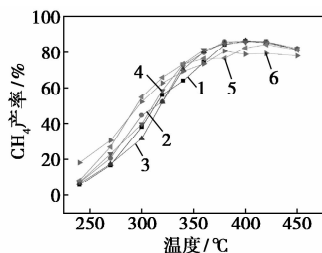


(a) 不同摩尔比 Ni/Co 催化剂的 H₂-TPR 图谱
(b) 不同摩尔比 Ni/Co 催化剂的 H₂-TPR 分峰图谱
1—Ni/Al₂O₃; 2—8Ni-2Co/Al₂O₃; 3—6Ni-4Co/Al₂O₃;
4—4Ni-6Co/Al₂O₃; 5—2Ni-8Co/Al₂O₃; 6—Co/Al₂O₃

图6 催化剂的 H₂-TPR 谱图

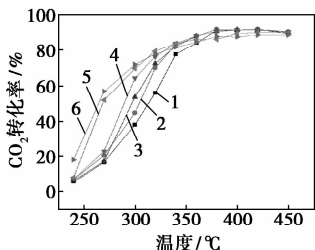
2.5 催化剂的性能

催化剂的性能测试结果分别如图 7 ~ 图 9 所示。由图 7 可知,Ni-Co 双金属催化剂的活性明显优于 Ni/Al₂O₃ 催化剂,但在低温下 Co/Al₂O₃ 催化剂的活性却略高于双金属催化剂,这是由于 Co 具有活化 CO₂ 的性质,在低温下加速 CO₂ 分解,从而提高反应速率,随着温度的升高,催化剂活化 CO₂ 的能力增强,双金属催化剂的活性增大。同时,Ni-Co 双金属催化剂的活性在 360℃时明显的高于单一



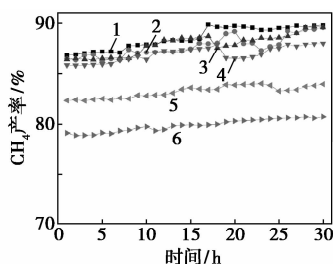
1—Ni/Al₂O₃; 2—8Ni-2Co/Al₂O₃; 3—6Ni-4Co/Al₂O₃;
4—4Ni-6Co/Al₂O₃; 5—2Ni-8Co/Al₂O₃; 6—Co/Al₂O₃
反应条件: GHSV = 5 000 mL/(min·g_{cat}), n(CO₂): n(H₂) = 4. 1: 1, p = 0. 1 MPa。

图7 催化剂的 CH₄ 产率



1—Ni/Al₂O₃; 2—8Ni-2Co/Al₂O₃; 3—6Ni-4Co/Al₂O₃;
4—4Ni-6Co/Al₂O₃; 5—2Ni-8Co/Al₂O₃; 6—Co/Al₂O₃
反应条件: GHSV = 5 000 mL/(min·g_{cat}), n(CO₂): n(H₂) = 4. 1: 1, p = 0. 1 MPa。

图8 催化剂的 CO₂ 转化率



1—Ni/Al₂O₃; 2—8Ni-2Co/Al₂O₃; 3—6Ni-4Co/Al₂O₃;

4—4Ni-6Co/Al₂O₃; 5—2Ni-8Co/Al₂O₃; 6—Co/Al₂O₃

反应条件: GHSV = 5 000 mL/(min · gcat), $n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) =$

4. 1 : 1, $p = 0.1$ MPa。

图 9 催化剂的在 400°C 时的稳定性测试

金属,且所有双金属催化剂此时的 CH₄ 产率都在 80% 以上。

由图 8 可知,在 240 ~ 360°C 范围,双金属催化剂的 CO₂ 转化率始终高于 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 CO₂ 转化率,在 240 ~ 320°C 范围,双金属催化剂的 CO₂ 转化率低于 Co/Al₂O₃ 催化剂的 CO₂ 转化率;但在 320°C 以上,双金属催化剂的 CO₂ 转化率开始接近 Co/Al₂O₃ 催化剂,且在 340°C 以上超过 Co/Al₂O₃ 催化剂,双金属催化剂的 CO₂ 转化率在 88% 左右,这说明助剂 Co 具有高温活化性。从图 8 中还可以得出,催化剂的活性随 Co 的质量分数的增加而增加。

由图 9 可知,所有催化剂在 400°C 下经过 30 h 的稳定性测试后活性未发现下降。Ni/Al₂O₃、8Ni-2Co/Al₂O₃、6Ni-4Co/Al₂O₃、4Ni-6Co/Al₂O₃ 的 CH₄ 产率维持在 86% 左右,2Ni-8Co/Al₂O₃、Co/Al₂O₃ 的产率分别保持在 82%、78% 左右,催化剂良好的稳定性归因于活性组分与载体的相互作用。活性物质中 Ni-Co 的 Ni 有很大一部分来源于催化剂晶格中 Ni 还原,这会导致载体与活性组分的相互作用,防止活性组分烧结及消除活性组分积碳;催化剂表面高分散的 Co 物种对防止 Ni/Ni 颗粒之间的聚集起着积极作用。

3 结语

(1) 根据 CO₂-TPD 结果,CO₂ 在催化剂表面的吸附量基本相同,但催化剂性能表现出明显的差异,由此可知,催化剂表面的酸碱性只是影响催化剂的一个方面,通过催化剂降低反应物质的活化能能更好加快反应。

(2) Ni-Co 合金催化剂在 300°C 以上活性高于单一金属催化剂,且在 360°C 时双金属催化剂的活性相当,CH₄ 产率在 80% 以上,CO₂ 转化率在 88% 左右。

参考文献

- [1] Wan Y, Zhao W, Tang Y, *et al.* Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148/149: 114 - 122.
- [2] Nie L, de Souza P M, Noronha F B, An W, *et al.* Selective conversion of *m*-cresol to toluene over bimetallic Ni-Fe catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 388/389: 47 - 55.
- [3] Xu J, Zhou W, Li Z, *et al.* Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34 (16): 6646 - 6654.
- [4] Zhang J, Wang H, Dalai A. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249 (2): 300 - 310.
- [5] 师少飞, 王玉琪, 马进成, 等. Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂制备及其甲烷部分氧化/CH₄-O₂ 重整耦合制合成气反应性能 [J]. *分子催化*, 2013, 27 (6): 539 - 547.
- [6] Chen L, Zhu Q, Wu R. Effect of Co-Ni ratio on the activity and stability of Co-Ni bimetallic aerogel catalyst for methane O₂-CO₂ reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011, 36 (3): 2128 - 2136.
- [7] Chen L, Choong C K S, Zhong Z, *et al.* Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (21): 16321 - 16332.
- [8] Yu Y, Jin G, Wang Y, *et al.* Synthesis of natural gas from CO methanation over SiC supported Ni-Co bimetallic catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 31: 5 - 10.
- [9] 陈培培, 刘进勋, 李薇雪. Co 基催化剂上 CO₂ 甲烷化作用机理的研究 [C]. 第十七届全国催化学术会议 (杭州), 杭州, 2014.
- [10] Li Y, Jiang H, Pang L, *et al.* Novel application of nanocrystalline nickel electrodeposit: Making good diamond tools easily, efficiently and economically [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201 (12): 5925 - 5930.
- [11] Wan Y, Zhao W, Tang Y, *et al.* Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148/149: 114 - 122.
- [12] You X, Wang X, Ma Y, *et al.* Ni-Co/Al₂O₃ bimetallic Catalysts for CH₄ Steam reforming: Elucidating the role of Co for improving coke resistance [J]. *Chem Cat Chem*, 2014, 6: 3377 - 3386.
- [13] Viinikainen T, Rönkkönen H, Bradshaw H, *et al.* Acidic and basic surface sites of zirconia-based biomass gasification gas clean-up catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 362 (1/2): 169 - 177.
- [14] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C, *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66 (8): 1739 - 1758.
- [15] Zeng Y, Ma H, Zhang H, *et al.* Impact of heating rate and solvent on Ni-based catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation [J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2014, 16 (4): 95 - 100.
- [16] Lou Y, Wang L, Zhao Z, *et al.* Low-temperature CO oxidation over Co₃O₄-based catalysts: Significant promoting effect of Bi₂O₃ on Co₃O₄ catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146: 43 - 49. ■