

镍基催化剂的制备及其应用于木糖加氢制备木糖醇*

陈佩丽, 张少鸿, 苏秋成[†]

(中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

摘要: 以镍为活性中心构成水滑石前体, 采用共沉淀法制备催化剂 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 、 $\text{Ni}_{4.65}\text{Cu}_1\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.74}$ 和 $\text{Ni}_{4.59}\text{Cu}_1\text{Mg}_{1.58}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.70}$, 在氢气气氛下, 催化木糖转化制备木糖醇, 采用高效液相色谱技术 (HPLC) 对催化产物进行分析。采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、比表面与孔径分析 (N_2 吸附-脱附)、程序升温化学吸附 (NH_3 -TPD, H_2 -TPR) 等技术对催化剂的性质进行表征和分析, 探讨了催化剂表面性质与催化反应活性之间存在的潜在关系。结果表明: Co 和 Mg 元素的引入, 增大了催化剂的比表面积和吸附量; 提高了耗氢量和降低了催化剂的还原温度; 提高了催化剂的活性, 木糖转化率分别由 90.5% 提高到 95% 和 95.7%。

关键词: 镍基催化剂; 选择还原; 木糖; 木糖醇

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.04.009

Preparation of Ni-Catalyst and Its Application in Hydrogenation of Xylose into Xylitol

CHEN Pei-li, ZHANG Shao-hong, SU Qiu-cheng

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Catalysts of $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$, $\text{Ni}_{4.65}\text{Cu}_1\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.74}$ and $\text{Ni}_{4.59}\text{Cu}_1\text{Mg}_{1.58}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.70}$ were prepared by a co-precipitation method with active sites of nickel as hydrotalcite precursor. The hydrogenation of xylose into xylitol by the catalysts was carried out under hydrogen atmosphere, and the products were determined by HPLC. The properties of the catalysts were characterized by XRD, N_2 adsorption-desorption, NH_3 -TPD, and H_2 -TPR. The potential relationship between the surface properties of the catalysts and their catalytic activity was investigated. With the doping of Co and Mg, the surface area, adsorption capacity, and hydrogen consumption of the catalysts increased, while the reduction temperature decreased. The catalytic activity of $\text{Ni}_{4.65}\text{Cu}_1\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.74}$ and $\text{Ni}_{4.59}\text{Cu}_1\text{Mg}_{1.58}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.70}$ was higher than $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$, the conversion rate of xylose increased from 90.5% to 95% and 95.7% respectively.

Key words: Ni-catalysts; hydrogenation; xylose; xylitol

0 引言

木糖醇是一种重要的功能性多元醇, 不需要胰岛素就可以参与机体代谢, 且可以促进胰岛素分泌, 可用于糖尿病的营养剂中。木糖醇还可以促进葡萄糖转化为肝糖原, 使肝脏中转氨酶降低, 可用于肝病的辅助营养剂中。木糖醇的甜度相当于蔗糖, 口感优, 且在空腔中不会被微生物发酵, 可防止龋齿发生, 可用于无糖食品中^[1]。木糖醇还具有良好的吸湿性, 可用于烟草的调香和保湿及化妆品的湿润等^[2-3]。更重要的是, 由于其具有功能性多元醇的结

构, 常常被作为一种重要的化学中间体和新能源化学品, 具有重要的工业价值^[4-5]。

木糖制备木糖醇主要有化学合成法和生物合成法^[6-7]。生物合成法虽然条件温和, 但是对实验条件要求苛刻, 周期长, 副产物多且难以分离, 影响产品的纯度^[8-9]。化学合成法虽然设备较多, 但是克服了生物合成法的缺点, 周期短, 提高了设备的利用率, 减少了水解液中的灰分和酸含量, 提高了水解液的质量, 提高了产品的质量^[6]。而且, 化学催化还原制备糖醇, 具有产物选择性高、易分离和催化剂可循环使用等优点。目前, 有关木糖醇报道的文

* 收稿日期: 2017-06-20

修订日期: 2017-07-24

基金项目: 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目 (yg2012053)

[†] 通信作者: 苏秋成, E-mail: suqc@ms.giec.ac.cn

献大部分是论述木糖醇的合成工艺和对雷尼镍 (Raney-Ni) 催化加氢的动力学研究^[10-12]。

Raney-Ni 是一种常用的金属催化剂^[13-15], 成本低, 易回收利用, 但是需要在高温熔化且需要碱液活化, 这一过程需要高能耗并会带来环境污染问题, 所以需要寻找一种能克服以上缺点的催化剂。

水滑石类化合物由于具有特殊的层状结构, 被广泛用于各种多功能的催化反应中^[16-20]。其种类教多, 可以通过改变组分中的金属阳离子种类和配比得到不同类型的层状水滑石化合物。且此类催化剂的制备条件温和, 设备要求低, 对环境无污染, 反应活性高。因此, 水滑石类催化剂能克服 Raney-Ni 的上述缺点。

本文采用镍活性中心构成的水滑石前体制备催化剂, 还分别引进了 Mg 和 Co 元素。采用 N₂ 吸附-脱附、程序升温还原 (TPR)、程序升温吸附脱附 (TPD) 和 X 射线衍射 (XRD) 等技术对催化剂的表面性质进行表征与分析, 并将该类催化用于木糖加氢催化转化制备木糖醇。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

运用共沉淀法制备镍基催化剂^[21], 称取一定量的 Cu(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 置于 150 mL 超纯水中, 配制阳离子浓度为 1 mol/L 的金属硝酸盐溶液; 并配置由一定量 NaOH 和 Na₂CO₃ 构成的溶液。再将上述两种溶液同时逐滴滴入 150 mL 超纯水中, 迅速搅拌, 将反应的 pH 值控制在 8.5 ~ 10 之间, 滴加完毕后在 60℃ 恒温搅拌 10 h, 将所得沉淀过滤, 反复用超纯水洗涤至中性, 抽滤, 然后置于 80℃ 烘干, 最后置于管式炉 500℃ 煅烧 3 h, 得到镍基催化剂 Ni_{4.63}Cu₁Al_{1.82}Fe_{0.79}, 简称为 A1。采用同样的方法, 分别添加 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Co(NO₃)₂·6H₂O, 制得 Ni_{4.65}Cu₁Co_{0.92}Al_{1.96}Fe_{0.74} 和 Ni_{4.59}Cu₁Mg_{1.58}Al_{1.96}Fe_{0.70}, 分别简称为 A2 和 A3。

1.2 催化剂表征

1.2.1 X 射线衍射 (XRD)

采用 X'Pert Pro MPD 型多晶粉末 X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科公司), 进行物相分析, 0.15406 nm 波

长的铜靶 K α_1 射线, 在 40 kV 和 40 mA 的工作条件下, 以 0.04°/min 扫描速率对样品进行 XRD 物相扫描, 将采集的衍射谱图进行分析, 利用 HighScore 软件与粉末衍射标准联合会 (JCPDS) 的粉末衍射卡片集 (PDF) 数据库进行比较分析, 确定样品的物相组成。

1.2.2 比表面积 (BET)、孔径分布和孔容分析

催化剂的比表面积、孔径分布和孔容测得采用美国康塔仪器公司生产的 Quantachrome Autosorb IQ₂ 全自动比表面与孔径分析仪进行测试。将样品在 300℃ 脱气 6 h, 在液氮的环境下, 测定样品的吸附-脱附等温线, 由 BET 方程计算样品的比表面积, 采用 BJH 方法计算孔径的分布曲线, 基于 Kelvin 方程计算样品的总孔容。

1.2.3 程序升温还原 (TPR)

催化剂的氢气还原峰采用美国康塔仪器公司生产的 ChemstarTPX 程序升温化学吸附仪进行测试。具体条件如下: TPR 的使用电流为 75 mV, 增益均为 5, TCD 电热丝温度为 100℃, 装填量为 40 mg。催化剂以 30 mL/min 的 He 气吹扫, 以 10℃/min 升至 200℃ 恒温 40 min, 后冷却至 50℃。然后切换至氢气气氛, 以 10℃/min 程序升温至 900℃。记录谱图的出峰情况得到 H₂ 还原的程序升温曲线, 根据出峰温度得出还原温度峰。

1.2.4 程序升温脱附 (TPD)

催化剂的酸度位点和酸量均采用美国康塔仪器公司生产的 ChemstarTPX 程序升温化学吸附仪进行测试。具体条件如下: TPR 的使用电流为 135 mV, 增益均为 5, TCD 电热丝温度为 100℃, 装填量为 100 mg。催化剂在 30 mL/min 的 Ar 气氛下吹扫, 以 10℃/min 升至 200℃ 恒温 30 min, 后冷却至 100℃。在 100℃ 吸附 NH₃ 1 h, NH₃ 的气体流速为 30 mL/min, 然后切换至 Ar 气氛吹扫至基线平稳。在 30 mL/min 的 Ar 气氛下进行程序升温脱附, 从 100℃ 以 10℃/min 程序升温至 800℃。记录谱图的脱附情况得到 NH₃ 吸附-脱附曲线, 根据脱附峰的温度得出样品的酸性中心强弱。

1.2.5 木糖催化加氢实验

称取一定量的木糖和制备好的加氢催化剂, 另量取一定量的去离子水加入到 100 mL Parr 5500 型

不锈钢高压反应釜中,采用氢气置换釜体内的空气三次后再充入一定压力的氢气,密闭反应器。电炉加热,开启搅拌,转速维持在 600 r/s 下反应。待反应达到规定的时间后,将转速调为零,关闭加热开关,取出反应釜,采用风扇降温以快速冷却至室温,打开放气阀,将釜体内气体排空,后开釜过滤、取样进行分析检测。检测条件:岛津液相色谱,SP0810 色谱柱,示差折光检测器,流动相为超纯水。

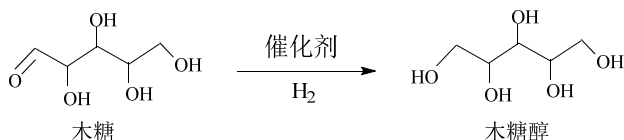


图 1 木糖转化为木糖醇的化学结构式

Fig. 1 Chemical structural of xylose and xylitol

2 结果分析

2.1 样品的物相分析

图 2 为催化剂的 XRD 图,样品 A1 ~ A3 在 2θ 为 $23.5^\circ \sim 75.3^\circ$ 出现较强的衍射峰。在 2θ 为 37.3° 和 63.1° 处出现 NiO 的特征峰 (PDF: 01-089-7130),说明 NiO 发生轻度聚集以微晶的形式存在。其中 43.79° 的 2θ 衍射峰与 Cu 单质的 (200) 晶面的衍射数据相符, $2\theta = 43.8^\circ$ 和 75.3° 表明了有 Cu-Ni 合金的形成,与 RAO 等^[22]和 WU 等^[23-24]关于 Cu-Ni 合金的 X-Ray 射线衍射峰的报道一致。

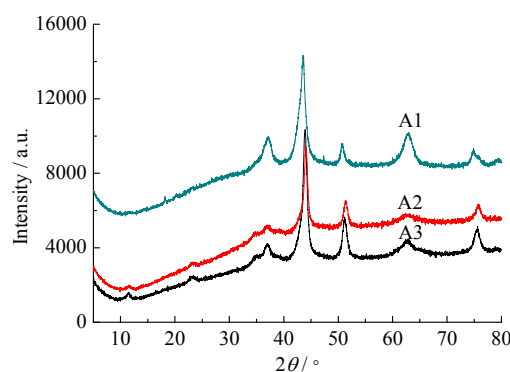


图 2 催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectra of the catalysts

2.2 样品的形貌分析

从图 3 可以看出,样品 A1 的孔为柱状孔和圆形孔,且大部分孔径为 100 nm 以下;随着金属 Co 的加入(样品 A2),柱状孔逐渐转化为圆形孔,且出现了部分的网状孔,孔数量增多,孔径越来越小;随着金属 Mg 的加入(样品 A3),柱状孔消失,圆形孔转化为网状孔,且孔越来越细,孔数量增多,孔径越来越小。这极有可能是 Co 和 Mg 颗粒填载了 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 的孔道,Co 和 Mg 颗粒与 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 内孔壁间形成了新的孔道; $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 原先的孔道,Co 和 Mg 颗粒与 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 内孔壁间形成了新的孔道以及没有填充的 Co 和 Mg 颗粒之间堆积形成孔道,这与孔结构分析互为论证。

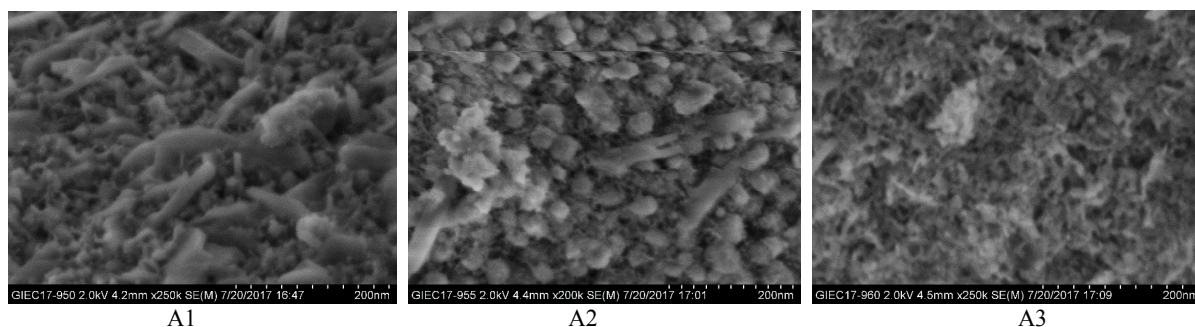


图 3 催化剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the catalysts

2.3 样品的孔结构分析

从图 4 可以看出,样品 A1 ~ A3 的氮吸附-脱附等温线首先发生了单层吸附和多层吸附行为,然后发生了孔凝聚行为,最后吸附量在接近 $P/P_0 = 1$ 时形成平台,吸附达到饱和,完成整体的吸附行为;脱附行为紧接在整体吸附行为后面,其行为

发生方向与吸附行为相反,首先从吸附饱和点开始脱附,待吸附量在接近 $P/P_0 = 1$ 时所形成平台脱附完成后,发生迟滞行为脱附,最后发生单层脱附和多层脱附。有上述的吸附-脱附行为可以看出,A1 ~ A3 的氮等温吸脱附曲线属于典型的 IV 型 (IUPAC)^[25-26]。

结合图4和表1可以看出,随着Co和Mg的加入,平均孔径由45.093 nm缩小成了几纳米,最可几孔径向低纳米段移动,这极有可能是Co和Mg颗粒填充了 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 的孔道,Co和Mg颗粒与 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 内孔壁间形成了新的孔道; $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 原先的孔道,Co和Mg颗粒与 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 内孔壁间形成了新的孔道以及没有填充的Co和Mg颗粒之间堆积形成孔道,所以表面积呈增大的趋势,吸附量呈现增多的趋势,这与SEM互为论证。

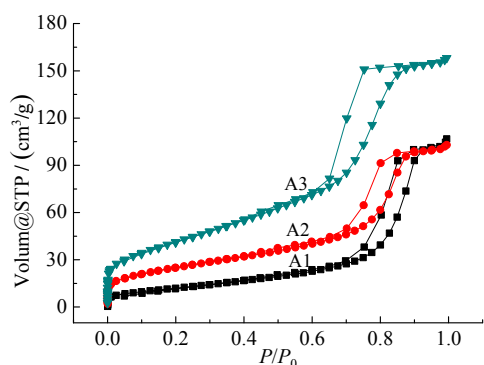


图4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线图

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of the catalysts

表1 催化剂的BET分析结果

Table 1 BET results of the catalysts

样品	BET 比表面积 /(m^2/g)	平均孔径 r /nm	总孔容 /(cm^3/g)	最可几孔径 /(nm, BJH)
A1	66.881	45.093	0.151	9.624
A2	97.372	5.669	0.138	7.811
A3	147.070	6.395	0.234	7.854

2.4 样品的酸性分析

图5为催化剂样品的 NH_3 -TPD谱图。该图出现了两个脱氨峰,即两类酸吸附中心:中等强度吸附中心(100~500 $^\circ\text{C}$)和强吸附中心(大于500 $^\circ\text{C}$)。从A1到A3,第一酸脱附峰面积明显增加,且向低温方向移动;第二酸脱附峰峰型明显变窄,500 $^\circ\text{C}$ 后的吸附中心逐渐减少和部分消失,峰面积明显增加。这两种酸脱附峰的迹象表明中等强度吸附中心数量逐渐增多而强吸附中心数量逐渐消失,均有利于催化反应的发生。因此,Co和Mg的加入,提高了 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 的催化活性。

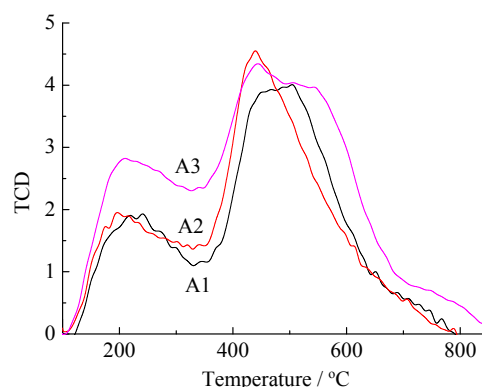


图5 催化剂的TPD图

Fig. 5 TPD spectra of the catalysts

2.5 样品的还原性分析

从图6可以看出,样品A1~A3在200 $^\circ\text{C}$ 之前有一个耗氢峰,200~800 $^\circ\text{C}$ 有四个耗氢峰,且随着Co和Mg的加入,催化剂的还原峰均向低温波段移动,耗氢量增多。结合ZHANG等^[27]和CARRERO等^[28]的研究及XRD的分析可知,162 $^\circ\text{C}$ 处A1是CuO还原为Cu单质的还原峰,281 $^\circ\text{C}$ 和427 $^\circ\text{C}$ 处的还原峰归于游离态的NiO,568 $^\circ\text{C}$ 和715 $^\circ\text{C}$ 处的还原峰归于分散态的NiO;随着Co的加入,催化剂A2的CuO到Cu的还原峰前移至154 $^\circ\text{C}$,游离态的NiO的还原峰前移至229 $^\circ\text{C}$ 和318 $^\circ\text{C}$,分散态的NiO的还原峰前移427 $^\circ\text{C}$ 和603 $^\circ\text{C}$;随着Mg的加入,催化剂A3的CuO到Cu的还原峰前移至77 $^\circ\text{C}$,游离态的NiO的还原峰前移至173 $^\circ\text{C}$ 和229 $^\circ\text{C}$,分散态的NiO的还原峰前移至467 $^\circ\text{C}$ 和617 $^\circ\text{C}$ 。因此,随着Co和Mg的加入,催化剂的还原峰均向低温波段移动,耗氢量增多,引起了催化剂的金属活性的增加。

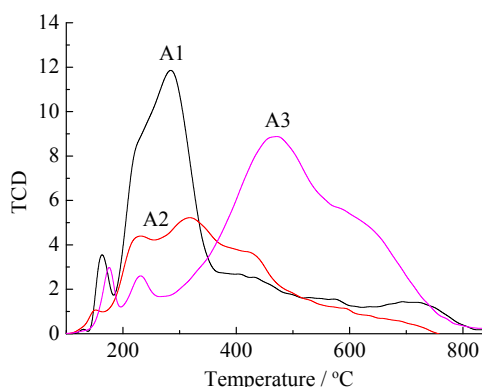


图6 催化剂的TPR图

Fig. 6 TPR spectra of the catalysts

2.6 不同加氢催化剂催化木糖转化

本文考察了催化剂催化木糖水解加氢实验的催化活性,具体反应条件统一为木糖浓度 2.5wt%,反应温度 130℃,初始氢气压力 3 MPa,催化剂用量 20% (相对于木糖质量),反应时间 2.5 h,搅拌速率 600 r/s。采用高效液相色谱技术分析其取样液,实验结果如表 2 所示。

表 2 催化剂催化木糖水解加氢

Table 2 Conversion of xylose over the catalysts

催化剂	木糖转化率/%	木糖醇	
		产率/%	选择性/%
A1	90.5	84.1	92.9
A2	95.0	91.6	96.4
A3	95.7	93.5	97.7

由实验结果可知,引入 Co 和 Mg 元素,木糖的转化率由 90.5%提高到 95%和 95.7%。这与 2.2 到 2.5 的表征结果一致。

3 结 论

本文通过共沉淀法制备的水滑石催化剂 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$,另添加 Co 和 Mg 助剂,制得 $\text{Ni}_{4.65}\text{Cu}_1\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.74}$ 和 $\text{Ni}_{4.59}\text{Cu}_1\text{Mg}_{1.58}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.70}$ 催化剂,采用 XRD、SEM、 N_2 吸附-脱附、 NH_3 -TPD、 H_2 -TPR 和 HPLC 等技术对催化剂的表面性质进行表征和分析,结论如下:

(1) Co 和 Mg 助剂的添加,增加了催化剂孔的数量;提高了水滑石的比表面积和吸附量;增加了中等强度吸附中心数量和缩小强吸附中心数量;提高了耗氢量和降低了催化剂的还原温度。这些表面性质均有利于提高催化剂的活性。

(2) 制备的水滑石催化剂 $\text{Ni}_{4.63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.79}$ 、 $\text{Ni}_{4.65}\text{Cu}_1\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.74}$ 和 $\text{Ni}_{4.59}\text{Cu}_1\text{Mg}_{1.58}\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.70}$,具有较高的催化活性,催化木糖的转化率分别达 90.5%、95%和 95.7%。测试结果与结论(1)相符。

本研究为后续高效、价廉的催化剂的设计与合成提供了一定的参考和理论依据。

参考文献:

[1] 徐俊,郑建仙,葛亚中.木糖醇的发酵法生产[J].中国食品添加剂,2003(5):44-49. DOI: 10.3969/j.issn.1006-2513.2003.05.012.

[2] 陈亚申.介绍一种烟草制品添加剂—木糖醇[J].烟草科技,1986(4):60-61. DOI: 10.16135/j.issn1002-0861.1986.04.024.

[3] 木糖醇硬脂酸酯通过鉴定[J].精细化工信息,1986(9):34.

[4] 尤新.生物质替代石化产品的发展动向(一)[J].产业市场,2008,16(5):9-11. DOI: 10.3969/j.issn.1008-1100.2008.05.002.

[5] 尤新.生物质替代石化产品的发展动向(二)[J].产业市场,2008,16(6):15-17.

[6] 成英,闫书磊,明立雪.木糖醇的生产工艺及应用研究进展[J].甘肃石油和化工,2008(3):18-21,43.

[7] ARAÚJO D, FREITAS F, SEVRIN C, et al. Co-production of chitin-glucan complex and xylitol by *Komagataella pastoris* using glucose and xylose mixtures as carbon source[J]. Carbohydrate polymers, 2017, 166: 24-30. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.02.088.

[8] CHUN B W, DAIR B, MACUCH P J, et al. The development of cement and concrete additive[J]. Applied biochemistry and biotechnology, 2006, 131(1/3): 645-658. DOI: 10.1385/ABAB:131:1:645.

[9] BUCHERT J, VIHKARI L, LINKO M, et al. Production of xylonic acid by *Pseudomonas fragi*[J]. Biotechnology letters, 1986, 8(8): 541-546. DOI: 10.1007/BF01028079.

[10] 江志东,吴平东.木糖 Raney-Ni 催化加氢本征反应动力学[J].化学工程,1998,26(6):23-26.

[11] 江志东,陈瑞芳,王金渠.木糖 Raney-Ni 催化加氢宏观动力学研究[J].化学反应工程与工艺,1997,13(3):244-250.

[12] FAN X G, LI M H, ZHANG J K, et al. Optimization of SO_2 -catalyzed hydrolysis of corncob for xylose and xylitol production[J]. Journal of chemical technology & biotechnology, 2014, 89(11): 1720-1726. DOI: 10.1002/jctb.4250.

[13] 徐三魁,王向宇,梁丽珍.葡萄糖加氢催化剂研究现状及发展趋势[J].日用化学工业,2007,37(1):42-45. DOI: 10.3969/j.issn.1001-1803.2007.01.012.

[14] AKIRA T, TADASHI K, TAKASHI S, et al. An improved asymmetrically-modified nickel catalyst prepared from ultrasonicated Raney nickel[J]. Bulletin of the chemical society of Japan, 1994, 67(9): 2473-2477. DOI: 10.1246/bcsj.67.2473.

[15] HOFFER B W, CREZEE E, MOOIJMAN P R M, et al. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose[J]. Catalysis today, 2003, 79-80: 35-41. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00040-3.

[16] CAVANI F, TRIFIRÒ F, VACCARI A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications[J]. Catalysis today, 1991, 11(2): 173-301. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.

[17] 郭军,孙铁,沈剑平,等.硅钨系列三元杂多阴离子柱撑水滑石的合成、表征及其酸碱催化性能[J].高等学校化学学报,1995,16(3):346-350.

[18] CHOUDARY B M, KANTAM M L, RAHMAN A, et al. Selective reduction of aldehydes to alcohols by calcined Ni-Al hydrotalcite[J]. Journal of molecular catalysis a: chemical, 2003, 206(1/2): 145-151. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00413-8.

- [19] VELU S, SWAMY C S. Alkylation of phenol with 1-propanol and 2-propanol over catalysts derived from hydrotalcite-like anionic clays[J]. *Catalysis letters*, 1996, 40(3/4): 265-272. DOI: 10.1007/BF00815294.
- [20] CRUZ I O, RIBEIRO N F P, ARANDA D A G, et al. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors[J]. *Catalysis communications*, 2008, 9(15): 2606-2611. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.07.031.
- [21] VELU S, RAMASWAMY V, RAMANI A, et al. New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers[J]. *Chemical communications*, 1997, 21: 2107-2108.
- [22] RAO G R, MISHRA B G, SAHU H R. Synthesis of CuO, Cu and CuNi alloy particles by solution combustion using carbonylhydrazide and *N*-tertiarybutoxy-carbonylpiperazine fuels[J]. *Materials letters*, 2004, 58(27/28): 3523-3527. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.05.082.
- [23] WU S P. Preparation of ultra fine nickel-copper bimetallic powder for BME-MLCC[J]. *Microelectronics journal*, 2007, 38(1): 41-46. DOI: 10.1016/j.mejo.2006.09.013.
- [24] WU S P, NI J, JIAO L, et al. Preparation of ultra-fine copper-nickel bimetallic powders with hydrothermal-reduction method[J]. *Materials chemistry and physics*, 2007, 105(1): 71-75. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.04.027.
- [25] YANG H Q, LIU Q, LI Z C, et al. Controllable synthesis of aluminosilica monoliths with hierarchical pore structure and their catalytic performance[J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2010, 127(3): 213-218. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.07.016.
- [26] LOWELL S, SHIELDS J E, THOMAS M A, et al. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density[M]. Netherlands: Springer, 2004. DOI: 10.1007/978-1-4020-2303-3.
- [27] ZHANG Y H, XING G X, SHENG S S, et al. Interaction of NiO with gamma- Al_2O_3 supporter of NiO/gamma- Al_2O_3 catalysts[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 1999, 15(8): 735-741. DOI: 10.3866/PKU.WHXB19990813.
- [28] CARRERO A, CALLES J A, VIZCAÍNO A J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation[J]. *Applied catalysis a: general*, 2007, 327(1): 82-94. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.04.030.

作者简介:

陈佩丽 (1984-) 女, 硕士, 工程师, 主要从事材料物性分析工作。

张少鸿 (1965-) , 男, 高级实验师, 主要从事 XPS、SEM、XRD 等大型仪器的技术开发和研究。

苏秋成 (1971-) , 男, 博士, 正高级工程师, 从事分析测试实验室的运行管理和仪器功能方法开发。