

吴健松,伍世亮,简艺. 优质 CuNiLDH 的制备及结构分析 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版),2022,46(1):93-98.

WU Jiansong, WU Shiliang, JIAN Yi. The preparation and structure analysis of excellent CuNiLDH [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science), 2022, 46(1):93-98.

文章编号:1000-5862(2022)01-0093-06

## 优质 CuNiLDH 的制备及结构分析

吴健松<sup>1,2</sup>, 伍世亮<sup>1</sup>, 简艺<sup>1</sup>

(1. 广东茂名幼儿师范专科学校理学院氢能系, 广东 茂名 525000; 2. 岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江 524048)

**摘要:**以  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为原材料,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  为缓冲溶液,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为沉淀剂, 采用水热法制备了优质的 CuNiLDH. 研究表明:当水热反应温度为 180 °C、反应时间为 120 h 时制得的 CuNiLDH 晶体最优. 用 X-射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、 $\text{N}_2$  比表面吸附、元素分析和热失重分析对制备的样品进行了表征. 计算得出 CuNiLDH 晶胞参数  $a = 0.304 \text{ nm}$ ,  $c = 2.402 \text{ nm}$ ,  $h = 0.324 \text{ nm}$ . 推导出 CuNiLDH 的化学式为  $\text{Cu}_{1.3}\text{Ni}_{2.2}\text{Al}(\text{OH})_8\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . 讨论了缓冲对在 CuNiLDH 晶体生长过程中的作用.

**关键词:**微孔材料;制氢催化剂;CuNiLDH;晶体生长

**中图分类号:**O 645 **文献标志码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2022.01.13

## 0 引言

氢能已成为全球公认最环保的能源,而在氢能的研究与应用领域中,制氢催化剂的研制是重中之重<sup>[1-3]</sup>. CuNiLDH 是类水滑石的一种,因其具有高效快速等的优良制氢催化性能而备受关注<sup>[4]</sup>. LDH 的英文全称为 Layered double hydroxides,即层状双金属氢氧化物,俗名“水滑石”. LDH 类催化剂的结晶度、晶体的有序性和多孔结构对催化剂的催化效率和催化速度有重要的影响<sup>[5]</sup>. 若 LDH 晶体内部结构越规整、比表面越大、微孔比率越高则其吸附底物越多、催化速度和效果将越好<sup>[6]</sup>. 而且,催化材料的孔可更有效地“俘获”底物,能更有效地防止因底物在转化过程中迁移而致使催化反应半途而废的现象发生,这在一定程度上也将抑制催化逆反应的发生. CuNiLDH 是一类很有应用前景的含铜、镍类催化

剂<sup>[4,7]</sup>. CuNiLDH 实际上是以  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  取代镁铝水滑石中的  $\text{Mg}^{2+}$  的一种“类水滑石”. 有关水滑石或类水滑石的合成、结构与功能、晶体生长方法与技术等的报道较多<sup>[8-14]</sup>,这里不做赘述.

用传统方法制备的 CuNiLDH 普遍存在如下问题:(i)容易生成大量的 CuO 单相物且 CuO 聚结严重,在整个产品中 CuO 单相物的质量分数较大,这是因为铜离子具有姜泰效应,不易进入晶格<sup>[15-18]</sup>;(ii)在产物 CuNiLDH 中经常有少部分无定形物(如  $\text{Al}(\text{OH})_3$ )与晶体共存,结晶度不高;(iii)产物为孔状结构,但却以中孔占大比例、微孔占小比例为主,比表面积不大. 这些问题均使 CuNiLDH 的催化效率与性能不高. 因此,本文采用在缓冲体系下慢速生长优质结构的 CuNiLDH. 氢能作为一种高效、清洁的新能源而高度备受全球关注. 然而,氢能的科学瓶颈问题就是制氢催化剂的问题,含铜、镍类的 CuNiLDH 是在制氢催化剂中最有前景的催化剂.

收稿日期:2021-07-28

基金项目:2021 年广东省科技创新战略专项资金(2021S0060),广东省教育厅 2021 年普通高校特色创新课题(2021KTSCX329)和广东省科技计划(2013B021100019)资助项目.

作者简介:吴健松(1976—),男,广东湛江人,副教授,博士,主要从事 LDH 晶体生长机制研究. E-mail:wujrs1976@aliyun.com

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

$\text{NaOH}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  等试剂均购自广州化学试剂厂,分析纯. 制备仪器为 KCF-10 水热反应釜(快开式,烟台牟平曙光精密仪器厂). 样品的表征仪器为 D/Max-3C X-射线衍射仪;透射电镜采用 JEM-2100F 透射电镜(日本电子);Ni、Cu、Al 元素的测定采用等离子体发射光谱仪(ULTIMA 型,法国 JY 公司);H 和 C 元素的测定采用 PE2400 Series II CHNS/O 元素分析仪(美国);热失重测试采用 TG-DTA320(seiko instruments), $\text{N}_2$  气氛,温度范围为  $50 \sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;比表面采用 ASAP 2010 比表面积/空隙分析仪(美国 Micromeritics 公司)测定.

### 1.2 CuNiLDH 样品的制备

(i) 配制  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  缓冲溶液,并调节其 pH 值为 10.3,在该缓冲溶液中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  物质的量浓度均为  $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;配制  $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液.

(ii) 配制  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶液和  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液,物质的量浓度均为  $0.6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;配制  $0.4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液. 将这 3 种溶液等体积混合后,在磁力快速搅拌下用  $2.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液将混合体系的 pH 值调为 6.8(此时体系已出现大量的絮凝物),继续将体系搅拌 2 h. 将体系 pH 值调为 6.8 的目的是防止与下一步加入的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Al}^{3+}$  发生双水解的现象出现(经研究,在该体系下将 pH 值调为 6.8 时  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  不会发生双水解,若将体系的 pH 值调为 7.0 或更高,则不利于后面的晶体生长).

(iii) 量取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  缓冲溶液,加入上述第(ii)步得到的体系中,加入的体积为第(ii)步得到体积的 1/2,继续搅拌,再加入  $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,加入的物质的量是  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  物质的量的 1.2 倍. 加入 1.2 倍  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的作用是提供足够的  $\text{OH}^-$ ,这里假设缓冲对中的  $\text{CO}_3^{2-}$  不参与反应,或者在参与反应后被加入的  $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作了填补. 为叙述方便, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  缓冲溶液的作用

用在介绍样品表征结果之后再单独讨论.

(iv) 取上述第(iii)步得到的浆料于水热反应釜内,使其装满度为 70%,设定一定的反应温度( $T$ )和反应时间( $t$ ),在反应结束后过滤洗涤沉淀物,并将沉淀物于  $75\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱内烘干 48 h 即得样品. 表 1 列出了 4 个样品的制备条件.

表 1 4 个样品的反应条件

样品编号	A	B	C	D
反应条件	$T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 48\text{ h}$	$T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 60\text{ h}$	$T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 60\text{ h}$	$T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 120\text{ h}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 X-射线衍射分析

图 1 给出了 4 个样品的 XRD 衍射结果,图 1 曲线末端标注的 a、b、c 和 d 分别表示样品 A、B、C 和 D 的衍射曲线.

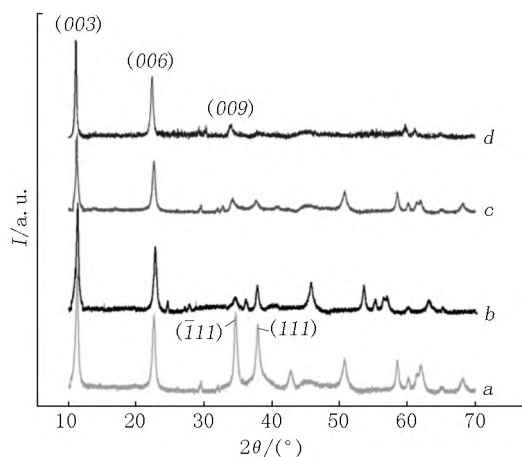


图 1 4 个样品的 XRD 衍射图

图 1 的曲线 a 表明:样品 A 在  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t = 48\text{ h}$  的制备条件下没有得到较纯的水滑石相,杂相峰较多. 经分析,在图 1 的曲线 a 中,在衍射角  $2\theta = 34.12^\circ$  和  $2\theta = 38.03^\circ$  处出现的  $(\bar{1}11)$  和  $(111)$  晶面衍射峰为氧化铜的特征衍射峰,这说明在此条件下有氧化铜生成. 从样品的颜色来看,黑色物质质量分数较大,这也证实有氧化铜存在. 在图 1 的曲线 a 中,在  $2\theta = 11.09^\circ$  和  $2\theta = 22.21^\circ$  处分别出现了水滑石特征衍射峰(003)和(006),且在  $2\theta = 33^\circ$  附近也有水滑石的特征峰(009),但该峰被氧化铜的  $(\bar{1}11)$  晶面衍射峰掩盖了. 图 1 的曲线 b 表明水滑石特征峰依然保留,但氧化铜的特征峰已大为减弱,且在

$2\theta = 33.62^\circ$  处出现水滑石特征峰(009),该峰不再被氧化铜的特征峰淹没.但是,样品 B 的杂相峰仍然存在(在  $2\theta > 45^\circ$  处仍然有杂相峰),这说明在  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t = 60\text{ h}$  的制备条件下仍不能得到较纯的水滑石相.样品 B 的反应时间比样品 A 的反应时间延长了 12 h,这说明在相同温度下延长反应时间可使产物纯度提高,减少氧化铜的生成.图 1 的衍射曲线  $c$  表明样品 C 的纯度比样品 B 更好, $2\theta$  在  $35^\circ \sim 55^\circ$  之间的杂相峰再进一步减弱,这表明产物纯度进一步提高.样品 C 的反应温度比样品 B 的反应温度降低了  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,这表明氧化铜在高温( $200\text{ }^\circ\text{C}$ )下易生成,在低温( $180\text{ }^\circ\text{C}$ )下反而不易形成.图 1 的曲线  $d$  表明样品有较纯的水滑石相,图中没有出现显著的杂相峰,仅出现水滑石的特征衍射峰(003)、(006)和(009),特征衍射峰尖锐显著,经与标准衍射比较,发现样品 D(因为样品 D 为最优样品,所以下文的样品分析均指样品 D)为类水滑石.参照文献[19]将衍射峰指标化并计算各晶胞参数( $a = 2d(110)$ , $c = d(003) + 2d(006) + 3d(009)$ 等).用层间距减去层厚(约  $0.477\text{ nm}$ )即可得到层间通道高度  $h$  值,计算结果如下:晶胞参数  $a = 0.304\text{ nm}$ , $c = 2.402\text{ nm}$ , $h = 0.324\text{ nm}$ ,计算结果表明 CuNiLDH 与天然水滑石的晶胞参数很接近[19],这表明当用  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  代替  $\text{Mg}^{2+}$  离子时,水滑石的晶胞参数基本保持不变.原因是  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子半径

很接近( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子半径分别是  $0.077\text{ nm}$ 、 $0.069\text{ nm}$  和  $0.072\text{ nm}$ ),晶胞参数  $a$  值是由 2 价金属离子决定的, $c$  值由层间阴离子决定.水滑石有相对稳定的结构,在 2 价金属离子置换后水滑石晶胞结构没有改变.

2.2 热失重分析和元素分析

样品的热失重分析结果如图 2 所示.由图 2 可知:样品有 3 个显著质量损失台阶,第 1 个台阶质量损失  $14.22\%$ ,对应的是化合物脱去结晶水;第 2 个台阶质量损失  $14.21\%$ ,对应的是脱羟基;第 3 个台阶质量损失  $8.66\%$ ,对应的是脱二氧化碳.样品元素分析结果如表 2 所示.表 2 列出了各元素在化学式中的比例.结合热失重分析和元素分析得知,样品 D 的化学式为  $\text{Cu}_{1.3}\text{Ni}_{2.2}\text{Al}(\text{OH})_8\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

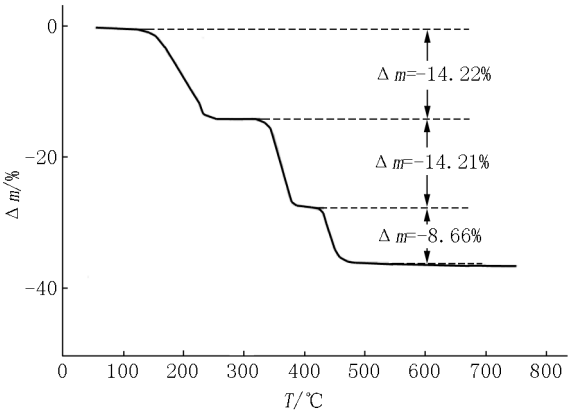


图 2 样品的热失重图

表 2 样品元素分析结果

元素	Cu	Ni	Al	C	H	Cu/Ni/Al/C/H
含量/%	16.31	25.47	5.34	2.35	3.16	0.26/0.44/0.20/0.20/3.16

样品 D 在脱水、脱二氧化碳之后得到的产物  $\text{Cu}_{1.3}\text{Ni}_{2.2}\text{AlO}_5$  也是一种具有催化、吸附等多功能的材料[4-7].

化学式的推导过程如下:LDH 的通式为  $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2(\text{A}_{x/n}^{n-}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (其中  $\text{M}^{2+}$  为 2 价金属离子, $\text{M}^{3+}$  为 3 价金属离子,A 为层间阴离子, $m$  为层间结合水数目).从表 3 的元素分析结果可发现 Al 与 C 的摩尔比为  $0.20:0.20$  (即  $1:1$ ),可认为在 LDH 化学式中只有 1 个  $\text{CO}_3^{2-}$  和 1 个 Al,因为在一般合成的 LDH 中含 2 个 Al 的现象很少见(即使含 2 个 Al,按比例也将含 2 个  $\text{CO}_3^{2-}$ ,但约简后也只有 1 个 Al);在热分析曲线第 3 个台阶中发现,在 1 个  $\text{CO}_3^{2-}$  经过煅烧失去 1 个  $\text{CO}_2$  后使化学式总质量减少  $8.66\%$ ,即可推知 LDH 化学式分子量为  $44/0.0866 =$

$508.083$ ;从热失重的第 1 个台阶(失去结晶水)可知,结晶水的分子量为  $508.083 \times 14.22\% = 72.25$ ,则可推知结晶水分子数为  $m = 72.25/18 = 4$  (已忽略误差,下同);热失重曲线的第 2 个台阶是羟基( $\text{OH}^-$ )脱水,2 个羟基脱去 1 个  $\text{H}_2\text{O}$ ,可推知羟基个数为  $2 \times 508.083 \times 14.21\%/18 = 8$ ;再根据元素分析结果 Cu 与 Al 的摩尔比为  $0.26/0.20 = 1.3$ ,Ni 与 Al 的摩尔比为  $0.44/0.20 = 2.2$ .因此得到样品的化学式为  $\text{Cu}_{1.3}\text{Ni}_{2.2}\text{Al}(\text{OH})_8\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .经验证,推导结果正确.

2.3 透射电镜分析

图 3 为样品的 TEM 图,其中图 3(a)为低倍数图,图 3(b)为高分辨图,图 3(c)为电子衍射图.从图 3(a)可知样品呈六方状,分散性好.图 3(b)和



图 3(c) 分别是在图 3(a) 中圆圈圈出的粒子的高分辨透射电镜图和电子衍射图. 从图 3(b) 可见, 样品具有优良的晶格条纹, 这说明分子具有规整的晶列和晶面结构, 缺陷较少(若有较多的缺陷, 则在图 3(b) 中应出现较大面积的暗区, 但从图 3(b) 来看, 暗区仅有小面积分布于圆圈圈出的左上角). 图 3(c) 的电子衍射表明样品具有较高的结晶度和优良的晶胞结构.

## 2.4 比表面分析

样品的比表面分析结果如图 4 所示. 图 4 显示

样品具有微孔和中孔结构. 样品的吸附等温线在低压范围( $0.05 < p/p_0 < 0.30$ ) 内吸附量存在急剧增大现象, 在高压范围( $0.7 < p/p_0 < 1.0$ ) 也有剧增并且在高压区上解吸曲线滞后, 这些吸附-解吸曲线特征说明样品具有微孔(占大部分)和中孔结构(占小部分). 用 BET 方程和 BJH 公式计算可得样品比表面积为  $119.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 孔径大小分布如下( $R$  表示孔径):  $0 \text{ nm} < R < 2 \text{ nm}$  占 83.81%,  $2 \text{ nm} < R < 50 \text{ nm}$  占 16.19%. 这些数据表明样品具有较大的比表面积和较均匀的孔径分布, 而这些结构特征是优质催化剂所必须具有的.

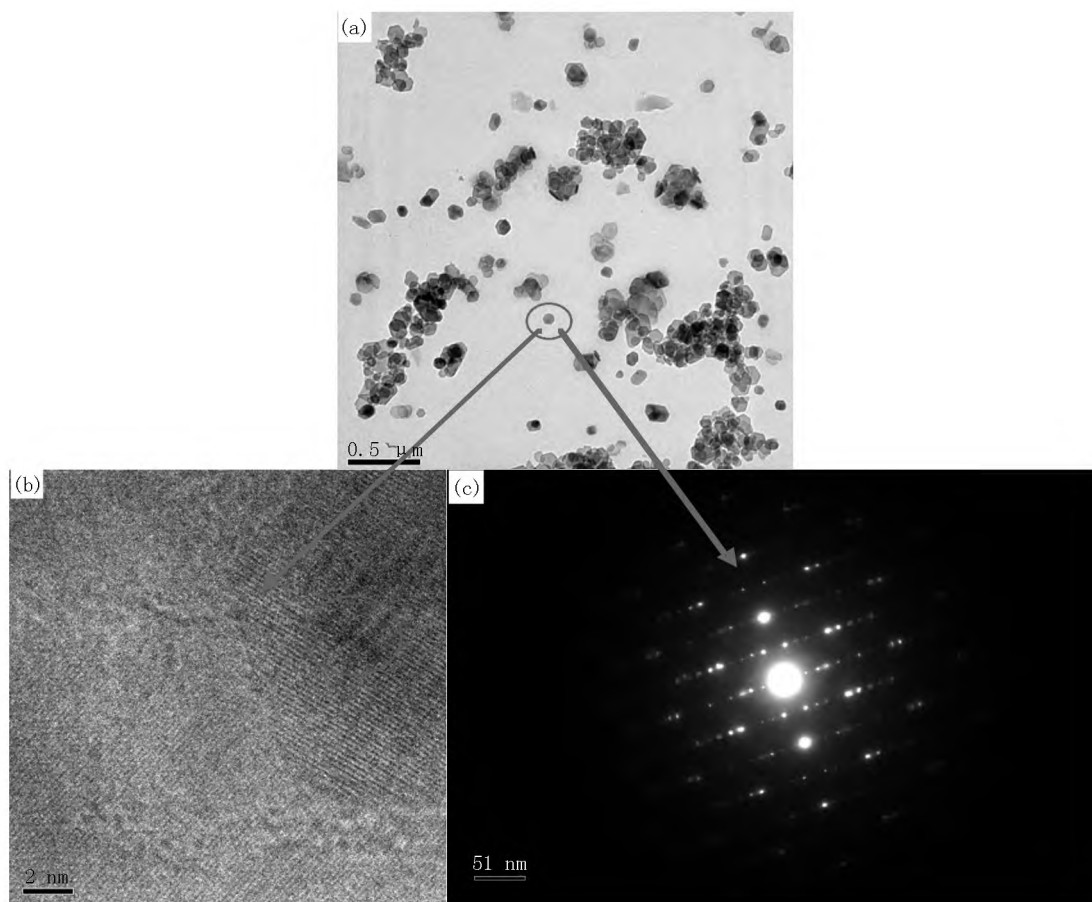


图 3 样品的 TEM 图

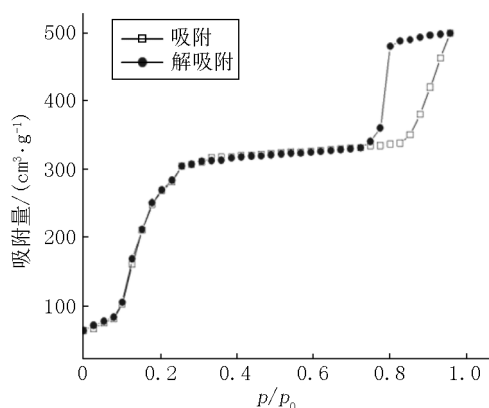


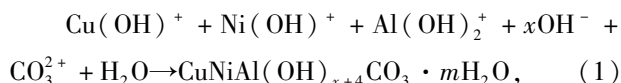
图 4 样品的吸附等温线

## 2.5 缓冲溶液在 CuNiLDH 晶体生长中的作用

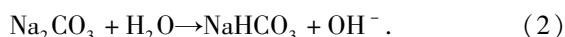
上述表征结果表明: 在缓冲体系下可生长质优的 CuNiLDH 晶体. 下面讨论缓冲体系对 CuNiLDH 晶体生长的作用.

在用碱液调节体系 pH 值为 6.8 时, 所有金属离子都已水解,  $\text{Cu}^{2+}$  至少水解为  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  至少水解为  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  至少水解为  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ . 即使有部分水解为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 但也不可能全部水解为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和

$\text{Al}(\text{OH})_3$ , 毕竟体系的 pH 值没有调整至 7.0. 因此在体系进入水热反应时, 体系中的组分还必须结合一定量的  $\text{OH}^-$  以生成目标产物. 在有缓冲对存在时, 使用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作沉淀剂能较好地控制碱( $\text{OH}^-$ ) 的物质的量浓度. 在前述的样品 D 的实验方案中, 在水热反应阶段时, 体系必有如下反应:



在式(1)中的  $\text{OH}^-$  主要由  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  提供:



因在体系中有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  缓冲对,  $\text{NaHCO}_3$  对式(2)有同离子效应, 因此式(2)的产物  $\text{OH}^-$  是一个缓慢的释放过程, 即在式(1)中的  $\text{OH}^-$  是一个“慢速供给”的过程,  $\text{OH}^-$  的慢供给有利于晶体生长<sup>[17]</sup>, 也符合质优的 LDH 晶体生长的规律. 当式(1)反应向右进行时,  $\text{OH}^-$  被缓慢消耗, 这时式(2)也向右移动以补偿在式(1)中的  $\text{OH}^-$ , 这就使得质优 CuNiLDH 循序渐进地生长. 若  $\text{OH}^-$  的物质的量浓度是瞬时供给的, 则会使式(1)中左边反应物  $\text{CuNiAl}_2(\text{OH})_{x+4}\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  变为形成絮凝状的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  而无法得到质优的 CuNiLDH. 图 5 是在不加缓冲液的情况下制备得到的样品的 XRD 衍射图(其他条件与样品 D 相同, 为弥补由于没加缓冲对而缺失的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 图 5 是本文采取加入与缓冲对相等物质的量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 若不加则效果更差). 从图 5 可以看出: 样品得不到较纯的水滑石相, 杂相峰衍射比较严重, 对峰的鉴别与标定较困难. 在水热反应后, 烘干得到的样品从外观上看也较差(如有一定量的结块现象、分散性差、有黑色物质共存等). 因此, 缓冲溶液在晶体生长中起了较重要的作用.

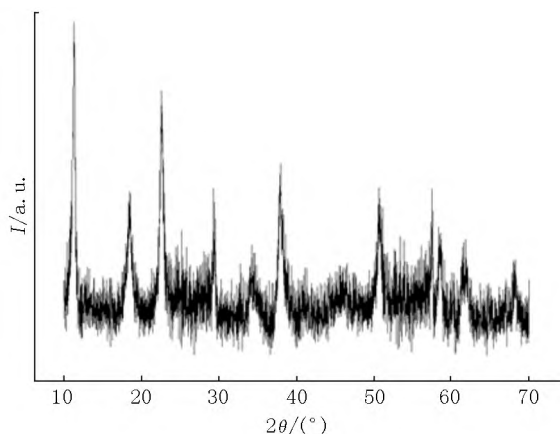


图5 在不加缓冲液情况下样品的 XRD 衍射图

### 3 结论

在缓冲介质下, 可制备得到质优的 CuNiLDH, 其结晶度较好、无显著数量的氧化铜共存、纯度较高、晶格排列有序规整、比表面积大、具有优良的微孔结构、孔径分布均匀. CuNiLDH 最优的制备条件是: 加入缓冲液的体积是原体系的 1/2, 水热反应的反应温度为 180 °C, 反应时间为 120 h.

### 4 参考文献

- [1] 孙海杰, 王琪, 陈志浩, 等. 原位还原第四周期过渡金属盐催化氨硼烷水解产氢研究 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2021, 45(3): 226-232.
- [2] 张洪格, 朱佳, 章永凡. Zn 掺杂  $\text{MoS}_2$  的构型、电子结构及电催化析氢性能的理论研究 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2020, 44(4): 417-423.
- [3] 聂文丹, 杨齐凤, 卢章辉. 介孔硅负载超细 Pd 纳米粒子催化甲酸分解脱氢 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2019, 43(4): 416-424.
- [4] WANG Wei, XU Zhenxin, GUO Zhanglong, et al. Layered double hydroxide and related catalysts for hydrogen production and a biorefinery [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(2): 139-147.
- [5] PRIYA S S, AKHIL V N, SHYAM S R, et al. Oxidative coupling of carboxylic acids or benzaldehydes with DMF using hydrotalcite-derived oxide catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 240: 348-357.
- [6] 杜逸云, 刘雅楠, 冯俊婷, 等. 基于二维结构效应的高分散负载金属催化剂 [J]. 中国科学: 化学, 2017, 47(11): 1237-1250.
- [7] 梁晓, 杜逸云, 贺宇飞, 等. 高分散 CuMnMgAl-LDH 催化剂的可控制备及其在苯乙烯环氧化反应中的催化性能研究 [J]. 中国科学: 化学, 2017, 47(4): 474-478.
- [8] NAVAJAS A, CAMPO I, MORAL A, et al. Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel [J]. Fuel, 2018, 211: 173-181.
- [9] KAI COENEN, GALLUCCI F, HENSEN E, et al. Kinetic model for adsorption and desorption of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  on hydrotalcite-based adsorbents [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 520-531.
- [10] 高野, 张胜, 谷晓昱, 等. 磷钼酸基离子液体和水滑石对膨胀阻燃热塑性聚氨酯弹性体复合材料性能的影响 [J]. 化学学报, 2021, 79(3): 238-256.

- [11] 丁中振,李天,李长明,等.水滑石基催化剂催化合成碳纳米材料的研究进展[J].高等学校化学学报,2021,42(6):1622-1647.
- [12] 王泽林,许艳旗,谭玲,等.超薄/超小水滑石的新进展[J].科学通报,2020,65(7):547-564.
- [13] 邵适衡,韩爱娟,李亚平,等.水滑石作为芬顿反应催化剂的研究进展[J].中国科学:化学,2021,51(5):509-520.
- [14] 马平川,马莉莉,杨正慧,等.二维水滑石纳米片对氧化铝/聚酰亚胺复合薄膜耐电晕性能的影响[J].应用化学,2020,37(6):666-672.
- [15] 吴健松,彭春燕,杨铁凤,等.棒状 HTlc-Cl<sub>2</sub>-CO<sub>3</sub> 晶体的低温水热法制备及其结构分析[J].华中师范大学学报(自然科学版),2019,53(3):373-378.
- [16] 吴健松,黎展池,陈丽微.液相体系晶须生长两个必要条件之实例[J].人工晶体学报,2020,49(3):473-479.
- [17] 吴健松,赵思娜,黄建惠.液相体系晶须生长机理:拓展的 ACP 机制[J].人工晶体学报,2020,49(2):363-368.
- [18] WU Jiansong, Yang Yifeng. Synthesis and structural analysis of LDH-SO<sub>4</sub>-CO<sub>3</sub> whisker [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2019, 34(5): 1085-1088.
- [19] 吴健松,肖应凯,汪剑宇,等.水滑石晶体生长机理[J].中国科学:技术科学,2012,42(4):486-492.

## The Preparation and Structure Analysis of Excellent CuNiLDH

WU Jiansong<sup>1,2</sup>, WU Shiliang<sup>1</sup>, JIAN Yi<sup>1</sup>

(1. Department of Hydrogen Energy, College of Science, Maoming Preschool Teachers College, Maoming Guangdong 525000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong 524048, China)

**Abstract:** High quality CuNiLDH is prepared by hydrothermal method using Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O as raw materials, mixture of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub> as buffer solution and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as precipitant. Through test, the results show that the optimal reaction temperature is 180 °C and the reaction time is 120 h. The samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), N<sub>2</sub> specific surface adsorption, elemental analysis and thermogravimetric analysis. The cell parameters of CuNiLDH are calculated and  $a = 0.304$  nm,  $c = 2.402$  nm,  $h = 0.324$  nm are given. The formula of CuNiLDH is Cu<sub>1.3</sub>Ni<sub>2.2</sub>Al(OH)<sub>8</sub>CO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O. The effect of buffer pair on the growth of CuNiLDH crystal is also discussed.

**Key words:** microporous materials; hydrogen production catalyst; CuNiLDH; crystal growth

(责任编辑:刘显亮)