

文章编号 0427-7104(2002)04-0424-05

负载型 Ni-B 非晶态合金的制备及其催化加氢活性研究

刘 波, 陈雪莹, 庄继华, 乔明华, 曹 勇, 朱源龙, 贺鹤勇, 范康年

(复旦大学 化学系, 分子催化和创新材料实验室, 上海 200433)

摘 要: 通过化学还原沉积法将超细 Ni-B 非晶态合金负载于介孔分子筛(MCM-41, HMS)上, 以丙烯腈加氢生成丙腈为目标反应, 考察了上述催化剂的催化活性和热稳定性, 并与 Ni-B/SiO₂ 和非负载型 Ni-B 非晶态合金做了比较。研究发现, 上述 4 种催化剂的催化活性依次为: Ni-B/MCM-41 > Ni-B/HMS > Ni-B/SiO₂ > Ni-B。结合比表面测试(BET), 电感耦合等离子光谱(ICP), X 射线衍射(XRD), 差示扫描量热法(DSC), 选区电子衍射(SAED)以及氢吸附等表征手段, 发现高比表面和具有规整结构是 Ni-B/MCM-41 具有较高活性的原因。

关键词: HMS; MCM-41; 超细 Ni-B 非晶态合金; 催化加氢

中图分类号: O 642.12

文献标识码: A

1992 年美国 Mobil 公司合成出具有规整孔道结构的 MS41 系列介孔分子筛^[1,2]。从此以后, 有关介孔分子筛的研究引起了人们的高度重视。介孔分子筛具有高比表面($>800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、均一的介孔孔道(2~10 nm), 并且孔径具有可调性, 预示其可以作为一种优良的催化剂载体。

由化学还原法制得的 Ni-B 非晶态合金由于其无定型非晶结构导致表面原子配位高度不饱和, 使其在催化加氢过程中具有优于骨架镍的催化活性和选择性^[3,4]。但是由于其粒径较小、表面能较高, 颗粒之间容易发生团聚; 另外, 非晶态合金催化剂处于亚稳态, 在较高温度以及反应过程中会发生晶化, 从而使其催化活性有所下降, 因此限制了它在工业中的应用。将非晶态 Ni-B 合金负载化不仅可以提高催化剂的热稳定性, 同时还有利于活性位的分散, 增加其活性比表面, 从而提高催化活性, 是一种很有前途的非晶态合金实用化方法^[5-7]。SiO₂、Al₂O₃、活性炭等作为 Ni-B 非晶态合金的载体的研究已有较多报道, 但以介孔分子筛作为载体还不多见^[8]。这是因为全硅介孔分子筛在碱性溶液中不稳定, 介孔结构易于坍塌, 而在制备 Ni-B 催化剂时所用的还原剂 KBH₄ 水溶液具有较强的碱性。本文则改用化学还原沉积法将超细 Ni-B 合金沉积于介孔分子筛(MCM-14, HMS)上, 既避免了介孔分子筛的破坏, 又有效地提高了活性位的分散和单位活性位的催化活性(TOF)。

1 实 验

1.1 催化剂的制备

文中所使用试剂均为分析纯。普通二氧化硅购自青岛海洋化工厂, MCM-41 的制备方法参见文献[9], HMS 的制备方法参见文献[10]。

分别将 0.5 g 载体悬浮于 20 mL NiCl₂ 溶液(0.42 mol·L⁻¹)中, 在冰水浴中边搅拌边滴加 KBH₄ 溶液(2 mol·L⁻¹, 内含 NaOH(0.1 mol·L⁻¹))溶液, pH 值由 pH 计监测。当溶液 pH 值从 4 突跃至 7 时, 停止滴加 KBH₄ 溶液。此时将所得黑色固体用蒸馏水洗涤 6 次, 然后用无水乙醇洗涤 3 次以除去残余的水。

* 收稿日期: 2001-12-31

基金项目: 973 国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000048009), 国家自然科学基金资助项目(20073008)

作者简介: 刘 波(1977—), 男, 硕士研究生, 通讯联系人范康年教授、博士生导师。

保存并备用。

1.2 催化剂的表征

采用 Jarrell-Ash Atom Scan 2000 型电感耦合等离子光谱 (ICP) 分析催化剂的组成, 催化剂总比表面积和孔径分布在 Micromeritics TriStar 3000 型物理吸附仪上测量得到, XRD 测试在 BRUKER AXS D8 Advance 型 X-射线衍射仪上进行, 样品的非晶结构由选区电子衍射 (SAED) 方法鉴定, 在 JEOL 2011 型透射电镜 (TEM) 上测得, 采用 SETARAM DSC 141 仪器分析样品的热稳定性, 高纯氮为载气, 升温速率为 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 催化活性测试

催化剂活性测试选用丙烯腈加氢生成丙腈为目标反应, 加氢反应在 200 mL 高压釜中进行。往高压釜中依次加入 25 mL 无水乙醇, 5 mL 丙烯腈, 0.5 g 催化剂, 然后将反应釜密封。通氢气 4 次以置换除去釜中的空气, 最后通氢气至反应釜压力为 1.0 MPa, 水浴加热, 反应液温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速度为 $1\ 000 \text{ r}/\text{min}$ 。开启搅拌器, 加氢反应开始, 催化剂的活性可以通过观察反应过程中压力随时间的变化而确定, 并通过理想气体状态方程转化为吸氢量的变化, 反应产物由气相色谱仪测定, 采用面积归一化方法进行定量。

2 结果与讨论

2.1 非晶态合金的结构分析

图 1 为 2 种介孔分子筛载体负载 Ni-B 非晶态合金前后的 XRD 谱图。从图中可以看到 HMS 和 MCM-41 的图谱上都有 1 个很强的 (100) 主衍射峰, 说明了 2 种载体的孔道都具有中孔的性质。而 MCM-41 的图谱上除了 1 个很强的 (100) 主衍射峰外, 在 $3^\circ\sim 8^\circ$ 范围内的 3 个小峰清晰可辨, 说明载体的有序度较高。

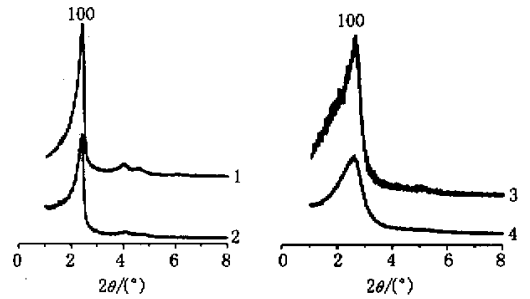


图 1 介孔分子筛(载体)负载 Ni-B 合金前后的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the mesoporous molecular sieves before and after loading of Ni-B alloy
1. MCM-41 ; 2. Ni-B/MCM-41 ; 3. HMS ; 4. Ni-B/HMS

表 1 不同样品的部分表征结果

Tab.1 Some characterizations of different samples

样品	组成分子式	$\alpha(\text{Ni})/\%$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
Ni-B	$\text{Ni}_{77.8}\text{B}_{22.2}$	-	34.6	0.102
MCM-41	-	-	826.4	0.869
Ni-B/MCM-41	$\text{Ni}_{77.7}\text{B}_{22.3}$	21.82	588.2	0.695
HMS	-	-	933.4	0.773
Ni-B/HMS	$\text{Ni}_{78.1}\text{B}_{21.9}$	20.68	630.6	0.588
SiO_2	-	-	404.7	1.011
Ni-B/ SiO_2	$\text{Ni}_{78.4}\text{B}_{21.6}$	21.30	251.1	0.683

表 1 列出了各样品的组成、比表面以及孔容。由表 1 可以看出, 介孔分子筛具有比普通二氧化硅更大的比表面, 但孔容不及普通二氧化硅。每个催化剂的 Ni-B 合金组成接近, 说明制备过程中生成 Ni-B 的反应机理是一致的。所有载体负载了 Ni-B 非晶态合金后, 孔容和比表面都有所下降, 这可能是由于非晶态合金堵塞了部分孔道而致。介孔分子筛负载 Ni-B 合金前后的孔径分布见图 2。具体见第 426 页。

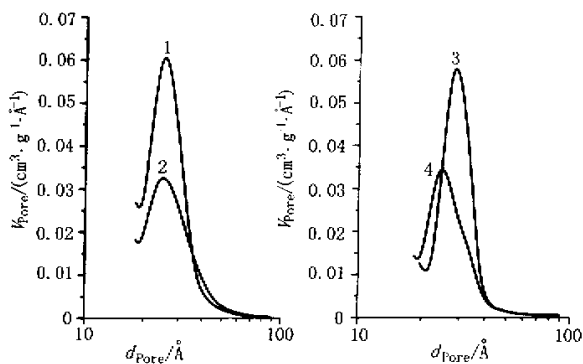


图 2 介孔分子筛负载 Ni-B 合金前后的孔径分布图

Fig. 2 Pore size distribution of the mesoporous molecular sieves before and after loading of Ni-B alloy

1. MCM-41 ; 2. Ni-B/MCM-41 ; 3. HMS ; 4. Ni-B/HMS

从图 2 中可以发现 ,MCM-41 和 HMS 负载了 Ni-B 非晶态合金后 ,孔径都明显下降 ,而且最可几孔径也变小 ,这些结果表明 Ni-B 合金已经部分进入孔道 ,但所有催化剂仍保持了载体本身具有的介孔结构 ,关于这点也为图 1 所示的 XRD 结果进一步证实 ,载体在负载了合金后虽然衍射峰强度有所减弱 ,但介孔分子筛的特征衍射峰仍然存在 .不难看出 ,载体 MCM-41 的最可几孔径下降较 HMS 明显 ,这是由于 MCM-41 具有比 HMS 规整的结构 ,Ni-B 合金进入载体介孔内部要容易 ,因此 ,孔径下降也比较明显 .值得说明的是 :全硅介孔分子筛 MCM-41 和 HMS 在碱性溶液中都不稳定 ,它们的介孔结构容易被破坏 .按照常规方法制备负载型 Ni-B 非晶态合金 :首先采用浸渍法将 NiCl_2 事先负载在载体上 , $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后得到前驱体 ,然后在冰水浴中往干燥的前驱体上滴加 KBH_4 溶液进行还原 ,该方法在此不再适用 .这是因为 KBH_4 在水溶液中会发生水解 ,产生较强的碱性 ;同时 ,在配制 KBH_4 溶液时 ,为了防止 KBH_4 的水解还在溶液中加入了一定量的 NaOH ,所以这些都使 KBH_4 溶液具有较强的碱性 .因此采用这种方法制备催化剂时 ,介孔分子筛始终处于碱性环境中 ,很难防止载体的介孔结构被破坏^[8] .我们采用化学还原沉积法将 Ni-B 非晶态合金负载于载体上很好地解决了这一问题 ,这是因为用 KBH_4 还原 NiCl_2 的过程中 ,溶液的 pH 值虽然先上升到 7.77 ,但很快降到 4 左右 ,并长时间维持在这一水平 ,直至 NiCl_2 完全反应 .此后 ,继续滴加 KBH_4 溶液 ,pH 值才会很快上升至碱性(图 3) .如果将 KBH_4 的使用量控制在合适的范围内 ,则可使介孔分子筛始终处于一酸性体系中 ,从而避免了分子筛介孔结构的破坏 .

每个催化剂都在透射电镜(TEM)上进行了选区电子衍射(SAED)测试 ,文中只给出了非负载 Ni-B 催化剂的结果(图 4) ,Ni-B/MCM-41、Ni-B/HMS 以及 Ni-B/ SiO_2 样品的衍射图与此类似 ,文中不再重复给出 .从图中可见 ,所有样品的衍射图中呈现出一连续的衍射圆环 ,表明所有样品都具有非晶态结构 .这一结果也被各样品的 XRD 结果得到了证实 ,从 XRD 图中发现 ,所有催化剂在 $2\theta = 45^\circ$ 左右的地方都有一包峰 ,这也是所有非晶态合金所共有的特性 .

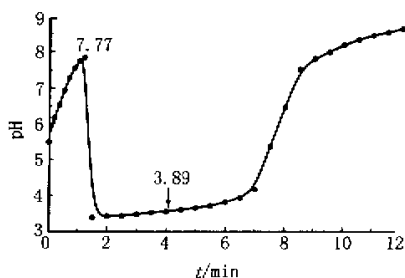


图 3 催化剂制备过程中溶液 pH 值随反应进程的变化

Fig. 3 Typical evolution of pH in the preparation of Ni-B catalysts

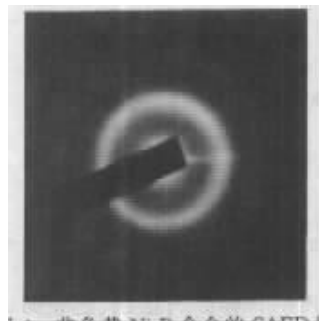


图 4 非负载 Ni-B 合金的 SAED 图

Fig. 4 SAED graph of ultrafine Ni-B amorphous alloy

非晶态合金由于处于热力学亚稳态 ,它的性质并不稳定 ,这也是限制 Ni-B 非晶态合金应用的最大问题 .各催化剂的热稳定性可以采用 DSC 来表征 .图 5 给出了 Ni-B 合金负载在介孔分子筛上的 DSC 结果 .

与非负载 Ni-B 合金相比可以发现 :当 Ni-B 合金负载在介孔分子筛上后 ,第 1 个晶化峰从 427 K 移到了 490 K 左右 ,比负载在普通 SiO₂ 上的 450 K 要高 . 说明将 Ni-B 合金负载在介孔分子筛上有利于非晶态合金的稳定性的提高 .

2.2 催化性能的研究

在催化剂作用下 ,丙烯腈在高压釜中可能会发生下列加氢反应 :
 $CH_2=CH-CN + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CN$;
 $CH_3-CH_2-CN + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$. 产物经气相色谱分析发现仅有丙腈 ,选择性为 100% .

在 50 °C ,1.0 MPa H₂ ,丙烯腈 5 mL ,无水乙醇 25 mL 的条件下 ,将 4 种非晶态合金催化剂引入到丙烯腈催化加氢反应中 ,它们的加氢活性列于表 2 . 从表中可以发现 ,当非晶态 Ni-B 负载在载体上 ,催化剂的活性比表面明显增加 ,尤以负载在中孔分子筛 HMS 上为佳 ,其活性比表面增加了 1 倍左右 . 比较各个载体原有的比表面后发现 ,载体的比表面越大 ,制得催化剂的活性比表面也越大 ,其活性位分散得越好 . 另外 ,非晶态 Ni-B 合金负载化后 ,催化剂的加氢反应速度也明显增加 ,这与活性的分散状况是一致的 . 令人感兴趣的是 ,Ni-B 非晶态合金负载在普通 SiO₂ 上 ,TOF 值只有略微增加 ,而当它负载在中孔分子筛上后 ,TOF 值增加明显 ,尤以 MCM-41 上为甚 ,TOF 值增加了约 3 倍 ,在 HMS 上也增加了 1 倍多 . 导致加氢活性的差异可能和活性组分与载体间的相互作用有关 ,进一步的工作正在进行之中 .

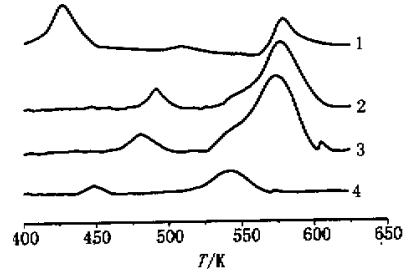


图 5 非晶态 Ni-B 合金催化剂的 DSC 图
 Fig.5 DSC spectrum of amorphous Ni-B alloy
 1. Ni-B ; 2. Ni-B/HMS ;
 3. Ni-B/MCM-41 ; 4. Ni-B/SiO₂

表 2 非晶态合金催化剂催化丙烯腈加氢的活性测试结果

Tab.2 The catalytic activity in the hydrogenation of acrylonitrile

催化剂	$N_{Ni} / (10^{19} \cdot g_{Ni}^{-1})$	$v_{Ni} / (mol \cdot min^{-1} \cdot g_{Ni}^{-1})$	TOF / s^{-1}
Ni-B/HMS	4.86	0.012 4	2.56
Ni-B/MCM-14	4.29	0.016 4	3.84
Ni-B/SiO ₂	3.60	0.004 13	1.15
超细 Ni-B	2.30	0.002 45	1.07

注 : N_{Ni} 为 单 位 质 量 镍 上 的 活 性 镍 原 子 数 ; v_{Ni} 为 单 位 质 量 镍 上 的 反 应 速 度 ,TOF 为 单 位 活 性 位 的 催 化 活 性 .

参考文献 :

[1] Kresge C T , Leonowicz M E. Roth W J , *et al.* Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature* ,1992 ,**359**(6397) :710-712 .
 [2] Beck J S , Vartuli J C , Roth W J , *et al.* A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates[J]. *J Am Chem Soc* ,1992 ,**114**(27) :10834-10843 .
 [3] Satohiro Y , Hiromi Y , Takuzo F , *et al.* Catalysis by amorphous metal alloys. Part 1. hydrogenation of olefins over amorphous Ni-P and Ni-B alloy[J]. *J Chem Soc Faraday Trans I* ,1984 ,**80**(6) :1435-1446 .
 [4] Chen Y Z , Wu K J. Hydrogenation activity and selectivity of cobalt borides[J]. *Appl Catal* ,1991 ,**78** :185-197 .
 [5] Deng J F , Li H X , Wang W J. Progress in design of new amorphous alloy catalysts[J]. *Catal Today* ,1999 ,**51** (1) :113-125 .
 [6] Deng J F. Supported metal-metalloid amorphous alloy as hydrogenation catalysts[J]. *Curr Top Catal* . 1999 , **2** :1-6 .
 [7] Deng J F , Zhang X P , Min E Z. Amorphous nickel-phosphorous alloy deposited on a support and its hydrogenation activity[J]. *Appl Catal* ,1988 ,**37** :339-343 .

- [8] Wong S T , Lee J F , Chen J M. Preparation and characterization of MCM-41 and silica supported nickel boride catalysts[J]. *J Mol Catal A : Chem* 2001 , **165** (1-2) :159-167.
- [9] Michael G , Klaus K U , Akihiki M , *et al.* Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials : Control of porosity and morphology[J]. *Microporous Macroporous Mater* ,1999 , **27** 207-216.
- [10] Tanev P T , Pinnavaia T J. A neutral templating route to mesoporous molecular-sieves[J]. *Science* ,1995 , **267** (5199) 865-867.

Preparation of Supported Amorphous Ni-B Alloys and Their Catalytic Activity in Acrylonitrile Hydrogenation

LIU Bo , CHEN Xue-ying , ZHUANG Ji-hua , QIAO Ming-hua , CAO Yong ,
ZHU Yuan-long , HE He-yong , FAN Kang-nian

(*Molecular Catalysis & Innovative Material Laboratory , Department of Chemistry ,
Fudan University , Shanghai 200433 ,China*)

Abstract : The ultrafine Ni-B amorphous alloys supported on mesoporous molecular sieves(MCM-41 ,HMS) were prepared by chemical reduction and deposition(CRD) method. Taking the hydrogenation of acrylonitrile as the target reaction , the catalytic activity and thermo-stability of these catalysts have been examined and the results have been compared with that of Ni-B/SiO₂ and ultrafine amorphous Ni-B alloy. Experimental results show that the activity order of these catalysts are Ni-B/MCM-41 > Ni-B/HMS > Ni-B/SiO₂ > Ni-B. Being characterized by BET , ICP ,XRD ,DSC , SAED and hydrogen adsorption method it is found that the high activity of Ni-B/MCM-41 catalysts could be attributed to the high surface area and the ordering mesoporous structure of MCM-41.

Keywords : HMS ; MCM-41 ; Ni-B amorphous alloy ; hydrogenation

~~~~~  
( 上接第 423 页 )

## The Young's Interfere Effect of Molecular Wave on Excited State of HCl

BAO Han<sup>1 2</sup> , SHAO Fang-wei<sup>1 2</sup> , LU Jing<sup>1 2</sup> , FAN Kang-nian<sup>1 2</sup>

( 1. *Molecular Catalysis and Innovative Material Lab , Department of Chemistry , Fudan University ,  
Shanghai 200433 ,China* 2. *The Fudan Theoretical Chemical Physics Center , Shanghai 200433 ,China* )

**Abstract** : The coherent control theory was developed and applied to the photodissociation of HCl<sup>+</sup>. The propagation of the wavepacket on the excited state of HCl<sup>+</sup> and the product yield of HCl<sup>+</sup> dissociation oscillated with the phase difference between two input pulses were calculated. The results agree well with the experiments.

**Keywords** : HCl<sup>+</sup> ; photodissociation ; coherent control

作者: 刘波, 陈雪莹, 庄继华, 乔明华, 曹勇, 朱源龙, 贺鹤勇, 范康年  
作者单位: 复旦大学化学系, 分子催化和创新材料实验室, 上海, 200433  
刊名: 复旦学报(自然科学版)   
英文刊名: JOURNAL OF FUDAN UNIVERSITY (NATURAL SCIENCE)  
年, 卷(期): 2002, 41 (4)  
被引用次数: 21次

## 参考文献(10条)

1. Kresge C T;Leonowicz M E;Roth W J Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism 1992(6397)
2. Beck J S;Vartuli J C;Roth W J A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates 1992(114)
3. Satohiro Y;Hiromi Y;Takuzo F Catalysis by amorphous metal alloys. Part 1. hydrogenation of olefins over amorphous Ni-P and Ni-B alloy 1984(06)
4. Chen Y Z;Wu K J Hydrogenation activity and selectivity of cobalt borides 1991
5. Deng J F;Li H X;Wang W J Progress in design of new amorphous alloy catalysts 1999(01)
6. Deng J F Supported metal-metalloid amorphous alloy as hydrogenation catalysts 1999
7. Deng J F;Zhang X P;Min E Z Amorphous nickel-phosphorus alloy deposited on a support and its hydrogenation activity 1988
8. Wong S T;Lee J F;CHEN J M Preparation and characterization of MCM-41 and silica supported nickel boride catalysts 2001
9. Michael G;Klaus K U;Akihiko M Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: Control of porosity and morphology 1999
10. Tanev P T;Pinnavaia T J A neutral templating route to mesoporous molecular-sieves 1995(5199)

## 本文读者也读过(10条)

1. 崔剑剑, 赵建明, 邵洪根. Cui Juejian, Zhao Jianming, Shao Honggen 液相催化加氢中催化剂的分离方法[期刊论文]-化工生产与技术2008, 15(5)
2. 张静, 吴跃东, 李和兴 超声波制备Ni-B非晶态合金催化剂应用于乙腈加氢制备乙胺[会议论文]-2004
3. 蔡亮, 程原, Cai Liang, Cheng Yuan 催化加氢制备对羟基苯甲脒[期刊论文]-化工中间体2008, 4(12)
4. 黄海燕, 俞英, 胡志松, Huang Haiyan, Yu Ying, Hu Zhisong 苯电催化加氢SPE电极的制备研究[期刊论文]-太阳能学报2006, 27(3)
5. 许兴友, 李道年, 高健, 许同桃, 张卫仪, 张畅, 张加志, N, N, N', N'-四(3-氨基丙基)乙二胺合成和表征[期刊论文]-化工矿物与加工2005, 34(9)
6. 盛春, 王明辉, 高建文, 庄莉, 徐叶平, 李和兴, SHENG Chun, WANG Ming-hui, GAO Jian-wen, ZHUANG Li, XU Ye-ping, LI He-xing 负载型Co-B/SiO<sub>2</sub>非晶态合金用于乙腈加氢的研究[期刊论文]-上海师范大学学报(自然科学版) 2000, 29(3)
7. 刘够生, 宋兴福, 汪瑾, 于建国, Liu Gou-Sheng, Song Xing-Fu, WANG Jing, YU Jian-guo 水分子在MoO<sub>3</sub>原子簇模型表面吸附的密度泛函研究[期刊论文]-分子催化2005, 19(2)
8. 黄森科, 刘炳泗, 曹勇, 邓景发 Ni系非晶态合金膜的晶化过程与吸氢性能(I)--Ni系非晶态合金膜的DSC、XRD、EXAFS和TPD表征[期刊论文]-石油化工高等学校学报2003, 16(3)
9. 江雨生, 张晓昕, 孟祥堃, 宗保宁, JIANG Yu-sheng, ZHANG Xiao-xin, MENG Xiang-kun, ZONG Bao-ning 噻吩在镍

[基非晶态合金上的吸附和脱附](#) [期刊论文]-[石油学报 \(石油加工\)](#) 2006, 22(3)

10. [杨海贤](#), [贾立山](#), [方维平](#), [李清彪](#), [Yang Haixian](#), [Jia Lishan](#), [Fang Weiping](#), [Li Qingpiao](#) [制备方法对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化加氢性能的影响](#) [期刊论文]-[化工时刊](#) 2008, 22(5)

#### 引证文献(21条)

1. [曹新华](#), [郑思宁](#), [潘丽娟](#), [郑瑛](#) [MCM-41负载Ni-Fe-B非晶态合金催化剂的合成](#) [期刊论文]-[石油化工](#) 2004(z1)
2. [宋丹](#), [姜炜](#), [周际东](#), [程志鹏](#), [李凤生](#) [交联PS微球负载纳米Ni颗粒的制备及表征](#) [期刊论文]-[功能材料](#) 2008(02)
3. [王锋](#), [熊文高](#), [钟立平](#) [负载型非晶态合金催化剂研究现状](#) [期刊论文]-[广东化工](#) 2007(06)
4. [曹新华](#), [詹瑛瑛](#), [郑瑛](#) [Ni-Fe-B/MCM-41非晶态合金的合成与表征](#) [期刊论文]-[合成化学](#) 2005(04)
5. [徐长青](#), [朱大建](#), [李光兴](#) [Ni-B非晶态催化材料研究进展](#) [期刊论文]-[功能材料](#) 2004(z1)
6. [韩焕波](#) [M-TiO<sub>2</sub>/堇青石催化剂催化KBH<sub>4</sub>水解析氢性能研究](#) [学位论文] 硕士 2007
7. [郭一斐](#) [2, 5-二甲基咪唑合成工艺的研究](#) [学位论文] 硕士 2008
8. [张鹏](#) [四元非晶态催化剂催化芳香腈加氢的研究](#) [学位论文] 硕士 2008
9. [谭亚南](#) [乙苯加氢镍基催化剂及新型反应器模型的研究](#) [学位论文] 博士 2008
10. [李玉华](#) [负载型非晶态合金催化剂的研究](#) [学位论文] 硕士 2006
11. [华丽](#) [大孔径CNTs功能化处理及NiB/CNTs合金催化性能研究](#) [学位论文] 硕士 2006
12. [林徐明](#) [Co-P合金催化剂的制备及其催化分解PH<sub>3</sub>的研究](#) [学位论文] 硕士 2007
13. [龚磊](#) [非晶态合金催化剂用于油脂加氢反应的研究](#) [学位论文] 硕士 2007
14. [黄月英](#) [负载型钨硼非晶态合金常压下催化加氢性能的研究](#) [学位论文] 硕士 2007
15. [吴秋洁](#) [Ni-B非晶态合金催化加氢制备氯代苯胺的研究](#) [学位论文] 硕士 2006
16. [许胜先](#) [负载型非晶态钨硼合金的催化性能研究](#) [学位论文] 博士 2005
17. [张艳华](#) [改性MCM-48分子筛的合成和催化性能研究及Y/MCM-48复合分子筛的合成](#) [学位论文] 硕士 2005
18. [郑一雄](#) [镍基非晶态合金纳米颗粒材料的制备、结构与电催化性能研究](#) [学位论文] 博士 2007
19. [孙昱](#) [氯代硝基苯选择性加氢制备氯代苯胺的研究](#) [学位论文] 博士 2007
20. [宋丹](#) [微纳米核壳及中空结构粒子的制备与性能研究](#) [学位论文] 博士 2009
21. [谭亚南](#) [乙苯加氢镍基催化剂及新型反应器模型的研究](#) [学位论文] 博士 2008

引用本文格式: [刘波](#), [陈雪莹](#), [庄继华](#), [乔明华](#), [曹勇](#), [朱源龙](#), [贺鹤勇](#), [范康年](#) [负载型Ni-B非晶态合金的制备及其催化加氢活性研究](#) [期刊论文]-[复旦学报\(自然科学版\)](#) 2002(4)