

负载型 NiFe 双金属催化剂 对苯酚加氢性能的研究

张玉桥,姚建龙,胡凤腾,李思汉,严新焕*

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验培育基地,浙江 杭州 310014)

摘要:通过 KBH_4 还原的方法制备了负载型镍铁催化剂,并将其应用于苯酚加氢。利用电感耦合等离子体质谱、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、透射电镜等方法对催化剂进行表征。考察了不同镍铁原子摩尔比催化剂时,反应温度、反应压力对于苯酚加氢反应的影响,并对催化剂的稳定性进行评价。结果显示,当 Ni、Fe 摩尔比为 2:1,催化剂性能达到最佳;在反应温度为 120°C 、压力为 3.5 MPa 时,催化剂展现出良好苯酚的催化加氢性能,其苯酚的转化率达 99.9%,环己醇选择性为 99.9%。该催化剂循环使用 5 次未发现明显失活。

关键词: Ni; Fe; 苯酚; 催化加氢; 环己醇

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)11-0178-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.038

Catalytic performance of supported NiFe bimetallic catalyst for selective hydrogenation of phenol

ZHANG Yu-qiao, YAO Jian-long, HU Feng-teng, LI Si-han, YAN Xin-huan*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A supported Fe-Ni bimetallic catalyst is prepared through KBH_4 reduction method and is applied to hydrogenation of phenol. The as-synthesized catalysts are characterized by means of inductively coupled plasma mass spectrometry, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy. The effects of reaction temperature and pressure on the hydrogenation performance of phenol are investigated over the as-prepared catalyst with different atomic ration of Fe/Ni and the stability of the catalyst is evaluated too. It is shown that when the atomic ratio of Ni precursor and Fe precursor reaches 2:1, the as-synthesized catalyst shows the best catalyst performance. Both the conversion of phenol and the selectivity of cyclohexanol can reach 99.9% at 120°C , 3.5 MPa. The catalyst remains basically initial activity after being used 5 times.

Key words: Ni; Fe; phenol; catalytic hydrogenation; cyclohexanol

环己醇作为一种重要的基础工业原料,广泛应用于生产己内酰胺、尼龙-6 和表面活性剂等化工产品^[1,2]。以苯酚为原料,通过催化加氢得到环己醇。石斌等^[3]利用锌粉 NiCl_2 溶液中的液相还原法制备漆原镍催化剂。结果表明,在 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 条件下,漆原镍催化剂催化苯酚加氢反应的主要产物以环己醇为主。李小年等^[4]提出将 Raney Ni 催化剂应用于苯酚加氢反应。在此条件下,苯酚具有很高的选择性(环己醇为主要产物)。通过苯酚加氢所得到产物单一、副产物少、多相催化剂与产物较易分离、污染少、反应流程相对简化、成本相对较低;制得的产物纯度高、质量较好^[5]。

苯酚加氢主要采用贵金属催化剂,但由于贵金属储量有限、价格昂贵等,工业应用受到限制。最近

在多相催化中的研究表明过渡金属(特别是 $\text{Fe}^{[6]}$ 、 $\text{Co}^{[7]}$ 和 $\text{Ni}^{[8]}$)可以作为许多加氢反应的催化剂,但这些低成本的非贵金属催化性能差、反应条件严苛^[9]。

为了获得较好催化性能的非贵金属催化剂,通过双金属间协同作用^[10],可提高催化剂的催化性能。结合相关研究^[11-12],探索出高效的非贵金属 NiFe 双金属催化剂,并应用于苯酚加氢制环己醇。同时对催化剂的稳定性和反应条件进行了探索。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸镍,分析纯,广东光华科技股份有限公司生产;九水合硝酸铁,分析纯,上海阿拉丁生化

收稿日期:2018-03-12;修回日期:2018-09-06

作者简介:张玉桥(1991-),男,硕士研究生,研究方向为催化加氢,1021831855@qq.com;严新焕(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为催化加氢,通讯联系人,0571-88320791, xinhuanyan139@Hotmail.com。

科技股份有限公司生产;硼氢化钾,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;苯酚,优级纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;异丙醇,分析纯,杭州双林化工试剂有限公司生产。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),杭州慧创仪器设备有限公司生产;高压反应釜(GS-0.5L),山东威海化工机械有限公司生产;气相色谱(GC-2014C),上海纳锆实业有限公司生产。

1.2 实验过程

1.2.1 活性炭的预处理

称取一定量的椰壳活性炭,在马弗炉中 500℃ 煅烧 4 h,再将其浸渍在 0.1 mol/L 的硝酸中,浸渍搅拌过夜。取出浸渍过夜的活性炭,用去离子水进行多次洗涤,待洗涤至 pH 为中性,抽滤,活性炭真空干燥 4 h。

1.2.2 Ni/C、Fe/C、Ni-Fe/C 催化剂的制备

量取一定量 0.1 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液于圆底烧瓶中,称取定量的处理过的活性炭(总质量分数为 10%,其中 $n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=1:0,1:1,2:1,3:1,0:1$ 混合后,在 40℃ 下浸渍搅拌 1 h;按一定的金属与 KBH_4 的物质的量比称取 KBH_4 ,并配置溶液,添加 KOH 调节溶液的 $\text{pH} \approx 8$,并于 50℃ 下缓慢滴加入圆底烧瓶中,滴加完毕后,在该温度下继续搅拌 2 h。再对反应液进行去离子水数次洗涤过滤,直至 $\text{pH} \approx 7$,再用异丙醇洗涤 3 次,最后用异丙醇液封保存备用。

1.3 催化剂的活性评价

称取 10 g 苯酚溶于 150 mL 异丙醇中,称取 0.5 g 液封保存的催化剂(不同摩尔比)于原料中,转移至磁力机械搅拌反应釜中,检查装置的气密性。搅拌反应,每小时取 1 次样。反应 5 h。反应完毕后,将反应过后的催化剂过滤用异丙醇洗涤数次,并将洗好的催化剂继续用异丙醇保存,滤液进行定量和定性分析。将反应后收集的催化剂进行重复性实验。

1.4 催化剂的表征与分析方法

利用 JEOL JEM-1200EX 透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司)对催化剂进行表征和分析,工作电压为 60 kV。

利用 X'Pert PROX 型 X 射线衍射仪(XRD,荷兰 PANalytical 公司)对催化剂进行表征和分析, $\text{CuK}\alpha$ 射线,电压为 45 kV,电流为 40 mA,连续扫描记录衍射强度。

利用 Perkin-Elmer PH I 5000C 型 X 射线光电

子能谱仪(XPS,美国 Perkinelmer Instruments LLC 公司)对催化剂进行分析,X 射线源为 $\text{MgK}\alpha$,功率为 250 W,高压为 14 kV。

利用气相色谱对反应产物进行定性定量分析,检测器:FID 检测器;载气: N_2 ;总压:0.3 MPa;氢气:0.1 MPa;空气:0.03 MPa;色谱柱:SCE SE-30 毛细色谱柱(0.25 mm \times 30 m \times 0.5 μm);定量分析方法:面积归一法;检测器温度:180℃;汽化室温度:185℃;柱温:180℃。

2 结果与讨论

2.1 电感耦合等离子体质谱

不同原子摩尔比的 NiFe 催化剂的元素组成如表 1 所示。由表 1 可以看出,实际的负载量与理论计算的负载量十分接近,说明催化剂实际原子摩尔比可以用理论值代替。

表 1 NiFe 催化剂的组成

催化剂	Ni 负载量/%	Fe 负载量/%	Ni/Fe
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=1:0$	10.2	—	1/0
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=3:1$	7.7	2.6	3/1
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=2:1$	6.9	3.3	2/1
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=1:1$	5.1	5.1	1/1
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=0:1$	—	10.1	0/1

2.2 BET

不同原子摩尔比的 NiFe 催化剂的 BET 表征结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,不同原子摩尔比的 Ni-Fe/C 催化剂的比表面积约为 2 175 m^2/g ,孔径为 2.5 nm,孔容为 1.3 cm^3/g ;虽然改变了催化剂的活性组分的不同原子摩尔比,并未对催化剂的活性组分产生较大的变动。 $n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=2:1$ 为经过 5 次反复抛投后的 2Ni-Fe 催化剂,其比表面积、孔容、孔径均有所减小,虽然在反复抛投都对催化剂进行处理,但仍然有少量的反应产物等进入了载体的孔道内,堵塞孔道,从而影响孔道结构,比表面积、孔容等有所减小。

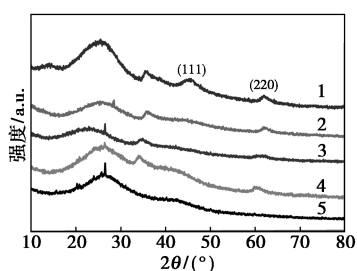
表 2 NiFe 催化剂的结构数据

催化剂	比表面/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=1:0$	2149.6	2.6	1.3
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=3:1$	2137.8	2.5	1.3
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=2:1$	2172.5	2.6	1.2
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=1:1$	2196.3	2.6	1.3
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=0:1$	2189.9	2.4	1.3
$n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=2:1$ ^①	2033.8	2.4	1.2

注:① $n(\text{Ni}):n(\text{Fe})=2:1$ 为 5 次反应后的 2Ni-Fe/C 催化剂。

2.3 X 射线衍射

不同摩尔比的 Ni-Fe/C 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中曲线 1 可以看出, Ni/C 出现明显的 Ni 的特征衍射峰 (JCPDS04-0850), 在 $2\theta = 44.5^\circ$ 和 61.9° 出现 Ni 的 (111) 和 (220) 的特征衍射峰; 在曲线 1~4 可以看出, 在 34.1° 出现 Ni-B 键的特征衍射峰^[13], 而曲线 5 则没有出现该特征衍射峰。从图 1 曲线 5 可以看出, 在 $2\theta = 44.6^\circ$ 出现了 Fe 的特征衍射峰 (JCPDS65-4899)。通过对比图 1 中曲线 1~4 发现, 在 Ni 的 (111) 和 (220) 发现该晶格衍射峰出现了不同程度的向低角度偏移。



1—Ni/C; 2— $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 3 : 1$;
3— $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 2 : 1$; 4— $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 1 : 1$; 5—Fe/C

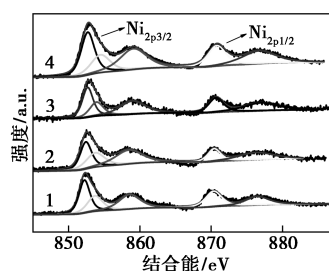
图 1 不同原子摩尔比的 Ni 和 Fe 的 X 射线衍射图

通过添加不同摩尔比 Ni、Fe 原子摩尔比则会出现双金属间的相互作用^[14]。发现 Ni 的 (111) 的晶格衍射峰随着 Fe 的质量分数的逐渐增加而出现逐渐减小消弭的现象, 也说明了 Fe 的添加使 Ni、Fe 之间存在相互作用, 使 Ni、Fe 在载体上更加分散, 从而展现出较好的催化性能。

2.4 X 射线光电子能谱

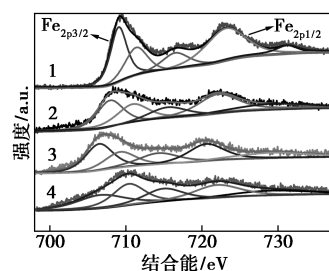
Ni-Fe/C 催化剂 Ni_{2p} 和 Fe_{2p} 的 XPS 谱图分别如图 2、图 3 所示。由图 2 可以看出, Ni-Fe/C 的 Ni_{2p} XPS 谱图基本相似, 催化剂的表面绝大部分以 Ni^0 形式存在, 存在少量的 Ni^{2+} , 这是由于空气中的 O_2 氧化所致。当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 1 : 0$ 时 $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$ 及 $\text{Ni}_{2p_{1/2}}$ 的结合能 ($\text{Ni}_{2p_{3/2}} = 852.1 \text{ eV}$, $\text{Ni}_{2p_{1/2}} = 869.9 \text{ eV}$) 比标准结合能 ($\text{Ni}_{2p_{3/2}} = 852.3 \text{ eV}$, $\text{Ni}_{2p_{1/2}} = 870.0 \text{ eV}$) 分别减少了 0.2 eV 和 0.1 eV ^[15], 这是由于 KBH_4 还原存在着 Ni-B 相互作用^[16], B 的给电子能力使 Ni 的 $2p$ 电子结合能呈现下降趋势, 与图 1 的 XRD 对应的 34.1° 出现的峰相互吻合, 两者相互印证。XPS 能谱 ($\text{Ni } 2p$ 和 $\text{Fe } 2p$) 的结合能和曲线拟合结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 随着 Fe 的比例的增加 Ni_{2p} 电子结合能相对于 $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 1 : 0$ 呈现出不同程度的下降, 表明 Ni 得到部分电子成富电子状

态, 使催化活性中心 Ni 产生了不饱和中心, 更有利于氢物种的吸附与脱附^[17]。在 $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 2 : 1$ 时, Ni^0 与 Ni^{2+} 比例中, Ni^0 价态拥有更多, 则表现更好的反应活性, 也与实验相吻合。由图 3 可以看出, Ni-Fe 催化剂的 Fe_{2p} XPS 谱图也基本相似, 其中结合能在 $705 \sim 720 \text{ eV}$ 归属为 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ 特征峰, $719 \sim 725 \text{ eV}$ 归属为 $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$ 特征峰。在 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ 的结合能中, $706.1, 710.4, 715.5 \text{ eV}$ 分别归属 $\text{Fe}^0, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 的特征峰, 随着 Fe、Ni 摩尔比逐渐减小, 均存在着不同程度的偏移, 充分说明两者存在着相互作用, 同时从表 3 中还发现, 在 $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 2 : 1$ 时, 同样出现了金属零价态存在最多, 更多的金属参加反应, 与实验结果相吻合。从侧面印证了在该摩尔比下存在着较多零价态金属, 且 Ni、Fe 金属间相互作用, 从而呈现出较好的加氢性能。



1—Ni/C; 2—Ni-Fe/C; 3—2Ni-Fe/C; 4—3Ni-Fe/C

图 2 Ni_{2p} xps 能谱



1—Fe/C; 2—Ni-Fe/C; 3—3Ni-Fe/C; 4—2Ni-Fe/C

图 3 Fe_{2p} xps 能谱

表 3 XPS 能谱 (Ni 2p 和 Fe 2p) 的结合能和曲线拟合结果

催化剂	$\text{Ni}_{2p_{3/2}}/\text{eV}$		$\text{Fe}_{2p_{3/2}}/\text{eV}$			相对比例/%	
	Ni^0	Ni^{2+}	Fe^0	Fe^{2+}	Fe^{3+}	$\text{Ni}^0 : \text{Fe}^0 : \text{Fe}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$	
$n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 1 : 0$	852.1	853.8	—	—	—	60:40	—
$n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 3 : 1$	852.9	854.7	706.8	710.4	715.0	63:37	35:37:28
$n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 2 : 1$	852.7	854.1	706.5	709.3	714.3	64:36	43:29:28
$n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 1 : 1$	852.4	853.7	708.0	711.0	715.5	53:46	42:32:26
$n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 0 : 1$	—	—	706.1	710.4	715.5	—	45:22:33

2.5 透射电子显微镜

不同原子摩尔比 NiFe 催化剂的 TEM 图如图 4 所示。从图 4(a)可以看出, Ni 纳米粒子分布在载体上且纳米粒子团聚在一起,验证了其催化活性不高的原因,随着不同摩尔比金属 Ni、Fe 调节,纳米粒子分散开来。由图 4(e)可以看出, Fe 纳米粒子也出现团聚现象,这是由于纳米粒子分布均匀,从而展现出了不同的催化性能。由图 4(c)可以看出,该催化剂分散较为均匀并未团聚,纳米颗粒较小,该催化剂展现最佳的催化性能,也与实验数据相吻合。

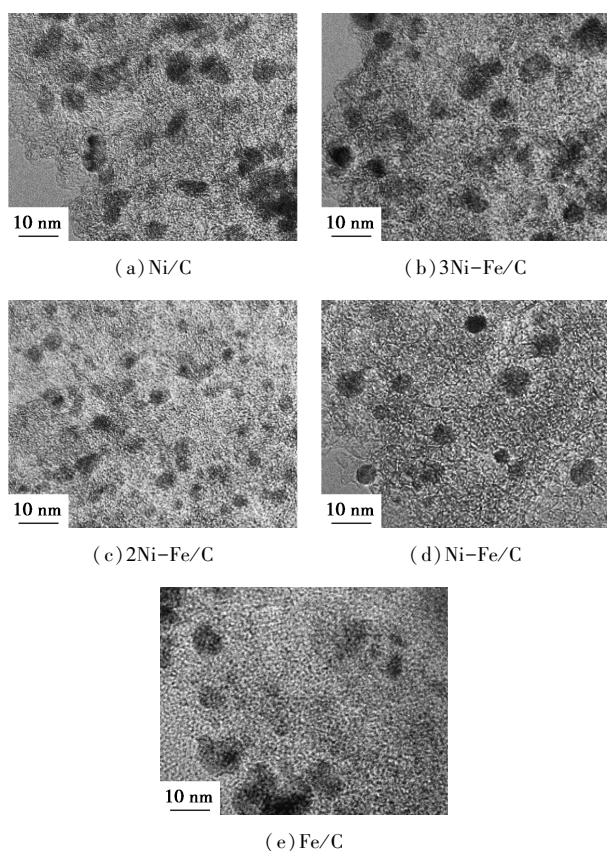
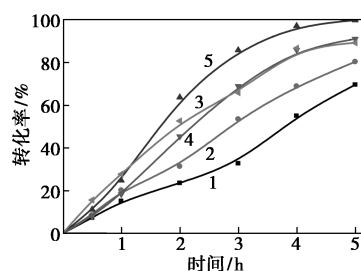


图 4 透射电镜图

2.6 不同摩尔比的 NiFe 催化剂的苯酚加氢性能

不同摩尔比的 NiFe 催化剂的催化性能评价结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,在反应 5 h 情况下苯酚的转化率已经明显提高,最低能够达到 89.3%,远高于单金属 Ni/C 催化剂的 80.4% 和 Fe/C 催化剂的 69.6%。当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Fe}) = 2 : 1$ 时,该催化剂能够使苯酚的转化率达 99.9%,同时发现产物单一。而通过添加第二金属组分,金属 Ni、Fe 粒子的协同作用使纳米粒子分散更加均匀,金属纳米粒子活化,从而提高了苯酚的转化率和环己醇选择性。

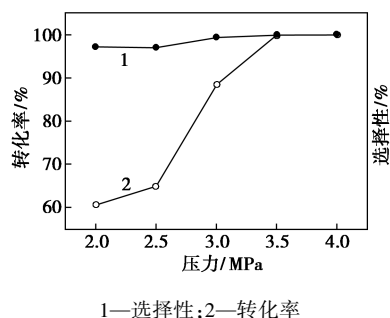


1—Fe/C; 2—Ni/C; 3—Ni-Fe/C; 4—3Ni-Fe/C; 5—2Ni-Fe/C

图 5 Ni 和 Fe 原子摩尔比对苯酚加氢的影响
注: $p = 3.5 \text{ MPa}$, $t = 5 \text{ h}$, $T = 120^\circ\text{C}$ 。

2.7 反应压力对苯酚催化加氢的影响

在不同 H_2 压力下的苯酚的催化性能曲线如图 6 所示。由图 6 中曲线 2 可以看出,在反应压力为 2.0 MPa 下,苯酚 5 h 的转化率只有 60.5%,通过提高压力至 3.5 MPa,苯酚的转化率高达 99.9%。从图 6 的曲线 1 可以看出,选择性从最初的 96.7% 逐渐增加至 99.9%。这是由于在低压下催化剂表面活性位氢原子吸附不饱和,随着压力的升高吸附逐渐饱和,从而反应速率得到提高。



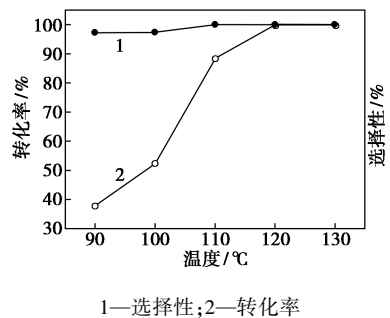
1—选择性; 2—转化率

图 6 反应压力的影响

注: $T = 120^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ h}$ 。

2.8 反应温度对苯酚催化加氢的影响

在不同温度下的苯酚的转化率曲线如图 7 所示。由图 7 中曲线 2 可以看出,反应温度对于苯酚催化加氢的转化有着明显的影响。在 90°C 下,苯酚



1—选择性; 2—转化率

图 7 反应温度的影响

注: $p = 3.5 \text{ MPa}$, $t = 5 \text{ h}$ 。

5 h 的转化率只有 37.8%，提高温度至 120℃，苯酚的转化率高达 99.9%。从图 7 中曲线 1 可以看出，苯酚催化产物环己醇的选择性从最初的 98.3% 增长至 99.9%。反应温度的升高，加快了催化剂与反应物之间的吸附^[18]，以及催化剂与反应产物间的脱附，从而表现出较高的转化率和环己醇选择性。

2.9 催化剂的稳定性

2Ni-Fe/C 在 5 次循环使用时苯酚的催化性能如图 8 所示。由图 8 可以看出，多次使用催化剂的催化性能有微小的差异。在连续 5 个反应周期，2Ni-Fe/C 催化剂表现出优异的催化稳定活性。从 BET 数据可以看出，在催化剂进行多次反应后，其比表面未有较大的变化。因此，催化剂在反应的过程中并没有出现活性降低，具有优异的稳定性。

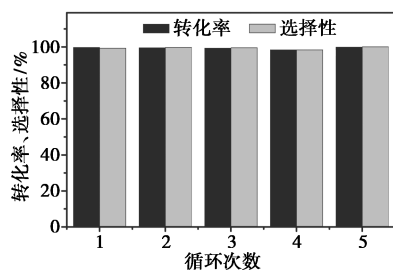


图 8 2Ni-Fe/C 稳定性

注： $p=3.5\text{ MPa}$ ， $t=5\text{ h}$ ， $T=120^\circ\text{C}$ 。

3 结论

通过 KBH_4 还原法制备 2Ni-Fe/C 催化剂，并应用于苯酚加氢过程中，通过 XRD 和 TEM 等表征分析表明，由于金属 Ni、Fe 间的相互协同作用，使催化剂之间的分散较为均匀，从而提高了催化剂的催化活性，在应用于苯酚催化加氢过程中展现较高的活性和选择性。在反应温度为 120℃、反应压力为 3.5 MPa，2Ni-Fe/C 催化剂能够使苯酚的转化率高达 99.9%，选择性为 99.9%。经多次反复使用催化剂未发现明显失活。

参考文献

[1] Long J, Shu S, Wu Q, *et al.* Selective cyclohexanol production from the renewable lignin derived phenolic chemicals catalyzed by Ni/MgO[J]. *Energy Conversion & Management*, 2015, 105: 570-577.

[2] Misono M, Inui T. New catalytic technologies in Japan[J]. *Catalysis Today*, 1999, 51(3): 369-375.

[3] 石斌, 成文文, 孔庆洋. 漆原镍催化剂用于苯酚催化加氢[J]. *燃料化学学报*, 2015, (10): 1252-1257.

[4] Huizhen L, Tao J, Buxing H, *et al.* Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd-lewis acid catalyst[J]. *China Basic Science*, 2010, 326(5957): 1250-1252.

[5] Li A, Shen K, Chen J, *et al.* Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over MOF-derived non-noble Co-Ni@NC catalysts[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 166: 66-76.

[6] Cheng Y, Lin J, Wu T, *et al.* Mg and K dual-decorated Fe-reduced graphene oxide for selective catalyzing CO hydrogenation to light olefins with mitigated CO_2 emission and enhanced activity[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 204: 475-485.

[7] Mochizuki T, Chen S Y, Toba M, *et al.* Deoxygenation of guaiacol and woody tar over reduced catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 146(3): 237-243.

[8] 米星, 杨索和, 何广湘, 等. Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂制备条件的优化及对萘饱和加氢反应的影响[J]. *石油化工*, 2017, 46(4): 414-421.

[9] Long J, Shen K, Chen L, *et al.* Multimetal-MOFs-derived transition metal alloy NPs embedded in N-doped carbon matrix: Highly active catalysts for hydrogenation reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(26): 10254-10262.

[10] Shen K, Chen L, Long J, *et al.* MOFs-Templated Co@Pd Core-Shell NPs embedded in N-doped carbon matrix with superior hydrogenation activities[J]. *Acs Catalysis*, 2015, 5(9): 5264-5271.

[11] 赵磊, 许响生, 张凯超, 等. 高效组合型 Pt-Fe/C 催化剂用于肉桂醛选择性加氢反应[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(4): 923-927.

[12] 严新焕, 孙军庆, 徐颖华, 等. Ni-Co-B 非晶态合金催化剂用于氯代硝基苯液相加氢制氯代苯胺[J]. *催化学报*, 2006, 27(2): 119-123.

[13] Fang X, Jin G, Cui X F, *et al.* Evolution characteristics of residual stress in metastable Ni-B alloy coatings identified by nanoindentation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 305: 208-214.

[14] 周娅芬, 陈骏如, 李瑞祥, 等. 水溶性含钨-钼双金属催化剂催化卤代芳香硝基化合物选择性加氢[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(5): 884-887.

[15] 闫少伟, 范辉, 梁川, 等. Mo 含量对 Ni-Mo-B 非晶态合金催化剂结构及催化二硝基甲苯加氢性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(9): 2067-2073.

[16] Wu M, Li W, Zhag M, *et al.* Preparation and catalytic performance of Ni-B amorphous alloy supported by chitosan/ SiO_2 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(9): 1311-1315.

[17] 闫少伟, 范辉, 梁川, 等. 二硝基甲苯低压加氢 Ni-La-B 非晶态合金催化剂的制备及结构表征[J]. *催化学报*, 2012, 33(8): 1374-1382.

[18] 王德猛. 具有特殊浸润性的钨基纳米催化剂的电化学制备与性能[D]. 浙江: 温州大学, 2013. ■