

## 超声波辅助化学镀制备 Ni-B/MgO 催化剂及其催化加氢性能

葛少辉<sup>1</sup>, 吴志杰<sup>1</sup>, 张明慧<sup>1</sup>, 李伟<sup>1</sup>, 牟诗诚<sup>2</sup>, 陶克毅<sup>1</sup>

(1 南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2 国家纳米技术产业化基地, 天津 300457)

**摘要:** 在超声波条件下, 利用金属诱导化学镀法制备了系列非晶态 Ni-B 合金和负载型 Ni-B/MgO 催化剂, 并采用电感耦合等离子体发射光谱、X 射线衍射、透射电镜、选区电子衍射和扫描电镜等手段进行了表征, 考察了超声波对 MgO 上 Ni-B 形貌、组成和分散度的影响; 以环丁烯加氢制环丁砜为探针反应, 考察了 Ni-B/MgO 的催化性能。结果表明, Ni-B 的非晶态结构不受超声波影响。制备过程中, 超声波的引入能够提高活性组分的分散性, 改善活性组分的粒径, 催化剂的催化加氢性能得到明显改善。超声波辅助金属诱导化学镀 Ni-B/MgO 催化剂的最佳输出功率为 80 W, 制备温度为 50 ℃。

**关键词:** 超声波; 非晶态合金; 镍; 硼; 氧化镁; 负载型催化剂; 化学镀; 环丁烯砜; 加氢; 环丁砜

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Preparation of Ni-B/MgO Catalyst by Ultrasonic Wave-Assisted Electroless Plating and Its Catalytic Hydrogenation Performance

GE Shaohui<sup>1</sup>, WU Zhijie<sup>1</sup>, ZHANG Minghui<sup>1\*</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, MOU Shicheng<sup>2</sup>, TAO Keyi<sup>1</sup>

(1 Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2 Nanotechnology Industrialization Base of China, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** A series of amorphous Ni-B alloy and supported Ni-B/MgO catalyst samples were prepared by silver-catalyzed electroless plating under different ultrasonic conditions. The effects of ultrasonic wave on the structure, composition, surface texture, and dispersion of Ni-B particles on MgO were characterized by inductively coupled plasma, X-ray diffraction, transmission electron microscope, selected area electron diffraction, and scanning electron microscopy. The activity of the as-prepared catalyst was tested by hydrogenation of sulfolene to sulfolane. In comparison with the catalyst prepared without ultrasonication, the presence of proper ultrasonic wave during the preparation led to the improvement of silver-catalyzed electroless plating, homogeneous dispersion of Ni-B particles, narrow range of Ni-B particle size, and superior catalytic hydrogenation performance. The amorphous structure of Ni-B particles was not influenced by the ultrasonic wave. The optimal output power of ultrasonic wave was 80 W and the temperature was 50 ℃.

**Key words:** ultrasonic wave; amorphous alloy; nickel; boron; magnesia; supported catalyst; electroless plating; sulfolene; hydrogenation; sulfolane

非晶态合金催化剂的制备是当今催化研究的一个热门课题,尤其是在催化加氢反应中有可能取代制备过程中污染环境,且使用不安全的 Raney Ni 甚至贵金属催化剂。关于非晶态合金催化剂,研究的

关键是探索有利于催化剂工业化的制备方法;非负载型非晶态合金催化剂向负载型非晶态合金催化剂的转变是当今的趋势<sup>[1~3]</sup>。迄今,人们采用化学还原法和化学镀法已制备出多种载体负载的非晶态

收稿日期: 2006-01-14。第一作者: 葛少辉,女,1974年生,博士研究生。

联系人: 张明慧。Tel/Fax: (022)23507730; E-mail: zhangmh@nankai.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(20403009, 20233030)和教育部重点基金(105045)资助项目。

Ni-B 合金催化剂(如 Ni-B/SiO<sub>2</sub>, Ni-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-B/MS, Ni-B/TiO<sub>2</sub> 和 Ni-B/CNT 等);已涉及到烯烃加氢、硝基化合物和腈类选择加氢、醛酮加氢及油品加氢脱硫等反应<sup>[1,4~8]</sup>。

化学还原法制备的 Ni-B 非晶态合金催化剂在加氢反应(如环丁烯砜加氢反应)中体现了优异的催化加氢性能<sup>[9~17]</sup>。化学镀是在金属盐和还原剂共同存在的溶液中靠自催化的化学反应而在金属表面沉积金属镀层的新成膜技术。确切地说,化学镀是在活性金属(如 Pd, Ag, Au, Fe, Co, Ni 和 Cu 等)表面的催化作用下经控制化学还原法进行的金属沉积过程。采用化学镀法制备非晶态合金催化剂,其工艺成熟且通过镀液的套用可以显著降低生产成本并减少污染物的排放。最近,我们采用化学镀法<sup>[9~11]</sup>,特别是金属诱导化学镀法<sup>[12~17]</sup>,以纳米粉末为载体制备了负载型非晶态 Ni-B 合金催化剂,该类催化剂在环丁烯砜加氢反应中具有优异的催化性能。采用化学镀法得到的负载型催化剂, Ni-B 团簇(40~50 nm)的尺寸虽然较化学还原法得到的 Ni-B 团簇(10~20 nm)大,但其表面活性镍浓度和加氢活性较高<sup>[17]</sup>。若能进一步减小化学镀法中 Ni-B 团簇的尺寸,催化剂的加氢活性定会显著提高。

声化学是近十几年新兴的交叉学科,在有机合成、聚合物科学、环境科学和催化材料制备等领域具有广泛的应用。王勤等<sup>[18]</sup>将化学还原法得到的 Co-B 非晶态合金催化剂进行超声波预处理,催化剂的结构并未发生变化,但其催化加氢活性却显著提高。目前研究表明,将超声波技术应用于化学镀过程可以显著提高化学镀镀速,改善金属镀层结构<sup>[19~23]</sup>。

本文在金属诱导化学镀的基础上,在非晶态 Ni-B 合金的制备过程中引入频率为 40 kHz 的超声波,进而制备成负载型 Ni-B/MgO 催化剂,并采用 X 射线衍射(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)、透射电镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)和扫描电镜(SEM)等技术表征了超声波的引入以及超声波处理对 MgO 上非晶态 Ni-B 合金物性的影响;采用环丁烯砜加氢考察了负载型 Ni-B/MgO 催化剂的催化加氢活性。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用 KQ 2200DB 型釜壁式超声波仪,输出功率为 40~99 W,超声波时间为 3~120 min。Ni-B 镀

液所用样品均为天津化学试剂三厂产的分析纯试剂。在 50 ℃ 下,向 150.0 ml 的 Ni-B 镀液(KBH<sub>4</sub> 5.5 g/L, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 12 g/L, 乙二胺 16.6 g/L, NaOH 40 g/L)加入 5.0 ml 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液(0.1 mol/L)。搅拌反应 0.5 h 得到黑色沉淀,经过水洗和醇洗即制得非晶态 Ni-B 合金,保存在无水乙醇里备用。采用同样的制备过程,但在搅拌过程中引入不同输出功率的超声波,即可制得系列非晶态 Ni-B 合金样品。

将 MgO 粉末(工业级)在 500 ℃ 焙烧 4.0 h。取 50 g 焙烧后的 MgO 粉末在 AgNO<sub>3</sub> 溶液中搅拌浸渍 4.0 h(控制  $w(\text{Ag}) = 0.2\%$ ),然后将沉淀抽滤,自然晾干,粉碎,过筛(80 目),即制得含 Ag 的 MgO 载体,保存备用。取 3.6 g 上述载体,在 50 ℃ 下加入到 150 ml 的 Ni-B 镀液中,搅拌反应 0.5 h,产物经过彻底水洗和醇洗后即制得负载型 Ni-B/MgO 催化剂(称之为传统催化剂)保存在无水乙醇中备用。采用同样的制备过程,但在搅拌过程中引入不同输出功率的超声波,即制得系列负载型 Ni-B/MgO 催化剂样品。负载型 Ni-B/MgO 催化剂的镍负载量( $w$ )控制在 10%以内。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂样品组成由 IRIS Intrepid 型电感耦合等离子体发射光谱仪分析测定。样品的 XRD 谱采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪测定, Cu K 射线,电流为 100 mA。观测样品形貌与团簇大小以及选区电子衍射表征使用 JEM-2010FEF 型透射电子显微镜。SEM 图像分析采用德国 LEO 1530 VP 型扫描电镜。催化剂表面的活性镍浓度采用氢化学吸附法测定<sup>[24,25]</sup>。

### 1.3 催化剂的活性测试

环丁烯砜加氢反应在 WDF-0.1 型高压釜(100 ml,威海自控反应釜有限公司)中进行。反应条件:环丁烯砜 30.0 g,水 30.0 g,催化剂 0.3 g, H<sub>2</sub> 压力 2.5 MPa,搅拌转速 600 r/min,反应温度 45 ℃,反应时间 2.0 h。

采用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司 SP 502 型气相色谱仪(氢火焰离子化检测器)分析环丁烯砜的转化率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超声波条件的优化

图 1 为不同非晶态 Ni-B 合金样品的 XRD 谱。

可以看出,所有样品均在  $2\theta = 45^\circ$  处出现弥散的衍射峰,说明超声波的引入并未改变 Ni-B 合金的非晶态结构. 随着超声波输出功率的提高,样品的弥散峰强度逐渐减弱. 这是由于 Ni-B 团簇的尺寸逐渐变小,导致衍射强度逐渐减弱.

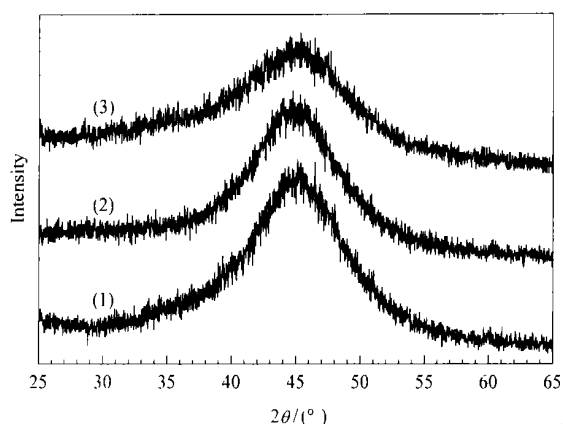


图 1 不同非晶态 Ni-B 合金样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different amorphous Ni-B alloy samples

$P_0/W$ : (1) 0 (without), (2) 50, (3) 80

( $t_p = 50$  ;  $t_p$  — Plating temperature,

$P_0$  — Output power of ultrasonic wave.)

表 1 为不同负载型 Ni-B/MgO 催化剂的表面性质. 可以看出,随着超声波输出功率的提高,化学镀 Ni-B 的镀速显著加快,催化剂表面的活性镍浓度逐渐增大;同时,镍的负载量有所提高,但 Ni-B 团簇的组成并未发生明显变化. 在化学镀初始阶段,超声波促使诱导化学镀进行的催化剂(金属 Ag)表面沉积的金属镍或 Ni-B 原子簇快速扩散到镀液中,进而利用金属镍的自催化作用,缩短化学镀的诱导期,提高化学镀镀速. 随着超声波输出功率提高,化学镀镀速逐渐加快,当输出功率达到 80 W 时,化学镀

表 1 不同负载型 Ni-B/MgO 催化剂样品的表面性质

Table 1 Surface properties of different supported Ni-B/MgO catalyst samples

Sample	$P_0/W$	$t_p$	$t_p/min$	$w(Ni)$ %	$S(Ni)$ ( $m^2/g$ )	Composition
1	0	50	20	8.63	2.3	Ni <sub>75.2</sub> B <sub>24.8</sub>
2	50	50	10	8.64	2.6	Ni <sub>75.7</sub> B <sub>24.3</sub>
3	60	50	8	8.67	2.8	Ni <sub>75.4</sub> B <sub>24.6</sub>
4	70	50	6	8.73	3.0	Ni <sub>75.4</sub> B <sub>24.6</sub>
5	80	50	5	8.76	3.3	Ni <sub>75.8</sub> B <sub>24.2</sub>
6	90	50	5	8.78	3.3	Ni <sub>75.5</sub> B <sub>24.5</sub>
7	80	30	20	5.23	2.1	Ni <sub>75.1</sub> B <sub>24.9</sub>
8	80	40	10	6.75	2.7	Ni <sub>75.6</sub> B <sub>24.4</sub>
9	80	60	3	8.86	3.2	Ni <sub>75.9</sub> B <sub>24.1</sub>

$t_p$  — Plating time,  $w(Ni)$  — Ni loading,  $S(Ni)$  — Surface area of Ni.

所需时间缩短了 3/4; 进一步提高超声波输出功率,化学镀镀速并未发生变化. 催化剂表面活性镍浓度的提高主要是由于 Ni-B 团簇的减小.

另外还可以看出,在化学镀 Ni-B 的过程中, Ni-B 沉积反应的化学平衡主要受热力学控制, Ni 的负载量随化学镀温度的升高而增加,但 Ni-B 团簇的组成却未发生明显变化.

从表 1 还可以看出,超声波引入后,镍的负载量得到提高. 这可以通过化学镀液中络合剂的作用来解释. 一般而言,络合剂在化学镀中有两个作用:增加镀液稳定性和提高沉积速度. 加入络合剂导致镀液中游离的  $Ni^{2+}$  浓度显著下降,从质量作用定律看对于提高反应速度不利;但若从动力学角度考虑,络合剂吸附在活性金属表面后,可提高它的活性,为还原剂释放活性原子氢提供更多的激活能,从而加快沉积反应速度<sup>[26]</sup>. 对于金属诱导化学镀非晶态 Ni-B 合金,化学镀温度提高,离子强度增大,乙二胺和镍离子间络合稳定常数减小. 导致镀液中游离的  $Ni^{2+}$  浓度增加,而活性金属表面吸附的络合剂更加活泼,一方面可促使更多的  $Ni^{2+}$  被还原,另一方面使得还原剂释放活性原子氢的效率提高. 因此,镀液中  $Ni^{2+}$  还原程度提高,即镍负载量提高.

表 1 显示,超声波输出功率也能影响镍的负载量. 这可能是由于随着超声波输出功率的提高,化学镀体系中的外加能量增多,一方面容易导致镀液体系的温度短时间升高,从而可能会导致镍负载量的少量提高;另一方面,超声波引入后,镀液中游离的金属镍(具有催化化学镀进行的能力)增多,导致化学镀反应更加剧烈,整个镀液体系对外加能量的吸收增加,这也能导致化学镀体系温度迅速变化,进而影响催化剂中镍的负载量.

图 2 为超声条件对负载型 Ni-B/MgO 催化剂活性的影响. 可以看出,随着超声波输出功率的提高,催化剂的加氢活性逐渐提高;随着化学镀温度的提高,催化剂的加氢活性也逐渐提高. 这是由于镍的负载量提高、催化剂表面活性镍浓度提高所致. 图 2 结果表明,将超声波引入金属诱导化学镀制备负载型 Ni-B/MgO 催化剂,最佳的输出功率为 80 W,温度为 50 .

图 3 为不同负载型 Ni-B/MgO 催化剂样品的 TEM 照片. 可以看出,随着超声波输出功率的提高,催化剂上 Ni-B 团簇的尺寸减小,从而导致催化剂表面活性镍浓度提高.

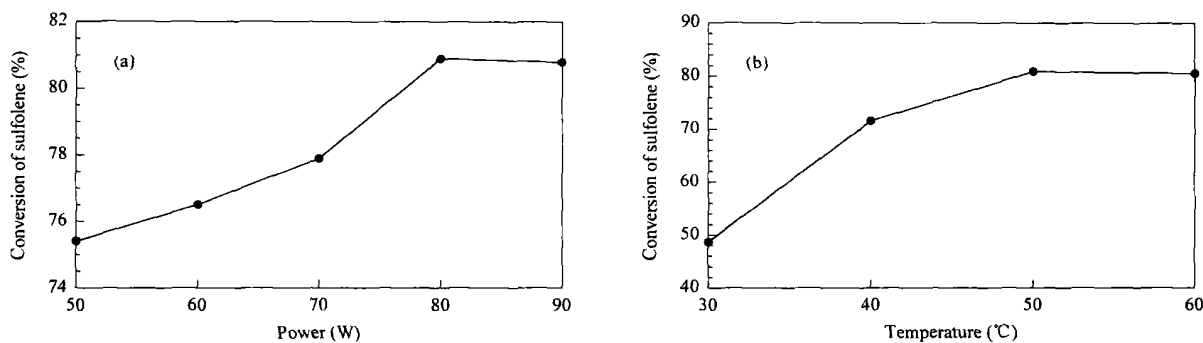


图 2 超声条件对负载型 Ni-B/MgO 催化剂活性的影响

Fig 2 Influence of ultrasonic conditions on activity of supported Ni-B/MgO catalyst

(a) Output ultrasonic power, (b) Plating temperature

(Reaction conditions:  $m(\text{SE}) = 30.0 \text{ g}$ ,  $m(\text{H}_2\text{O}) = 30.0 \text{ g}$ ,  $m(\text{Ni-B/MgO}) = 0.3 \text{ g}$ ,  $p(\text{H}_2) = 2.5 \text{ MPa}$ ,  $f = 600 \text{ r/min}$ ,  $\nu = 45$ ,  $t = 2.0 \text{ h}$ . SE — sulfolene.)

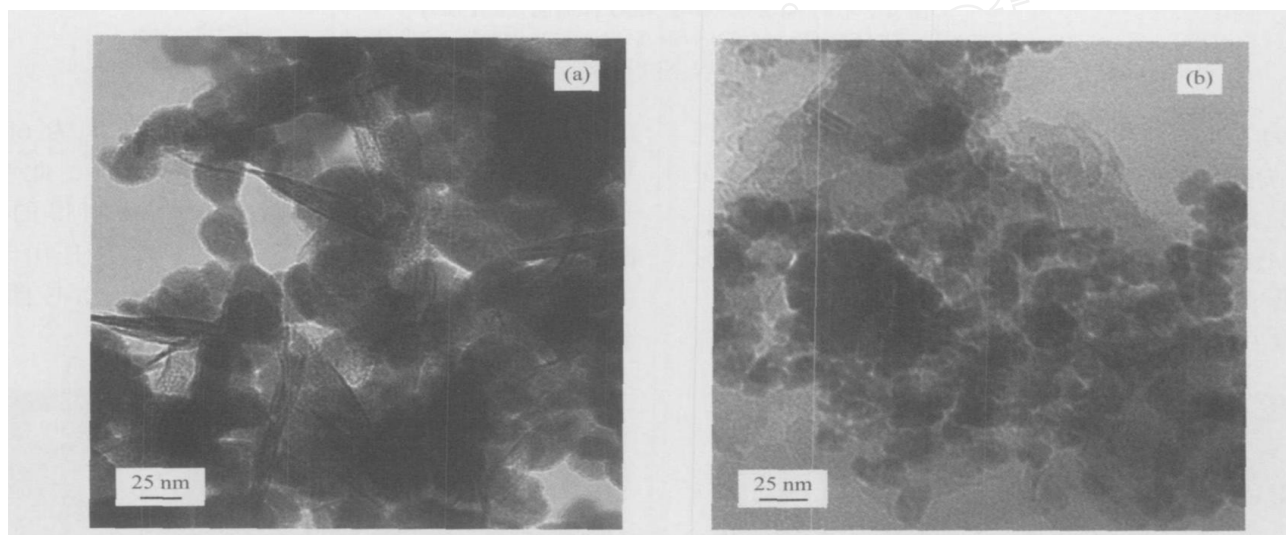


图 3 不同负载型 Ni-B/MgO 催化剂样品的 TEM 照片

Fig 3 TEM images of different supported Ni-B/MgO catalyst samples

 $P_0/W$ : (a) 50, (b) 60

综上所述,在金属诱导化学镀制备负载型 Ni-B/MgO 催化剂过程中,超声波的引入能有效控制活性镍表面 Ni-B 团簇的沉积并提高化学镀镀速,促使催化剂活性组分 Ni-B 团簇以更小尺寸均匀负载,催化剂表面具有较高的活性镍浓度,催化加氢性能优异,为制备负载型催化剂提供了一种有效方法。为探讨超声波对 Ni-B/MgO 催化剂的影响,以下进一步对常规催化剂(表 1 中样品 1)和最佳条件下制得催化剂(表 1 中样品 5)的性质进行对比研究。

## 2.2 超声波引入对 Ni-B/MgO 性质的影响

图 4 为不同 Ni-B 和 Ni-B/MgO 样品的 TEM 照片。可以看出,常规方法制备的非晶态 Ni-B 合金中 Ni-B 团簇为球形,其粒径在 250 nm 左右;引入超声

波后, Ni-B 团簇的尺寸显著减小,但大小不一且呈不规则球形。选区电子衍射(图略)结果显示,超声波引入前后,样品的衍射谱呈现两个连续的衍射圆环。其中,外环为非晶态碳支持膜的非晶态碳膜衍射环,内环是非晶态 Ni-B 合金的衍射环。选区电子衍射结果表明,超声波引入后, Ni-B 在 MgO 上也以非晶态的形式存在。对于负载型 Ni-B/MgO 催化剂,引入超声波前, MgO 载体上的 Ni-B 团簇为球形或半球形,粒径在 40 ~ 50 nm;引入超声波后,块状 MgO 被超声波打碎, Ni-B 团簇减小到 15 ~ 20 nm,但仍呈球形或半球形。在化学镀镍过程中,溶液中的镍离子被活性金属表面生成的原子氢所还原,进而生成 Ni-B 团簇<sup>[26]</sup>。其中一部分团簇将沉

积在金属 (Ag) 表面上 (体现为 Ni-B 团簇的长大), 另一部分则扩散到镀液中. 由于所生成的 Ni-B 团簇自身具有催化镀液反应的能力, 故随着镀液中 Ni-B 团簇的增加, 化学镀镀速急剧加快, 化学镀迅速进入自催化反应阶段. 将超声波引入到化学镀过

程中, 有利于活性镍表面生成的 Ni-B 团簇扩散到溶液中, 从而能有效抑制 Ni-B 团簇在活性金属表面的沉积. 因此, 在适当条件下引入超声波能够有效抑制 Ni-B 团簇的生长, 同时保持 Ni-B 团簇的非晶态结构不受破坏.

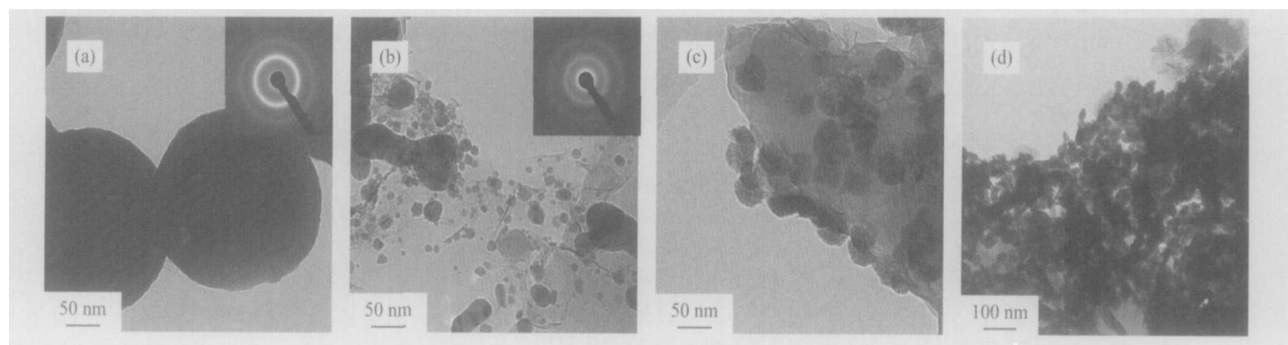


图 4 不同 Ni-B 和 Ni-B/MgO 样品的 TEM 照片

Fig 4 TEM images of different Ni-B and Ni-B/MgO samples

(a) Ni-B,  $P_O = 0$  W; (b) Ni-B,  $P_O = 80$  W; (c) Ni-B/MgO,  $P_O = 0$  W; (d) Ni-B/MgO,  $P_O = 80$  W

图 5 为不同 Ni-B/MgO 样品的 SEM 照片. 可以看出, 采用金属诱导化学镀法制得的 Ni-B/MgO 催化剂样品的 Ni-B 团簇分散均匀; 而超声波辅助制得的 Ni-B/MgO 催化剂样品中, Ni-B 团簇的高分散性得到保证, 且团簇尺寸显著减小.

将表 1 中样品 1 和样品 5 应用于环丁烯砜加氢

反应, 发现前者样品上环丁烯砜转化率为 60.3%, 后者样品上环丁烯砜转化率为 80.9%. 此结果显示, 和常规催化剂相比, 引入超声波制得的 Ni-B/MgO 催化剂具有更佳的催化性能. 这是由于超声波有助于生成粒径更小、分散度高的 Ni-B 团簇, 导致催化剂表面的活性镍浓度升高所致.

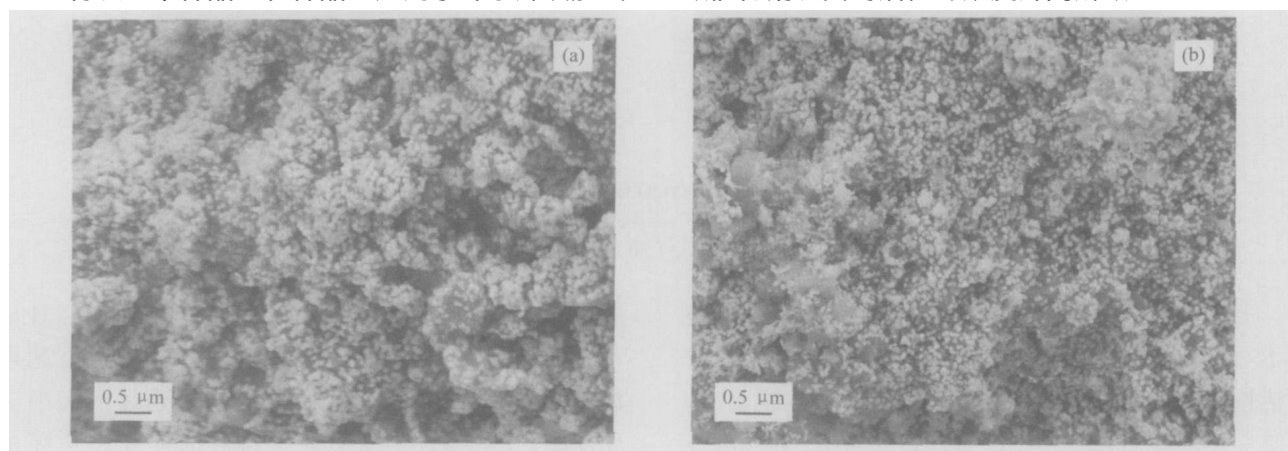


图 5 不同 Ni-B/MgO 样品的 SEM 照片

Fig 5 SEM images of different Ni-B/MgO samples

$P_O/W$ : (a) 0, (b) 80

### 2.3 超声波处理对 Ni-B/MgO 性质的影响

为进一步确认制备过程中引入超声波对 Ni-B/MgO 催化性能的促进作用, 作为对比, 在无水乙醇中考察了超声波处理对传统 Ni-B/MgO 催化剂性质的影响, 结果列于表 2. 随着超声时间的延长, 催化剂中 Ni/B 比先升后降. 文献 [27, 28] 已经证明, 超

声波处理能够除去催化剂表面多余的硼氧化物, 提高催化剂的分散度. 由表 2 可以看出, 超声波处理 5 ~ 40 min 时, 随着处理时间的延长, Ni-B/MgO 表面的部分 B 氧化物和 B 元素被超声波清洗除去, 导致 Ni/B 比提高; 但是, 催化剂表面的 B 元素被清洗完全后, Ni 元素开始溶解, 导致 Ni/B 比降低. 这直

接反映在环丁烯砜加氢反应中, 催化剂活性先升后降. 若将超声波处理时间进一步延长, Ni-B 团簇中 Ni/B 比显著提高, 但催化剂活性显著降低.

表 2 超声波处理对传统 Ni-B/MgO 催化剂性质的影响

Table 2 Influence of ultrasonic treatment on properties of conventional Ni-B/MgO catalyst

Sample	$t_T$ / min	w(Ni) / %	Composition	X(SE) / %
1	5	8.76	Ni <sub>75.3</sub> B <sub>24.7</sub>	60.2
2	10	8.74	Ni <sub>75.8</sub> B <sub>24.2</sub>	60.3
3	20	8.69	Ni <sub>76.4</sub> B <sub>23.6</sub>	61.1
4	40	8.68	Ni <sub>75.9</sub> B <sub>24.1</sub>	60.1
5	120	8.12	Ni <sub>79.1</sub> B <sub>20.9</sub>	32.5

Treatment conditions:  $V(\text{EtOH}) = 50 \text{ ml}$ ,  $m(\text{Ni-B/MgO}) = 1.0 \text{ g}$ , output frequency of ultrasonic wave  $f_0 = 40 \text{ kHz}$ ,  $P_0 = 80 \text{ W}$ ,  $T = 25$ .

图 6 为传统 Ni-B/MgO 经超声波处理后的 TEM 照片. 可以看出, 处理 20 min 后, Ni-B 团簇的形貌及尺寸与处理前 (见图 4(a)) 并未存在显著差

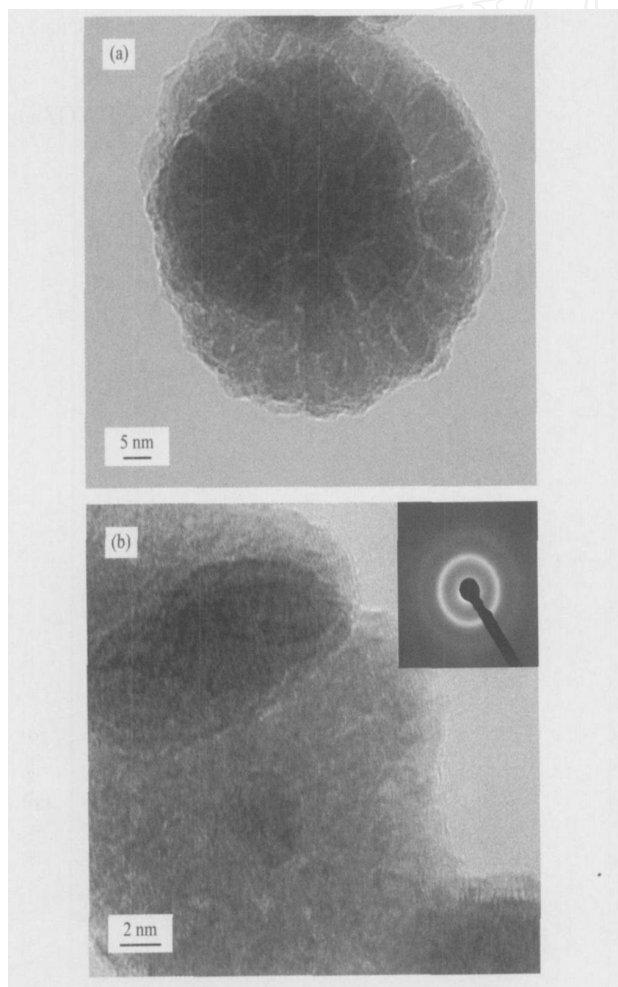


图 6 传统 Ni-B/MgO 催化剂经超声波处理后的 TEM 照片

Fig 6 TEM images of conventional Ni-B/MgO catalyst treated by ultrasonic wave for different time

(a) 20 min, (b) 120 min

别; 但是, 当处理 120 min 后, Ni-B 团簇的花瓣结构消失, 其形貌由球形向无规则形状转变, 团簇间的界面变得模糊. 这说明超声波场能够促使 B 元素在 Ni-B 团簇中扩散.

### 3 结论

在金属诱导化学镀过程中引入超声波制备 Ni-B/MgO 非晶态合金催化剂, 超声波能有效控制活性镍表面 Ni-B 团簇的沉积并提高化学镀镀速, 导致催化剂活性组分 Ni-B 团簇以更小的尺寸均匀负载, 催化剂表面活性镍浓度提高, 从而提高催化剂的催化加氢活性, 为制备负载型催化剂提供了一种有效的方法. 超声波输出功率和化学镀温度对催化剂性质具有一定的影响.

致谢 作者非常感谢国家纳米技术产业化基地和国家纳米技术与工程研究院对本工作的大力支持.

### 参 考 文 献

- 1 闵恩泽, 李成岳. 绿色石化技术的科学与工程基础. 北京: 中国石化出版社 (Min E Z, Li Ch Y. Base of Science and Engineering of Green Petrochemical Technology. Beijing: Chin Petrochem Press), 2002. 250
- 2 李同信, 张秀峰, 李合秋, 靳常德, 蒋育林, 崔建彤, 王大庆. 催化学报 (Li T X, Zhang X F, Li H Q, Jin Ch D, Jiang Y L, Cui J T, Wang D Q. *Chin J Catal*), 1995, **16** (4): 299
- 3 李同信, 张秀峰, 李合秋, 靳常德, 蒋育林, 崔建彤, 王大庆. 催化学报 (Li T X, Zhang X F, Li H Q, Jin Ch D, Jiang Y L, Cui J T, Wang D Q. *Chin J Catal*), 1995, **16** (5): 399
- 4 Deng J F, Li H X, Wang W J. *Catal Today*, 1999, **51** (1): 113
- 5 Chen Y. *Catal Today*, 1998, **44**(1-4): 3
- 6 Wang M W, Li F Y, Zhang R B. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 603
- 7 Deng J F. *Curr Top Catal*, 1999, **2**: 1
- 8 Chen X Y, Yang W L, Wang S, Qiao M H, Yan S R, Fan K N, He H Y. *New J Chem*, 2005, **29**: 266
- 9 王来军, 李伟, 张明慧, 陶克毅. 催化学报 (Wang L J, Li W, Zhang M H, Tao K Y. *Chin J Catal*), 2003, **24** (11): 816
- 10 李伟, 张明慧, 王鹏飞, 刘军力, 陶克毅. 应用化学 (Li W, Zhang M H, Wang P F, Liu J L, Tao K Y. *Chin J Appl Chem*), 2004, **21**(3): 231
- 11 王来军, 张明慧, 李伟, 王鹏飞, 陶克毅. 石油化工 (Wang L J, Zhang M H, Li W, Wang P F, Tao K Y. *Petrochem Technol*), 2004, **33**(1): 14

- 12 王来军, 张明慧, 李伟, 陶克毅. 催化学报 (Wang L J, Zhang M H, Li W, Tao K Y. *Chin J Catal*), 2005, **26** (2): 91
- 13 Wu Zh J, Zhang M H, Ge Sh H, Zhang Zh L, Li W, Tao K Y. *J Mater Chem*, 2005, **15**(46): 4928
- 14 卢银花, 张明慧, 李伟, 陶克毅, 薛永珍. 石油化工 (Lu Y H, Zhang M H, Li W, Tao K Y, Xue Y Zh. *Petrochem Technol*), 2005, **34**(6): 523
- 15 卢银花, 张明慧, 李伟, 陶克毅, 薛永珍. 石油化工 (Lu Y H, Zhang M H, Li W, Tao K Y, Xue Y Zh. *Petrochem Technol*), 2005, **34**(7): 681
- 16 葛少辉, 吴志杰, 张明慧, 李伟, 牟诗诚, 陶克毅. 应用化学 (Ge Sh H, Wu Zh J, Zhang M H, Li W, Mou Sh Ch, Tao K Y. *Chin J Appl Chem*), 2006, **23**(3): 268
- 17 Ge Sh H, Wu Zh J, Zhang M H, Li W, Tao K Y. *Ind Eng Chem, Res*, 2006, **45**(7): 2229
- 18 王勤, 杨海霞, 朱建, 陈兴凡, 李和兴. 上海师范大学学报 (自然科学版) (Wang Q, Yang H X, Zhu J, Chen X F, Li H X. *J Shanghai Teach Univ (Natur Sci)*), 2002, **31**(4): 57
- 19 Touyeras F, Hihn J Y, Delalande S, Viennet R, Doche M L. *Ultrason Sonochem*, 2003, **10**(6): 363
- 20 Touyeras F, Hihn J Y, Doche M L, Roisard X. *Ultrason Sonochem*, 2001, **8**(3): 285
- 21 Zhao Y, Bao C, Feng R, Chen Z. *Ultrason Sonochem*, 1995, **2**(2): S99
- 22 Touyeras F, Hihn J Y, Bourgoin X, Jacques B, Hallez L, Branger V. *Ultrason Sonochem*, 2005, **12**: 13
- 23 钟惠妹, 黄振霞, 许彩霞, 陈震. 电镀与涂饰 (Zhong H M, Huang Zh X, Xu C X, Chen Zh. *Electroplat Finish*), 2005, **24**(6): 8
- 24 Bartholomew C H, Farrauto R J. *J Catal*, 1976, **45**(1): 41
- 25 Li H X, Wang W J, Deng J F. *J Catal*, 2000, **191**(1): 257
- 26 Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Orlando, FL: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990. 1
- 27 王勤. [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学 (Wang Q. [MS Dissertation]. Shanghai: Shanghai Normal Univ), 2003
- 28 张静. [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学 (Zhang J. [MS Dissertation]. Shanghai: Shanghai Normal Univ), 2005

(Ed WGZh)