

# 化学镀 Cu-Co-P 非晶合金及其催化性能表征

李忠, 王丽娜, 季付翔, 谢广文

(青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 目的 优化 Cu-Co-P 非晶合金的化学镀工艺, 研究其对硼氢化钠水解制氢的催化性能。方法 以铁片为基体, 研究化学镀 Cu-Co-P 非晶合金的制备工艺, 探讨镀液成分对沉积速率、镀液稳定性及镀层质量的影响, 并根据研究结果筛选出化学镀 Cu-Co-P 的优化配方。采用该配方对氧化铝 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 基体施镀, 制备出负载型 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  非晶合金催化剂, 对其组成、形貌和结构等进行表征。利用硼氢化钠水解制氢实验, 评价制备的负载型 Cu-Co-P 多元合金催化剂的催化性能。结果 根据优化配方制备出的负载型非晶合金 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的比表面积为  $233\text{ m}^2/\text{g}$ , 相对组成为 57.85% Cu+39.69% Co 钴+2.46% P (均为质量分数)。45 °C 条件下, 在 20 mL 含 1 g 硼氢化钠和 1 g 氢氧化钠的溶液中, 硼氢化钠水解制氢的速率为  $1295\text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。结论 化学镀 Cu-Co-P 的优化配方组成为: 硫酸钴 20 g/L, 硫酸铜 0.7 g/L, 次亚磷酸钠 40 g/L, 柠檬酸钠 20 g/L, EDTA-2Na 10 g/L, 氟化铵 25 g/L。工艺参数为: 温度  $(85 \pm 1)^\circ\text{C}$ , pH=9。

**关键词:** 化学镀; Cu-Co-P; 非晶合金; 催化剂; 硼氢化钠; 水解

**中图分类号:** TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)08-0065-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.012

## Preparation of Cu-Co-P Amorphous Alloy by Electroless Deposition and Characterization of Its Catalytic Properties

LI Zhong, WANG Li-na, JI Fu-xiang, XIE Guang-wen

(College of Material Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To optimize the preparation process of Cu-Co-P amorphous alloy and to study its catalytic performance for hydrogen generation in the hydrolysis of sodium borohydride. **Methods** The amorphous alloy Cu-Co-P was prepared on iron sheets by electroless deposition method. The effects of bath composition on deposition rate, bath stability and coating quality were investigated. The optimized formulation was screened out based on the research results. The supported amorphous alloy catalysts Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  were synthesized according to the optimized formulation. The composition, surface morphology and phase structure of

收稿日期: 2015-06-01; 修订日期: 2015-07-07

Received: 2015-06-01; Revised: 2015-07-07

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2011EMM005)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Shandong (ZR2011EMM005)

作者简介: 李忠 (1987—), 男, 山东人, 硕士研究生, 主要研究非晶合金的制备与表征。

Biography: LI Zhong (1987—), Male, from Shandong, Master graduate student, Research focus: preparation and characterization of amorphous alloys.

通讯作者: 谢广文 (1965—), 男, 山东人, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面改性和非晶合金催化剂的制备。

Corresponding author: XIE Guang-wen (1965—), Male, from Shandong, Ph. D., Professor, Research focus: surface modification of materials and preparation of amorphous alloy catalyst.

the deposited Cu-Co-P/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst were characterized. The catalytic properties of the prepared multiple amorphous alloy catalysts Cu-Co-P were investigated using the hydrolysis reaction of sodium borohydride solution. **Results** The BET surface area of the obtained supported Cu-Co-P/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphous alloy catalyst was  $233 \text{ m}^2/\text{g}$ , and it contained 57.85wt% Cu, 39.69wt% Co and 2.46wt% P. A hydrogen generation rate of  $1295 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{min})$  was achieved at  $45^\circ\text{C}$  by hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$  solution containing 1 g  $\text{NaBH}_4$  and 1 g  $\text{NaOH}$ . **Conclusion** The optimized electroless plating formulation of Cu-Co-P was 20 g/L cobalt sulfate heptahydrate, 0.7 g/L copper sulfate pentahydrate, 40 g/L sodium hypophosphite monohydrate, 20 g/L trisodium citrate dehydrate, 10 g/L ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt and 25 g/L ammonium fluoride. The process was controlled at  $(85 \pm 1)^\circ\text{C}$  and  $\text{pH}=9$ .

**KEY WORDS:** electroless plating; Cu-Co-P; amorphous alloy; catalysts;  $\text{NaBH}_4$ ; hydrolysis

随着现代科技的飞速发展,人们对材料的性能提出了各种各样的要求。现有的材料性能已经不能完全满足工业发展的需要,开发品质优良、性能各异的新材料十分必要。

化学镀是便捷、高效的材料表面改性技术之一。由于化学镀法所制备的镀层具有硬度高、抗腐蚀性强、耐磨损性好、高温条件下结构稳定等一系列优点,同时工艺简单,操作方便,因此化学镀在材料表面改性领域得到了关注和发展。

非晶合金又称为金属玻璃,早在 20 世纪 60 年代,非晶合金就已经在磁性材料和防腐材料等方面得到广泛应用,而作为催化材料则开始于 20 世纪 80 年代。非晶合金具有短程有序、长程无序结构,这就使材料具有很多配位不饱和原子,有较高的表面活性中心密度和对反应物原子的吸附能力。另外理论上,非晶合金不存在晶界、位错和偏析等缺陷,组成均一,不会出现不利于催化的现象,这就使得非晶合金催化剂拥有非常高的催化活性和选择性。1980 年,Smith 等<sup>[1]</sup>发表了第一篇关于非晶合金催化剂的文章,之后国内外研究者<sup>[2-5]</sup>便开始深入系统地研究不同成分的非晶合金催化剂。Wang 等<sup>[6]</sup>以氧化铝为载体,通过化学镀法合成了 Co-W-P 催化剂,并用其催化硼氢化钠水解制氢,在  $45^\circ\text{C}$  下,其氢气产生速率为  $11.82 \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。Patel 等<sup>[7]</sup>以 Co-B 催化剂为基础,添加 Ni, Fe, Cu, Cr, Mo 和 W 等过渡金属元素合成了三元合金催化剂,并催化硼氢化钠水解制氢,研究发现, Cr, W, Mo 和 Cu 等都能使氢气的产生效率提升 3~4 倍。Fernande 等<sup>[8]</sup>通过化学还原法合成了四元合金催化剂 Co-M-B-P (M=Cr, Mo, W, Cu),探讨了 Cr, Mo, W 和 Cu 掺杂对 Co-B 催化剂催化水解氨硼烷的影响。由于四元合金 Co-M-B-P 中 M 和 P 的双重相互作用,催化剂的催化效率显著提升。

传统制备非晶合金催化剂的方法是骤冷法<sup>[9-10]</sup>,但该方法过程复杂,而且制备出的催化剂比表面积

小,因此目前最常用的是以  $\text{KBH}_4$  或  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  为还原剂的化学镀法<sup>[11-14]</sup>。文中探索了化学镀法制备 Cu-Co-P 非晶合金的配方及工艺参数,并对所制备出的 Cu-Co-P/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的结构、性能等进行了表征。实验表明,负载后的 Cu-Co-P/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂具有较大的比表面积和催化活性。

## 1 实验

### 1.1 化学镀配方和工艺

负载型非晶态合金 Cu-Co-P/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的制备步骤为: $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球(直径 2.5~3.5 mm)→敏化→水洗→活化→水洗→干燥→称量( $m_1$ )→化学镀 I→水洗→干燥→称量( $m_2$ )→化学镀 II→水洗→干燥→称量( $m_3$ )。

敏化和活化均在室温下进行。敏化液的配方为:50 mL/L 盐酸,10 g/L 氯化亚锡。活化液的配方为:20 mL/L 盐酸,0.5 g/L 氯化钯。

化学镀 II 镀液初始配方为:硫酸钴 20 g/L,硫酸铜 0.2~1.2 g/L,硫酸镍 0~1.2 g/L,次亚磷酸钠 30~60 g/L,柠檬酸钠 20 g/L,EDTA-2Na 5~25 g/L,氟化铵 25 g/L。工艺条件为:温度  $(85 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=9$ ,  $t_1$ (铁片)=30 min,  $t_2$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )=120 s。

先用 25 mm×40 mm 的铁片优化镀液配方,然后采用两步化学镀法,用优化后的配方在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  上镀覆 Cu-Co-P 镀层。优化镀液配方的具体过程如下:

1) 对铁片进行预处理,即先用盐酸与蒸馏水体积比 1:1 的稀盐酸敏化处理 3 min,再用脱脂棉擦除铁片表面的油脂等污渍,最后用盐酸与蒸馏水体积比 3:7 的稀盐酸活化处理 45 s。

2) 按一定顺序配制好镀液,并放入  $85^\circ\text{C}$  的恒温水浴锅中水浴加热到指定温度。

3) 放入称量好的铁片进行化学镀,30 min 后取

出并称量。

4) 重复步骤1—3,调节化学镀液中的某一成分,优化最终配方。

在化学镀工艺中,镀层沉积速率是衡量金属离子沉积快慢的一个重要物理量,文中在保障实验误差不超过5%的前提下,采用增重法进行测定。沉积速率  $v = (m_3 - m_1) / (S \cdot t_1)$ ,  $v$  的单位为  $\text{mg} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ,  $S$  为铁片的表面积( $\text{cm}^2$ )。

将用氯化亚锡和氯化钼敏化活化好的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  小球在高镍型<sup>[3]</sup> Ni-Co-P 镀液中反应 20 s,使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  小球表面均匀附着一层 Ni-Co-P 镀层,水洗干燥后,再放入优化配方的镀液中施镀 120 s,干燥后备用。

## 1.2 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 非晶合金催化剂的表征及性能测试

样品形貌分析采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(日本电子公司);物相分析采用 D/max-500 型 X 射线衍射仪(日本理学公司);成分分析采用 IN-CA 型能量色散 X 射线谱仪(英国 Oxford)和 PRO-FILE SPEC 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Leeman 公司);比表面积测试采用 ASAP-2020 型全自动比表面分析仪(美国 Micromeritic 公司)。

催化性能测试方法为:将 1 g 硼氢化钠溶解在 20 mL 5% (质量分数)的氢氧化钠溶液中,然后将溶液转移到 100 mL 的三口烧瓶中,水浴加热到 45 ℃。准确称量 1.5 g 负载率为 4.0% 的 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  非晶合金催化剂加入到三口烧瓶中,用秒表开始计时。对时间和氢气产生的总量作图,以此表征 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的催化效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表征

图 1 是负载型非晶合金 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的扫描照片。可以看出,催化剂表面布满了许多点状或球状的小凸起,这在一定程度上增加了其比表面积。BET 测试结果表明,该催化剂的比表面积为  $233 \text{ m}^2/\text{g}$ ,其氮气吸附脱附曲线如图 2 所示。从图 2 可知,该曲线属于 VI 型等温线<sup>[15]</sup>。这种类型的等温线具有吸附等温线和脱附等温线不一致的典型特征,可以观察到迟滞回线,在相对压力  $P/P_0$  值更高的区域可观察到一个平台。这种类型的等温线一般由介孔

材料(孔径介于 2 ~ 50 nm)所产生,在很多催化材料中都可以看到。例如,Chen 等<sup>[16]</sup>通过水热法合成的  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  催化剂催化间二硝基苯液相加氢反应;刘炳泗等<sup>[17]</sup>采用金属离子直接插入法合成的 Cu-MCM-41 吸附剂吸附商品化的 FCC 柴油,并对其进行脱硫处理。

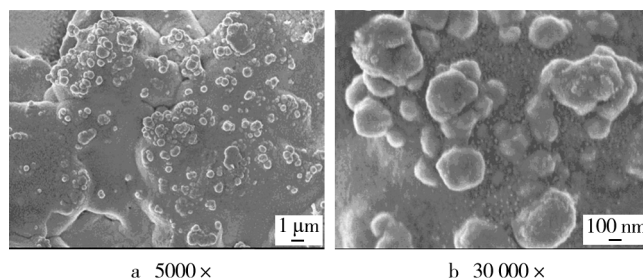


图 1 负载型非晶合金 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂在不同放大倍数下的 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of the electroless plating Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  amorphous alloy coating catalysts at different magnifications

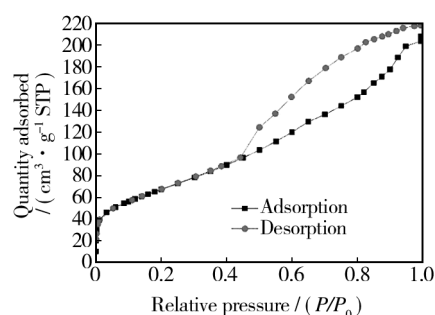


图 2 负载型非晶合金 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂吸附脱附曲线

Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherm of the supported Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  amorphous alloy catalysts

图 3 为负载型非晶合金 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 EDS 谱图。从谱图上可以看到,通过化学镀法在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  小球上成功沉积了 Cu-Co-P 合金镀层,其中含铜 57.85%,钴 39.69%,磷 2.46% (均为质量分数)。图 4 是负载型非晶态 Cu-Co-P 合金在不同温度下退火处理后的 XRD 谱图。可以看出,未退火处理的催化剂的 XRD 谱图上,  $2\theta \approx 45^\circ$  附近有一个特征弥散峰(曲线 a),这是非晶态合金的典型特征峰,说明此时镀层结构是非晶态。催化剂经 360 ℃ 退火处理后,XRD 谱图上的弥散峰开始逐渐向小而尖锐的衍射峰转变(曲线 b),标志着镀层开始向晶态转变,此时镀层主要还是非晶态结构,但已经含有少量微晶结构。催化剂经 500 ℃ 退火处理后,镀层完全转变为晶态,并且成分也发生了变化(曲线 c)。

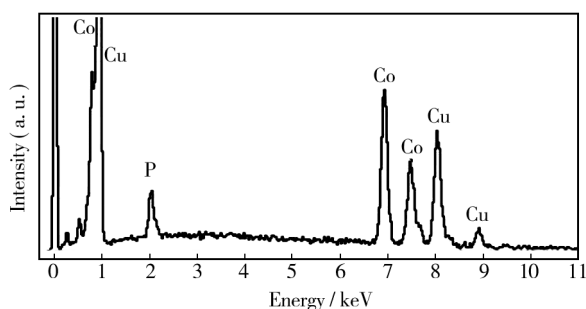


图3 Cu-Co-P合金的EDS图谱

Fig. 3 EDS diffraction pattern of Cu-Co-P alloy

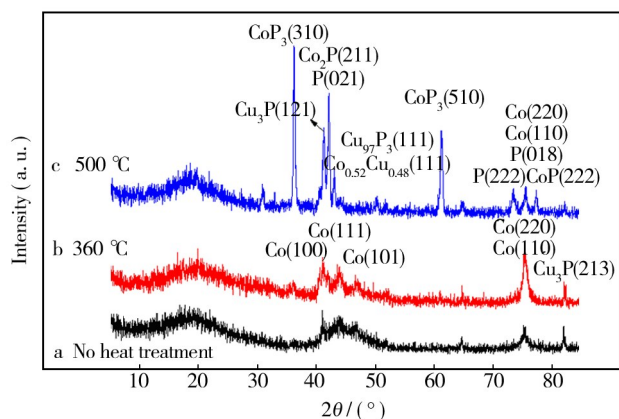


图4 化学镀Cu-Co-P镀层的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of electroless Cu-Co-P coating

## 2.2 EDTA-2Na 浓度对沉积速率的影响

实验中采用双络合剂法对金属盐离子进行络合。根据前人的研究<sup>[18]</sup>,固定主络合剂柠檬酸钠的质量浓度为20 g/L,将其先与Co<sup>2+</sup>络合,之后用溶解好的EDTA-2Na溶液络合Cu<sup>2+</sup>。由于EDTA-2Na与Cu<sup>2+</sup>的络合比为1:1<sup>[19]</sup>,因此在将络合的Cu<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>混合时,过量的EDTA-2Na会继续与没有完全络合的Co<sup>+</sup>发生络合。如图5所示,随着镀液中EDTA-2Na浓度

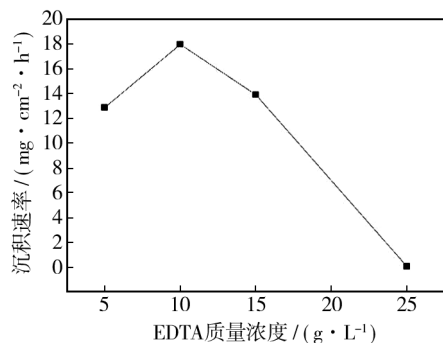


图5 EDTA-2Na 浓度对Cu-Co-P镀层沉积速率的影响

Fig. 5 Effect of EDTA-2Na concentration on the deposition rate of Cu-Co-P coating

的增加,镀层沉积速率先升高,后迅速下降。这可以解释为:络合剂与镀液中的铜和钴形成可溶性络合物,EDTA-2Na和柠檬酸钠的稳定常数都比较大,它们可以有效防止镀液中铜和钴的氢氧化物沉淀产生,并可控制镀液中Cu<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>的浓度。当EDTA-2Na的浓度较低时,镀液稳定性较差,很容易产生絮状沉淀;当EDTA-2Na浓度很高时,镀液中Cu<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>浓度降低,镀层沉积速率也相应降低。

## 2.3 次亚磷酸钠浓度对沉积速率的影响

如图6所示,随次亚磷酸钠浓度升高,Cu-Co-P镀层沉积速率先增加,在NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>质量浓度为40 g/L时达到最大值,然后迅速降低。这是由于开始时,镀液中次亚磷酸根离子浓度增加,增强了次亚磷酸根的还原能力,表现为施镀时Cu-Co-P镀层沉积速率加快;但当次亚磷酸根离子质量浓度超过40 g/L时,镀槽上和镀液中容易产生沉淀,使镀液成分破坏,引起镀液的分解。

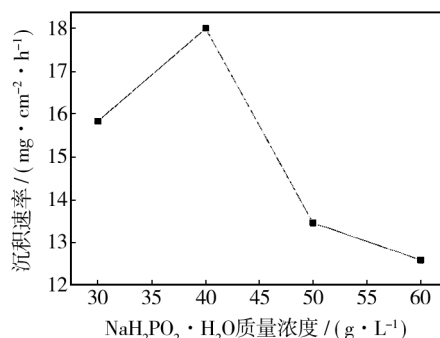


图6 次亚磷酸钠浓度对Cu-Co-P镀层沉积速率的影响

Fig. 6 Effect of NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> concentration on the deposition rate of Cu-Co-P coating

## 2.4 硫酸铜浓度对沉积速率的影响

如图7所示,随着硫酸铜浓度的增加,镀层沉积

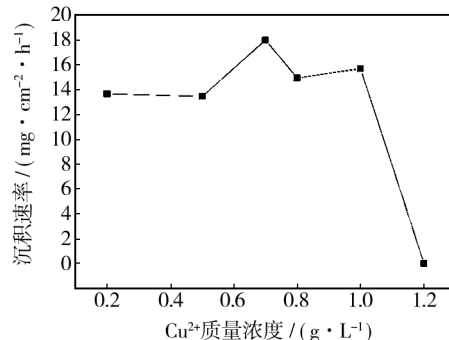


图7 硫酸铜浓度对Cu-Co-P镀层沉积速率的影响

Fig. 7 Effect of CuSO<sub>4</sub> concentration on the deposition rate of Cu-Co-P coating



速率略有升高,在硫酸铜质量浓度为 0.7 g/L 时达到最大值,随后略有下降。当硫酸铜质量浓度达到 1.2 g/L 时,反应停止。综合分析可知,在硫酸铜浓度相对较低时(0~1.0 g/L), $\text{Cu}^{2+}$ 对镀层沉积速率的影响不大,而超出该范围后,镀液成分发生极大改变,原有的络合剂、还原剂等条件不足以维持化学镀反应的进行,反应终止。

## 2.5 $\text{Ni}^{2+}$ 浓度对沉积速率和硼氢化钠水解制氢性能的影响

$\text{Ni}^{2+}$ 在化学镀 Cu-Co-P 中主要起催化剂的作用,除了对 Cu-P 非晶合金镀层有整平作用外,还可以促进 Cu-P 合金的共沉积,当溶液中有  $\text{Co}^{2+}$  时,还可以抑制  $\text{Co}^{2+}$  的快速沉积<sup>[20]</sup>。图 8 为 Cu-Co-P 非晶合金镀层沉积速率随  $\text{Ni}^{2+}$  浓度的变化,图 9 为镀液中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度对硼氢化钠水解制氢的影响。对图 9 数据计算可知,当镀液中不添加  $\text{Ni}^{2+}$  时,氢气的产生速率为 1295 mL/(g·min);随着镀液中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度的增加,硼氢化钠水解制氢速率逐渐降低,并在  $\text{Ni}^{2+}$  质量浓度为 0.5 g/L 时降到最低值 779 mL/(g·min);当  $\text{Ni}^{2+}$  质量浓度增加到 1 g/L 时,硼氢化钠水解制氢速率上升到 926 mL/(g·min);再继续增加  $\text{Ni}^{2+}$  的浓度,硼氢化钠水解制氢速率基本保持不变,当催化剂  $\text{Ni}^{2+}$  的质量浓度达到 1.5 g/L 时,制氢速率为 969 mL/(g·min)。综合分析  $\text{Ni}^{2+}$  浓度对 Cu-Co-P 镀层沉积速率和对硼氢化钠水解制氢速率的影响可知, $\text{Ni}^{2+}$  虽然能提高镀层的沉积速率,但并不利于提高硼氢化钠水解制氢的速率。造成这种结果的可能原因是, $\text{Ni}^{2+}$  加快了镀层的沉积速度,使 Cu-Co-P 非晶合金催化剂在载体表面团聚,造成催化剂表面活性中心密度降低,进而使氢气产生速率下降<sup>[7]</sup>,因此在化学镀 Cu-Co-P 配方中不宜添加  $\text{Ni}^{2+}$ 。

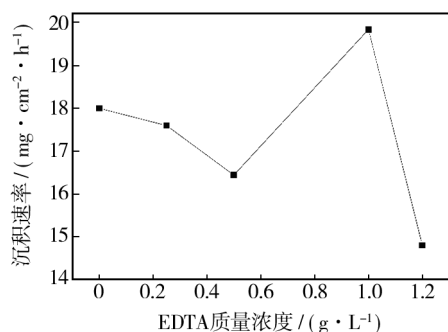


图 8  $\text{Ni}^{2+}$  浓度对 Cu-Co-P 镀层沉积速率的影响

Fig. 8 Effect of  $\text{Ni}^{2+}$  concentration on the deposition rate of Cu-Co-P coating

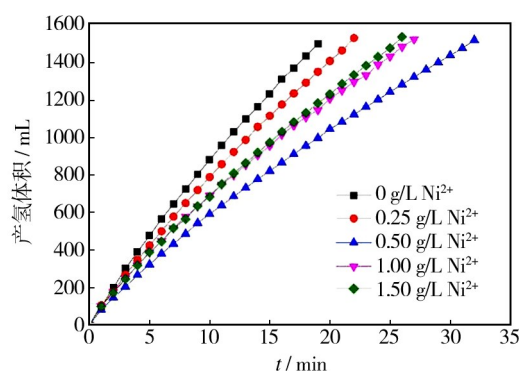


图 9  $\text{Ni}^{2+}$  浓度对硼氢化钠水解制氢性能的影响

Fig. 9 Effect of  $\text{Ni}^{2+}$  concentration on hydrogen generation from sodium borohydride solution

## 3 结论

1) 化学镀法合成 Cu-Co-P 非晶合金催化剂的最优化学镀配方及工艺条件为:硫酸钴 20 g/L,硫酸铜 0.7 g/L,次亚磷酸钠 40 g/L,柠檬酸钠 20 g/L,EDTA-2Na 10 g/L,氟化铵 25 g/L;温度(85±1) °C, pH=9。

2) 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为基体,通过化学镀法合成了表面布满点状或者球状的负载型 Cu-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  非晶合金催化剂,通过硼氢化钠水解制氢实验测得其催化产氢速率为 1295 mL/(g·min)。

## 参考文献

- [1] SMITH G V, BROWER W E, MATYJASZCZYK M S, et al. Amorphous Alloy Catalysts[C]//Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis. Tokyo: [s. n.], 1980: 355.
- [2] ZHAO G H, REN C, HE Y D. Ni-P-multiwalled Carbon Nanotubes Composite Coatings Prepared by Mechanical[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206: 2774—2779.
- [3] 李忠, 赵兴蕾, 王丽娜, 等. 负载型非晶合金催化剂 Ni-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化硼氢化钠水解制氢[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版, 2014, 35(5): 582—586.  
LI Zhong, ZHAO Xing-lei, WANG Li-na, et al. Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution Using Supported Amorphous Alloy Ni-Co-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2014, 35(5): 582—586.
- [4] MUIR S S, CHEN Z G, WOOD B J, et al. New Electroless Plating Method for Preparation of Highly Active Co-B Catalysts for  $\text{NaBH}_4$  Hydrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 414—425.

- [5] 吕少勇,刘连川,宋安康,等.非晶态镍磷合金空心微球的制备及其催化加氢性能[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2012,33(1):17—20.  
LYU Shao-yong, LIU Lian-chuan, SONG An-kang, et al. Preparation and Hydrogenation Catalytic Properties of Amorphous Ni-P Alloy Hollow Microspheres[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2012, 33(1): 17—20.
- [6] WANG L N, LI Z, LIU X, et al. Hydrogen Generation from Alkaline  $\text{NaBH}_4$  Solution Using Electroless-deposited Co-W-P Supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(25): 7965—7973.
- [7] PATEL N, FERNANDES R, MIOTELLO A. Promoting Effect of Transition Metal-doped Co-B Alloy Catalysts for Hydrogen Production by Hydrolysis of Alkaline  $\text{NaBH}_4$  Solution [J]. Journal of Catalysis, 2010, 271(2): 315—324.
- [8] FERNANDES R, PATEL N, PARIS A, et al. Improved  $\text{H}_2$  Production Rate by Hydrolysis of Ammonia Borane Using Quaternary Alloy Catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(8): 3313—3322.
- [9] 熊中强,米镇涛,张香文.非晶态合金催化剂研究[J].化学进展,2005,17(4):614—621.  
XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen. Preparation and Application of Amorphous Alloy Catalyst [J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(4): 614—621.
- [10] 曾平莉,江玲超,周莉.负载型非晶态合金催化剂的制备及应用研究[J].浙江化工,2009,40(6):9—13.  
ZENG Ping-li, JIANG Ling-chao, ZHOU Li. Progress in Preparation and Application of Amorphous Alloy Catalysts [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2009, 40(6): 9—13.
- [11] 孔德军,王进春,刘浩.化学镀非晶态 Ni-P 镀层的摩擦与磨损性能[J].中国有色金属学报,2014,24(10):2519—2524.  
KONG De-jun, WANG Jin-chun, LIU Hao. Friction and Wear Properties of Amorphous Ni-P Coating Prepared by Electroless Plating [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2519—2524.
- [12] 徐震宇,姜世杭,刘阳达,等.化学镀 Ni-W-P 合金镀层的耐蚀性研究[J].科技创新导报,2014(14):26—27.  
XU Zhen-yu, JIANG Shi-hang, LIU Yang-da, et al. Study on the Corrosion Resistance of Electroless Ni-W-P Alloy Coating [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2014(14): 26—27.
- [13] 马静,李强,李永刚,等. Zr-8.8Al 合金化学镀前浸锌处理工艺研究[J].稀有金属材料与工程,2015,44(2):433—437.  
MA Jing, LI Qiang, LI Yong-gang, et al. Zn-dipping Pre-plating Process for Electroless Plating on Zr-8.8Al Alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(2): 433—437.
- [14] 张翠杰,刘贯军,张培彦. Ni-P-PTFE 化学复合镀工艺优化及镀层性能研究[J].表面技术,2015,44(1):102—105.  
ZHANG Cui-jie, LIU Guan-jun, ZHANG Pei-yan. Process Optimization of Electroless Ni-P-PTFE Composite Plating and Research on the Coating Performance [J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 102—105.
- [15] BRUNAUER S, DEMING L S, DEMING W E, et al. On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases [J]. Journal of the American Chemical Society, 1940, 7(62): 1723—1732.
- [16] CHEN D, GUO Z, SUN T, et al. Controlled Synthesis and Catalytic Properties of Mesoporous Nickel-Silica Core-Shell Microspheres with Tunable Chamber Structures [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(9): 2344—2348.
- [17] 刘炳泗,徐丹凤,吴祚祥.新型 Cu-MCM-41 吸附剂的制备及其对柴油的吸附脱硫性能[J].催化学报,2006,27(5):372—374.  
LIU Bing-si, XU Dan-feng, WU Zuo-xiang. Preparation of a Cu-MCM-41 Adsorbent and Its Desulfurization Performance for Diesel Fuel [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(5): 372—374.
- [18] LI Z, LI H L, WANG L N, et al. Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution Using Supported Amorphous Alloy Catalysts (Ni-Co-P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(27): 14935—14941.
- [19] 孙长顺,金奇庭,秦莉红,等. EDTA 铜络合离子在天然膨润土上的吸附研究[J].西安建筑大学学报:自然科学版,2008,40(1):137—141.  
SUN Chang-shun, JIN Qi-ting, QIN Li-hong, et al. Study on the Adsorption of Copper Complex on Bentonite in the Presence of EDTA [J]. Journal of Xi'an University of Architecture and Technology: Natural Science Edition, 2008, 40(1): 137—141.
- [20] 张颖,王晓轩,李相波.化学镀 Co-Cu-P 合金工艺[J].材料保护,2003,36(7):34—36.  
ZHANG Ying, WANG Xiao-xuan, LI Xiang-bo. Electroless Co-Cu-P Alloy Plating Technology [J]. Materials Protection, 2003, 36(7): 34—36.