

Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 光催化氨硼烷水解制氢性能

李蓉¹, 康梦奇¹, 陈辛顺¹, 冯佳佳¹, 许立信^{1*}, 万超^{1,2,3,4*}

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 南开大学 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071; 3. 常州大学 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 4. 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 首先, 以三聚氰胺为前驱体、氯化锂为模板剂, 通过熔盐法制备了碳氮纳米片 (CN); 然后, CN、六氯三聚磷腈和 2,6-二氨基吡啶通过溶剂热反应制备了二维层状结构复合载体 POM-CN; 最后, 以 POM-CN 为载体, 采用浸渍还原法制备了系列 NiCu/POM-CN 催化剂。采用 TEM、SEM、XPS、XRD、FTIR、ICP-AES 和 UV-Vis DRS 对其进行了结构组成和微观形貌表征; 通过单因素变量法探究了不同因素 [n(Ni) : n(Cu)、氨硼烷 (AB) 浓度、催化剂质量、反应温度、可见光照条件] 对 NiCu/POM-CN 催化 AB 水解制氢的影响, 并考察了最优催化剂的循环稳定性。结果表明, 在可见光照射下, n(Ni) : n(Cu)=0.4 : 0.6 制备的催化剂 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 具有优异的催化活性, 催化 AB 水解制氢的反应活化能为 52.75 kJ/mol, 转换频率高达 1774.6 h⁻¹, 是无可见光条件下的 2.9 倍; AB 水解制氢的反应速率受 AB 浓度的影响很小, 但随着反应温度的升高和 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 用量的增加而提高; 经过 5 次循环测试后, Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 仍保持较高的催化活性。Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 的催化活性得益于 POM-CN 复合载体、NiCu 双金属的合金效应及金属与载体间的强烈相互作用。

关键词: 熔盐法; 溶剂热法; 光催化; 氨硼烷; 水解制氢; 催化技术

中图分类号: TQ116.2; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 06-1306-10

Photocatalytic hydrogen production performance of Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN for hydrolysis of ammonia borane

LI Rong¹, KANG Mengqi¹, CHEN Xinshun¹, FENG Jiajia¹, XU Lixin^{1*}, WAN Chao^{1,2,3,4*}

[1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China; 2. Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 4. College of Chemical Engineering and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China]

Abstract: Carbon and nitrogen nanosheets (CN) were synthesized by molten salt method using melamine as precursor and lithium chloride as templating agent, which was then reacted with hexachlorotriphosphazene and 2,6-diaminopyridine via solvothermal method to obtain two dimensional laminar composite carrier POM-CN. Finally, a series of NiCu/POM-CN catalysts were prepared by impregnation reduction method using POM-CN as carrier, and characterized by TEM, SEM, XPS, XRD, FTIR, ICP-AES and UV-Vis DRS for structure composition and micromorphology. The influence of different factors [n(Ni) : n(Cu), ammonia borane (AB) concentration, catalyst mass, reaction temperature, visible light condition] on AB hydrolysis to hydrogen by NiCu/PEM-CN were analyzed by single factor variable method, and the cycle stability of

收稿日期: 2024-06-03; 定用日期: 2024-07-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240445

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (22108238) 和联合项目 (U22A20408); 安徽省自然科学基金青年基金项目 (1908085QB68); 中国博士后面上项目 (2019M662060), 派出项目 (PC2022046) 和特别资助站中项目 (2020T130580); 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室 (BM2012110); 绿色能源与环境催化福建省高校重点实验室开放课题 (FJ-GECC202204); 2022、2023 年国家级大学生创新创业训练计划项目 (202210360037, S202310260212); 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放基金资助项目 (BWPU2023KF06)

作者简介: 李蓉 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 3276151691@qq.com. 联系人: 许立信 (1971—), 男, 教授, E-mail: lxxu@hotmail.com; 万超 (1989—), 男, 副教授, E-mail: wanchao@zju.edu.cn.

the optimal catalyst was also evaluated. The results showed that the Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN catalyst prepared from $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu}) = 0.4 : 0.6$ exhibited excellent catalytic properties, with the activation energy of catalytic AB hydrolysis to hydrogen production of 52.75 kJ/mol, a TOF of 1774.6 h⁻¹ under the visible light irradiation, which was 2.9 times the one without visible light irradiation. The reaction rate of AB hydrolytic hydrogen production was little affected by AB concentration, but increased with the increase of reaction temperature and Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN mass. The catalyst still maintained a high catalytic activity after 5 cycle tests. The catalytic activity of Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN was attributed to the POM-CN composite carrier, the alloying effect of NiCu bimetal, and the strong interactions between metal and carrier.

Key words: molten salt method; solvothermal method; photocatalysis; ammonia borane; hydrogen hydrolysis; catalysis technology

寻找一种清洁、理想的能源载体来取代化石燃料已成为全球可持续能源供应的重点。氢具有丰富的存在形式、高能量密度和环境友好性,被认为是可以满足日益增长的有效和清洁能源供应需求的最佳替代能源载体之一^[1-2]。氢的有效储存和释放技术是中国向氢动力社会转型的必要条件,这是保障未来长期能源安全的一种可能的解决方案^[3-5]。氨硼烷(AB)^[6-9]的氢含量(质量分数 19.6%)较高,在常温储存条件下稳定性高,毒性极低,被确定为化学储氢的主要载体之一。除了热分解^[10]生成氢气外,在温和的催化剂作用下,单位物质的量的 AB 水解可以产生 3 倍的氢气,这是 AB 释放氢气的有效途径。因此,探究温和条件下高活性、低成本催化 AB 水解制氢的催化剂成为此领域的研究重点。

催化 AB 水解制氢的催化剂主要由金属活性组分和载体组成。其中,金属活性组分可以是贵金属^[11-13]也可以是非贵金属^[14-16],贵金属因储量较少、价格高昂等问题受到限制,故非贵金属催化剂成为研究重点。YAN 等^[17]将原位合成法制备的 FeNi 合金用于 AB 水解制氢,所制备的纳米合金具有较高的催化活性。结果表明,不同金属之间的协同作用可以调节催化剂的电子结构,因此,通过组分调控的双金属或多金属复合催化剂具有较优的活性^[18]。ZHANG 等^[19]通过调整不同的 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ni})$ 制备了一系列双金属催化剂。此催化剂由镍纳米球包裹的微小铜立方体形成具有多孔分层的立方体笼状微观结构,从 Cu 到 Ni 的电荷转移引起了两者之间的协同效应,从而使双金属催化剂具有更好的催化性能。 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ni}) = 0.8 : 0.2$ 制备的催化剂 Cu_{0.8}Ni_{0.2} 可以在 8 min 内催化 AB 完全反应释放出氢,表观活化能为 40.53 kJ/mol,催化剂重复使用 5 次后仍能保持 78% 的初始催化活性。ZHANG 等^[20]研究了 NiCu 合金负载氮化碳纳米片(Ni_xCu_y/CNS)催化 AB 的水解反应,发现 NiCu/CNS 在可见光照射下 AB 水解的转换频率(TOF)比在黑暗条件下高近 3.5 倍。光电化学性能测试结果表明,合金效应、金属-半导体

界面的 Mott-Schottky 异质结以及可见光照射下局域表面等离子体共振,这 3 种因素协同作用提高了 Ni 活性位点的局域电子密度,从而提高了 NiCu/CNS 的光催化活性。

本文拟通过熔盐法和溶剂热法制备了二维层状结构复合载体(POM-CN),再通过浸渍还原法制备了催化剂 NiCu/POM-CN,通过 TEM、SEM、XPS、XRD、FTIR、ICP-AES 和 UV-Vis DRS 等表征手段探究催化剂的形貌和组成。通过单因素变量法探究不同因素对 NiCu/POM-CN 催化 AB 水解制氢的影响。以期期为高活性、低成本催化 AB 水解制氢催化剂的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六氯三聚磷腈(Cl₆N₃P₃)、2,6-二氨基吡啶、硼氢化钠、三聚氰胺(C₃H₃N₆)、氯化锂(LiCl), AR, 阿达玛斯试剂(中国)公司;四氢呋喃、三乙胺、无水乙醇(质量分数 99.7%)、六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O)、二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、氢氧化钠, AR, 国药集团化学试剂有限公司; AB(质量分数 97%), 上海麦克林生化科技股份有限公司;去离子水, 自制。

JSM-6490 型扫描电子显微镜(SEM)、JEM-2000FX 透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL; D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司; K-Alpha+型 X 射线光电子能谱仪(XPS)、Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; UV-3600Plus 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS), 日本 Shimadzu 公司; 720 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES), 美国 Agilent 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 CN 纳米片的制备

称取 2.0 g 的 C₃H₃N₆、10.0 g 的 LiCl 于研钵中,

快速研磨均匀后平铺在石英舟内,放入管式炉中焙烧。在静态空气中以 5 K/min 的升温速率升至 653 K,保温 2 h 后以 8 K/min 升温速率继续升温至 823 K,保温 4 h。待冷却至室温后,研磨得到浅黄色固体粉末约 1.4 g。将得到的样品放入烧杯中,加入 500 mL 去离子水,放在磁力搅拌器上搅拌 24 h 后更换水溶液进行二次水洗。水洗完成后,以 8000 r/min 离心并在 338 K 下干燥 12 h,得到淡黄色粉末状 CN 纳米片约 1.2 g,产率 60%。

1.2.2 POM-CN 的制备

称取 1.0 g CN 纳米片、0.3477 g 六氯三聚磷腈和 0.3274 g 2,6-二氨基吡啶于 100 mL 烧杯中,加入 25 mL 四氢呋喃,快速搅拌;继续向其中加入 3.34 mL 三乙胺,搅拌均匀后将混合溶液转移至 100 mL 水热反应釜中,在 453 K 下进行溶剂热反应 3 h,反应结束后自然冷却至室温。用无水乙醇和水分别洗涤固体 3 次,去除其中未反应完全的前驱体。将洗涤后的固体在 253 K 下冷冻干燥 24 h,得到浅棕黄色固体粉末约 0.7 g,即载体 POM-CN,产率 41%。

1.2.3 NiCu/POM-CN 的制备

称取 200 mg 的 POM-CN 加入套杯中,再按照 $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu}) = 0 : 1, 0.2 : 0.8, 0.4 : 0.6, 0.6 : 0.4, 0.8 : 0.2, 1 : 0$ 分别移取 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配成的金属水溶液(质量浓度均为 10 g/L, Ni 和 Cu 总物质的量为 1 mmol)加入套杯中,室温下剧烈搅拌 24 h 后,连接低温恒温槽,在 270 K 下加入还原剂[氢氧化钠(0.16 g, 0.004 mol)和硼氢化钠(0.08 g, 0.002 mol)溶于 4 mL 去离子水中],恒温 270 K 搅拌还原 5 h。还原结束后,离心,去除上清液,所得固体在 338 K 下干燥 12 h,在研钵中充分研磨后得到一系列不同金属负载量的黑色粉末状 NiCu/POM-CN 催化剂,分别记为 Cu/POM-CN、 $\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}/\text{POM-CN}$ 、Ni/POM-CN。NiCu/CN 催化剂的制备与 NiCu/POM-CN 类似,仅需将 POM-CN 替换为 CN 纳米片。

1.3 表征和测试

1.3.1 表征

SEM 测试:取微量催化剂样品直接粘到导电胶上喷金拍摄形貌,采用低位二次电子(LEI)模式,工作电流 20 μA ,电子加速电压 5.0 kV。TEM 测试:将样品超声分散到无水乙醇中后滴在微栅碳膜上观察形貌结构,工作电压 200 kV。XPS 测试:使用 Al K_α 射线源,光斑大小为 400 μm ,工作电压 12 kV,灯丝电流 6 mA,并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。XRD 测试:使用 Cu 靶,管电压 40 V,管电流 40 mA, K_α 射线 $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$,扫描速率

5 ($^\circ$)/min,扫描范围 5 $^\circ$ ~90 $^\circ$ 。FTIR 测试:在吸收模式下对粉体常规压片进行测试,波数范围 4000~400 cm^{-1} 。UV-Vis DRS 测试:波长范围 200~800 nm,利用硫酸钡标准白板进行基线扫描,校正完成后放入待测样品采集谱图。ICP-AES 测试:向 5 mg 样品中加 0.5 mL 王水,于 60 $^\circ\text{C}$ 下消解 6 h,所得溶液加水定容至 25 mL,稀释一定倍数后进行测试。

1.3.2 催化 AB 水解制氢实验

在装有磁力搅拌子的特制光反应器(直径 7 cm,高 9 cm)中装填 50 mg 催化剂,设置转速为 450 r/min,并将反应器外端与低温恒温槽连接,反应温度设为 298 K。对反应装置进行检漏以保证反应过程中装置气密性良好。打开氙灯($\lambda > 400 \text{ nm}$),将光源聚焦于光反应器上,待温度稳定后,将在同一温度下预热过的 2 mL AB 水溶液(浓度为 0.5 mol/L)用注射器注入反应器中,开始光催化 AB 水解反应。从第 1 个气泡排出,开始记录反应时间,每产生 5 mL 气体记录 1 次时间,直至无气泡产生为止。

TOF 是指单位质量(或物质的量)催化剂在单位时间内转化生成的产物的质量(或物质的量),是判断催化剂催化活性的主要依据之一,可以直观地反映出催化剂的催化性能。根据公式(1)计算出 NiCu/POM-CN 催化 AB 水解制氢反应的 TOF。

$$\text{TOF} = \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{metal}}t} \quad (1)$$

式中: $n(\text{H}_2)$ 为产生氢的物质的量, mol; n_{metal} 为催化剂中所用金属的物质的量, mol; t 为反应时间, h。

活化能(E_a , kJ/mol)是指反应分子从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量。该值可以直观地反映出化学反应发生的难易程度,活化能越低,反应速率越快。因此,降低反应的活化能可以有效促进反应的正向进行。其计算公式如式(2)所示。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中: k 为反应速率常数; A 为指前因子; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

1.4 单因素实验

通过控制变量法探究单一变量对 AB 水解制氢反应的影响。采用 1.3.2 节步骤,考察不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu})$ 的催化剂 Cu/POM-CN、 $\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}/\text{POM-CN}$ 、Ni/POM-CN 的催化性能。采用 1.3.2 节步骤,考察最佳催化剂在有无光驱动条件下对 AB 水解制氢反应的影响。有光照条件是在反应过程中加入氙灯($\lambda > 400 \text{ nm}$)照射,无光照条件则是关闭灯光。采用 1.3.2 节步骤,考察最佳催化剂在不同反应温度

(293、298、303、308 K) 下对 AB 水解制氢反应的影响。采用 1.3.2 节步骤, 考察最佳催化剂对不同浓度 AB (0.25、0.50、0.75、1.00 mol/L) 水解制氢反应的影响。采用 1.3.2 节步骤, 考察最佳催化剂用量 (25、50、75、100 mg) 对 AB 水解制氢反应的影响。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 SEM 和 TEM 分析

图 1 为载体 POM-CN 的 SEM 图和 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的 TEM 图。

从图 1 可以看出, 载体 POM-CN 呈现不规则的片状结构 (图 1a~c), 可为金属活性组分的负载提供更多的活性位点。 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 依然保持着不规则的片状结构 (图 1d、e), 说明载体结构相对稳定。 NiCu 双金属的晶面间距为 0.206 nm (图 1f), 该值位于 Ni (*fcc*, 0.203 nm) 和 Cu (*fcc*, 0.209 nm) 的(111)晶面之间, 说明 NiCu 双金属在催化剂中以合金的形式存在^[21]。

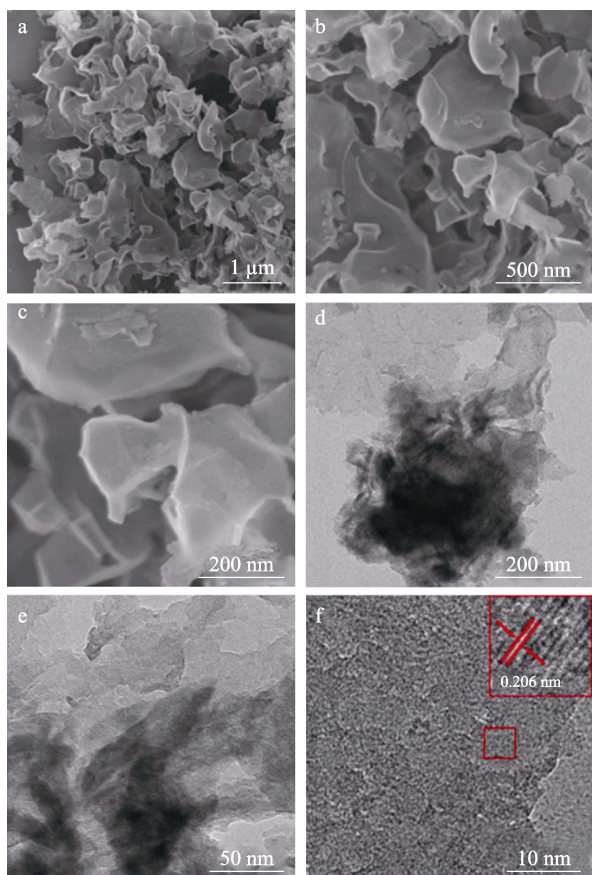


图 1 载体 POM-CN 在不同放大倍数下的 SEM 图(a~c); $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 在不同放大倍数下的 TEM 图(d~f)
Fig. 1 SEM images of carrier POM-CN at different magnifications (a~c), TEM images of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ at different magnifications (d~f)

图 2 为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的 HAADF-STEM 图

及 C、N、P、Ni、Cu 的元素映射图。可以看出, Ni 和 Cu 元素分布在相同的位置且相对较分散, 进一步证实了 NiCu 形成了合金结构, Ni 因为在催化剂中含量相对较少, 故在催化剂上分布不明显。

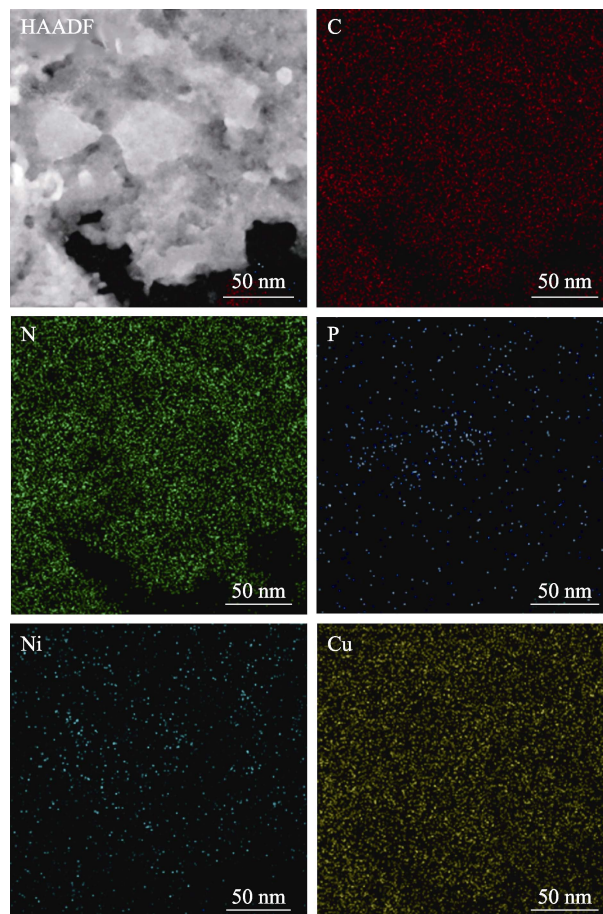


图 2 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的 HAADF-STEM 图和 C、N、P、Ni、Cu 的相应映射图

Fig. 2 HAADF-STEM image of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ and the corresponding elemental mapping of C, N, P, Ni, Cu

2.1.2 XRD 分析

图 3 为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 的 XRD 谱图。从图 3 可以看出, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 均在 $2\theta=25.0^\circ$ 处出现类似衍射峰, 对应于载体 POM-CN。 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 在 $2\theta=43.3^\circ$ 出现对应于 Cu(111)晶面 (JCPDS No. 85-1326) 的衍射峰。 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 因为样品中的 Ni 元素呈高度分散状态, 所以并没有出现明显的对应于 Ni 的衍射峰。 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 在 $2\theta=43.3^\circ$ [对应于 Cu(111)晶面] 和 44.5° [对应于 Ni(111)晶面 (JCPDS No. 87-0712)] 之间出现了衍射峰, 表明 NiCu 双金属在催化剂中是以合金的形式存在^[22], 这与 TEM 的表征结果 (图 1) 一致。

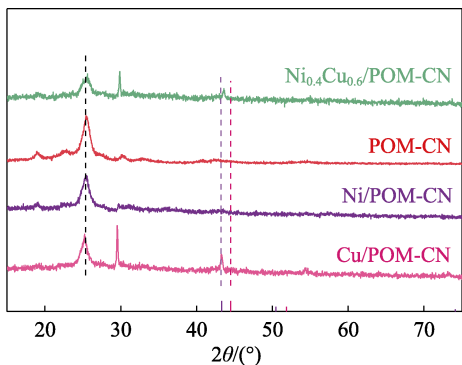


图 3 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 和 POM-CN 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$, $\text{Ni}/\text{POM-CN}$, $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ and POM-CN

表 1 为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的 ICP-AES 测试结果。可以看出，金属 Ni 和 Cu 的实际物质的量比与理论值相近，实际金属含量也已给出，TOF 的计算更加精确。

表 1 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的 ICP-AES 测试结果
Table 1 ICP-AES result of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$

样品	w(Ni)/%	w(Cu)/%	n(Ni) : n(Cu)	金属含量/(mmol/50 mg)
$\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$	4.32	7.95	37 : 63	0.1

2.1.3 FTIR 分析

图 4 为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 的 FTIR 谱图。

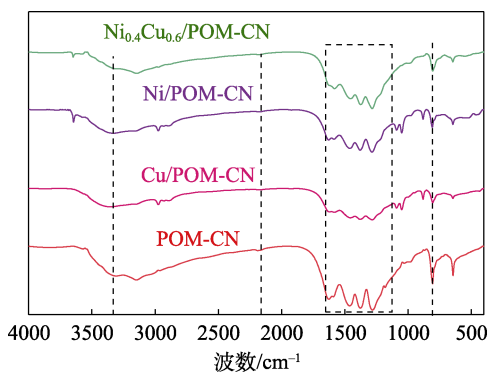


图 4 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$, $\text{Ni}/\text{POM-CN}$, $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ and POM-CN

从图 4 可以看出，无论有无金属活性组分的引入都没有对载体的结构进行破坏，进一步说明载体的结构较稳定。3200~3400 cm^{-1} 处吸收峰对应于 N—H 伸缩振动；1200~1600 cm^{-1} 处吸收峰对应于芳香族杂环化合物 C—N 键的伸缩振动；814 cm^{-1} 处吸收峰对应于三嗪环的平面外弯曲振动。

2.1.4 UV-Vis DRS 分析

图 5 为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 的紫外-可见吸收光谱和带隙能量图。

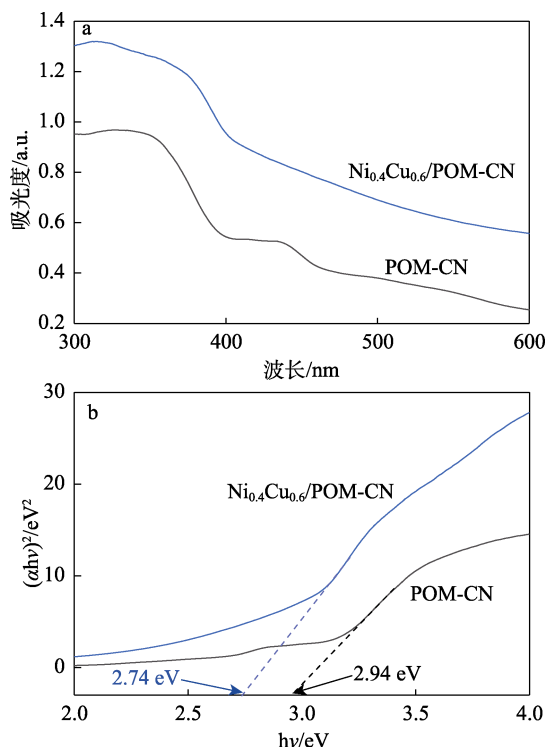


图 5 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 和带隙能量图 (b)

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra (a) and band gap energy diagrams (b) of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ and POM-CN

样品对光的吸收性是影响催化剂光催化性能的重要因素。从图 5a 可以看出， $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 均在 300~450 nm 具有强吸收峰。与载体 POM-CN 相比，负载 NiCu 纳米粒子后， $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的吸光度增强，光吸收范围扩大，说明 NiCu 双金属与载体 POM-CN 之间的强相互作用增加了 POM-CN 表面的电子密度。根据光吸收边缘能量转换的 Kubelka-Munk 函数对曲线进行进一步分析(图 5b)， $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 的带隙分别为 2.74 和 2.94 eV，结果表明，引入金属活性组分有利于降低带隙能量， $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 具有较小的带隙，说明电子跃迁所需的能量小，这可能有利于光催化反应的进行^[23]。

2.1.5 XPS 分析

图 6 为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 的 XPS 全谱图。

由图 6 可以看出， $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 均含有 C、N、O 3 种元素，其中 O 元素主要来源于制备过程中的氧化，说明催化剂和载体的主体部分是由 C 和 N 组成的。样品中并没有出现明显的 P 对应的峰，

这主要归因于样品中的 P 含量较低。 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 还出现了明显的 Ni 和 Cu 元素对应的峰, 表明 Ni 和 Cu 在催化剂中共同存在, 这与 TEM 的表征结果 (图 1) 一致。

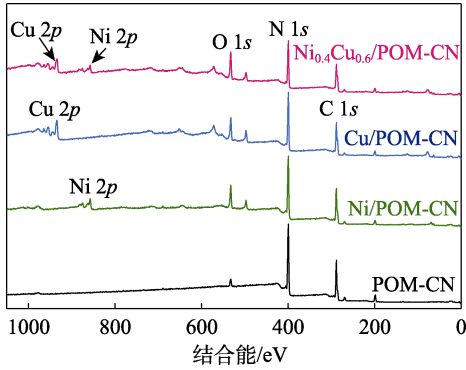


图 6 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 、 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of $\text{Cu}/\text{POM-CN}$, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$, $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ and POM-CN

图 7 为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的 C 1s、N 1s、Ni 2p 和 Cu 2p 的高分辨 XPS 谱图。

从图 7a 的 C 1s 谱图可以看出, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 和载体 POM-CN 在结合能 284.8 和 288.0 eV 处有两个明显的峰; 从图 7b 的 N 1s 谱图可以看出, 在结合能 398.6 和 400.1 eV 处有两个峰, 分别归属于 N—C₃ 基团和 sp^2 杂化的 N 原子^[24-25]。与载体 POM-CN 相比, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 中 C 和 N 对应的峰均向结合能降低的方向偏移, 这主要归因于金属活性组分与载体 POM-CN 之间的强相互作用。

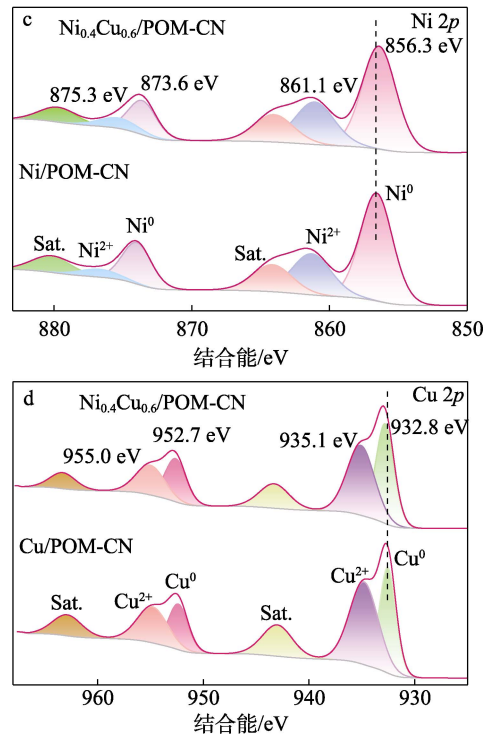
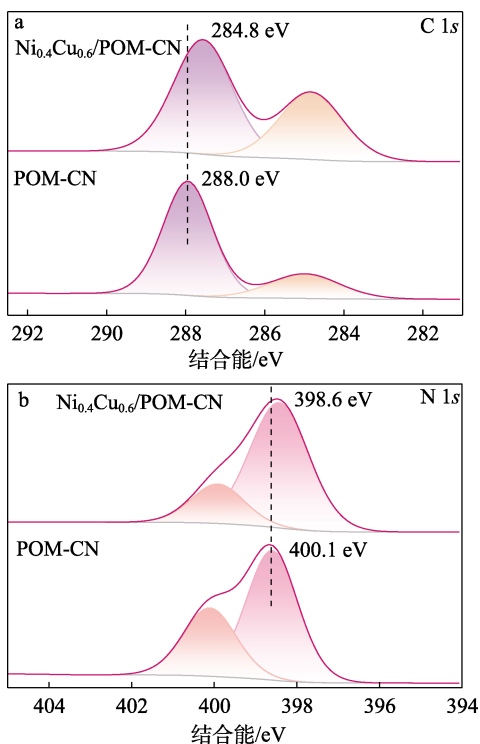


图 7 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的 C 1s (a)、N 1s (b)、Ni 2p (c) 和 Cu 2p (d) 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 7 High-resolution XPS spectra of C 1s (a), N 1s (b), Ni 2p (c) and Cu 2p (d) of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$

从图 7c 的 Ni 2p 谱图可以看出, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 在结合能 856.3 和 873.6 eV 处的峰分别对应于 $\text{Ni}^0 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}^0 2p_{1/2}$ 金属态, 在结合能 861.1 和 875.3 eV 处的峰分别对应于 $\text{Ni}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}^{2+} 2p_{1/2}$, 并伴有卫星峰 (Sat.)。从图 7d 的 Cu 2p 谱图可以看出, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 在结合能 932.8 和 952.7 eV 处峰归属于 Cu^0 , 在结合能 935.1 和 955.0 eV 处峰对应于 Cu^{2+} ^[26-27]。与 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 和 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 相比, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 中 $\text{Ni}^0 2p$ 的结合能比 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 降低了 0.2 eV (图 7c), $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 中 $\text{Cu}^0 2p$ 的结合能比 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 提高了 0.1 eV (图 7d), 说明 Ni 和 Cu 的合金化导致了电子结构的变化。

结果表明, Ni 与 Cu 之间形成了合金, NiCu 双金属与载体 POM-CN 之间存在较强的电子相互作用, 这与 TEM (图 1) 和 XRD (图 3) 表征结果一致。

2.2 单因素实验结果

2.2.1 $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu})$ 的影响

图 8 为可见光照条件下, 不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu})$ 制备的 NiCu/POM-CN 催化剂的催化反应速率图及其催化反应的 TOF。

从图 8 可以看出, NiCu 双金属催化剂均比单金属 (Ni 或 Cu) 催化剂具有更高的催化活性。当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu})=0.4 : 0.6$ 时, 制备的 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 催化反

应速率最大,对应的 TOF 为 1774.6 h^{-1} 。与 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 催化剂相比,单金属催化剂 $\text{Cu}/\text{POM-CN}$ 的催化活性较低,TOF 为 349.4 h^{-1} ;而 $\text{Ni}/\text{POM-CN}$ 在催化 AB 水解制氢反应中没有表现出任何催化活性,TOF 为 0,这说明在 $\text{NiCu}/\text{POM-CN}$ 催化剂中, Ni/Cu 两种金属间存在最优合金效应, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的催化活性主要来源于两种金属活性组分的协同效应。

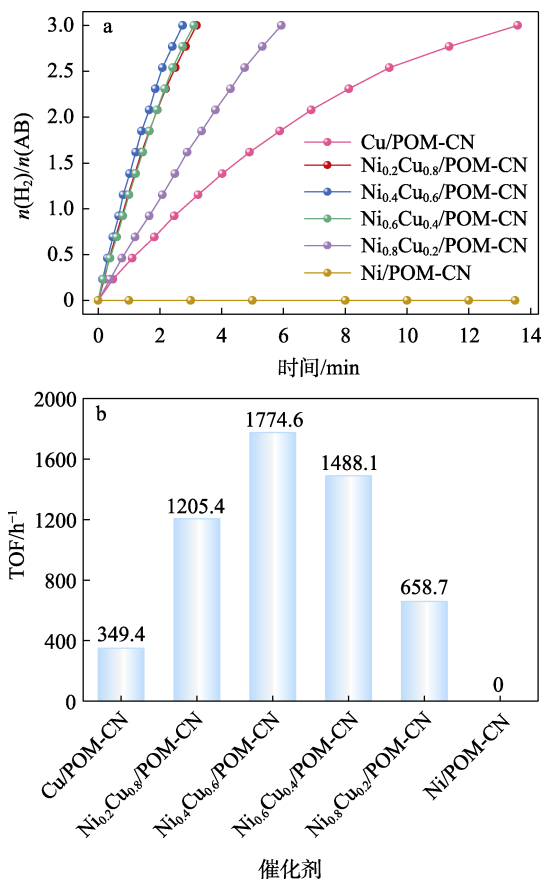


图 8 不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu})$ 制备的 $\text{NiCu}/\text{POM-CN}$ 催化剂的催化反应速率图 (a) 及其催化反应的 TOF (b)
Fig. 8 Catalytic reaction rate diagram of $\text{NiCu}/\text{POM-CN}$ catalysts prepared with different $n(\text{Ni}) : n(\text{Cu})$ (a) and their TOF of catalytic reaction (b)

2.2.2 光照的影响

图 9 为有无可见光照射下, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 和 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{CN}$ 的催化反应速率图及其催化反应的 TOF。从图 9 可以看出,两种催化剂在有光照下的催化反应速率均高于非光照下的反应速率;无论是有光照还是非光照条件下, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的催化活性均高于 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{CN}$ 。这是因为, POM-CN 和 CN 纳米片均是光敏材料,有光照条件下均可加速反应的进行,但 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 在光照条件下的反应速率提升更为显著,TOF 高达 1774.6 h^{-1} ,是无可见光条件下 TOF (618.1 h^{-1}) 的 2.9 倍。

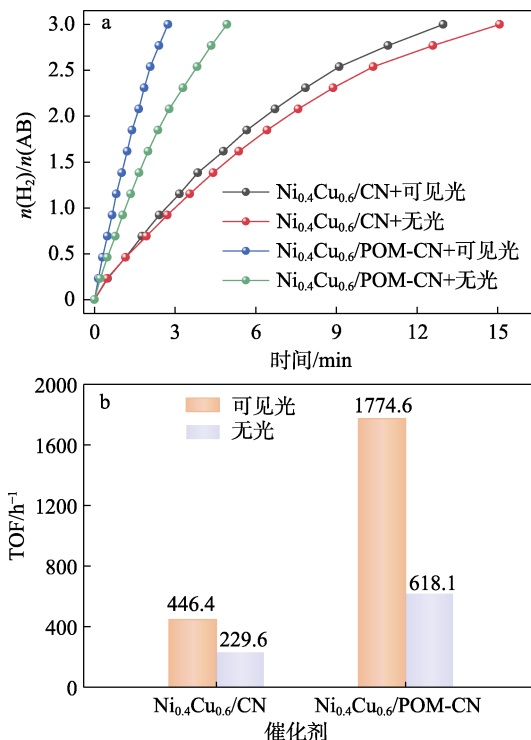


图 9 在有无可见光照射下, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 和 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{CN}$ 的催化反应速率图 (a) 及其催化反应的 TOF (b)
Fig. 9 Catalytic reaction rate diagram of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ and $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{CN}$ (a) and their TOF of catalytic reaction (b) with and without visible light irradiation

2.2.3 温度的影响

图 10 为可见光照射下 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 在不同温度下的催化反应速率图及阿伦尼乌斯曲线。从图 10 可以看出, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 在有可见光照下催化 AB 水解制氢的反应速率随着反应温度的升高而提高,根据公式 (2) 计算得到,在有可见光照下, $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM}$ 催化 AB 水解制氢的 $E_a=52.75 \text{ kJ/mol}$ (图 10b)。

2.2.4 AB 浓度的影响

图 11 分别为不同 AB 浓度对 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 催化反应速率的影响和反应速率与 AB 浓度的对数关系曲线。从图 11 可以看出,随着 AB 浓度的改变,对应的反应速率变化不大 (图 11a),说明 AB 浓度对催化反应速率的影响很小。取初始阶段的反应数据作 $\ln k - \ln [c(\text{AB})]$ 的拟合曲线 (图 11b) 进一步分析 AB 浓度对催化反应速率的影响,根据拟合得到的斜率为 0.09,可认为 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 催化 AB 水解制氢反应相对于 AB 浓度可近似为零级动力学反应。

2.2.5 催化剂用量的影响

图 12 分别为不同 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 用量对催化反应速率的影响和反应速率与催化剂用量的对数

关系曲线。

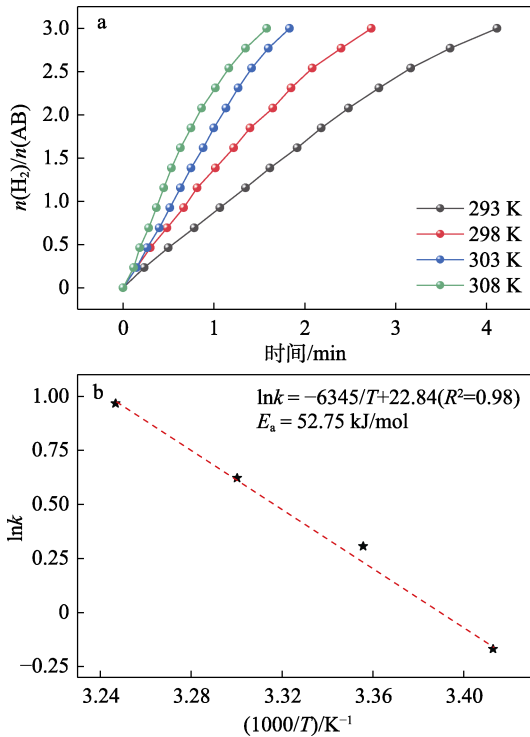


图 10 可见光照射下 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 在不同温度下的催化反应速率图 (a) 及阿伦尼乌斯曲线 (b)

Fig. 10 Catalytic reaction rate diagram of Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN (a) and Arrhenius curves (b) with visible light irradiation

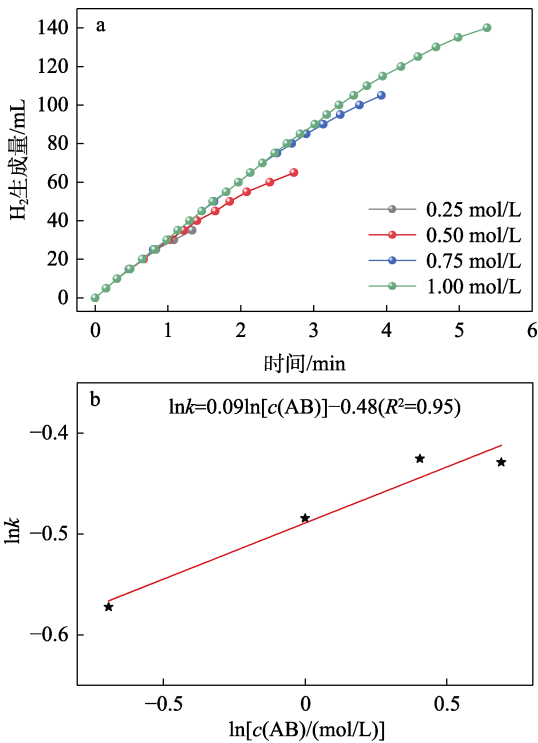


图 11 AB 浓度对 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 催化反应速率的影响 (a); 反应速率与 AB 浓度的对数关系曲线 (b)

Fig. 11 Effects of AB concentration on catalytic reaction rate of Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN (a); Logarithmic relationship between reaction rate and AB concentration (b)

从图 12 可以看出, Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 用量从 25 mg 增加到 50 mg 时, 催化反应完成的时间从 7.06 min 直接降到 2.73 min, 但随着催化剂用量的继续增加, 反应速率的提升并不显著。为进一步分析催化剂用量和催化 AB 水解制氢反应速率之间的动力学关系, 取两者的对数值进行线性拟合得到图 12b。所得拟合曲线的斜率为 1.02, 这说明催化剂用量对于 AB 水解制氢可近似为一级反应动力学反应。进一步说明 AB 水解制氢的反应速率很大程度上取决于 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 催化剂用量, 而不是 AB 浓度 (图 11)。

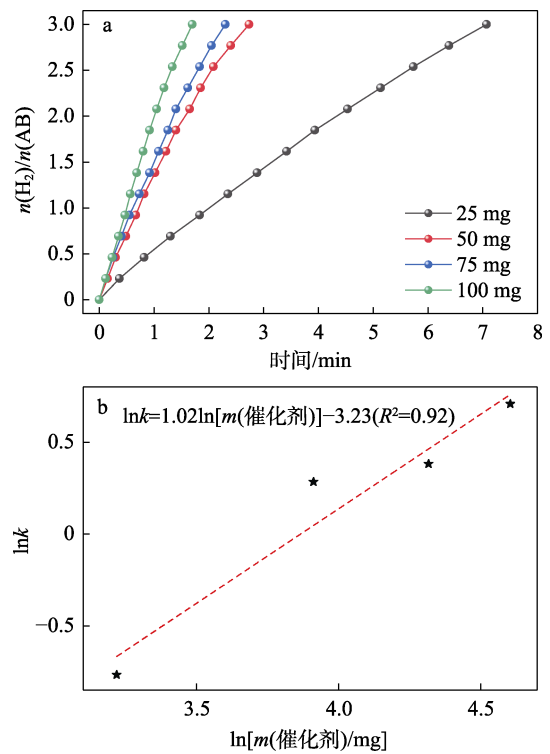


图 12 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 用量对其催化反应速率的影响 (a); 反应速率与 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 用量的对数关系曲线 (b)

Fig. 12 Effects of Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN mass on its catalytic reaction rate (a); Logarithmic relationship between reaction rate and Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN mass (b)

2.3 催化剂循环使用稳定性分析

图 13 为 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 在可见光照条件和非光照条件下的循环使用稳定性。从图 13 可以看出, 在反应温度 298 K 和 AB 浓度为 0.5 mol/L 条件下, 50 mg 的 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 无论是有可见光照 (图 13a) 还是非光照 (图 13b) 条件下, 经过 5 次循环测试后, 其催化 AB 水解制氢的反应时间均没有明显增加, 说明 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 具有良好的循环稳定性。

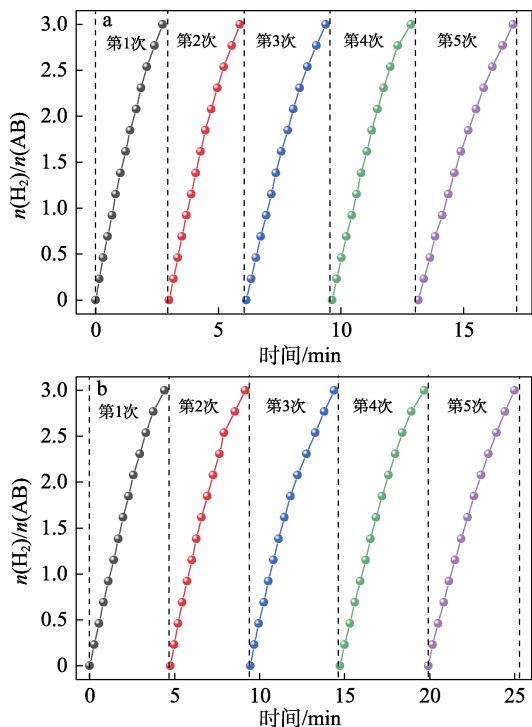


图 13 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 在可见光照条件 (a) 和非光照条件 (b) 下的循环使用稳定性
 Fig. 13 Cycle stability of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ with (a) and without (b) visible light irradiation

图 14 和图 15 为经过 5 次循环测试前后的 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的 XPS 全谱和 C 1s、N 1s、Ni 2p、Cu 2p 高分辨 XPS 谱图。

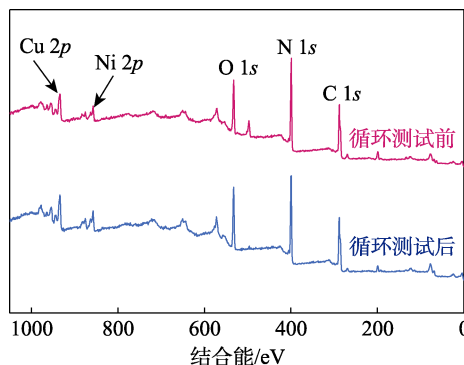


图 14 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 循环反应测试前后的 XPS 全谱图
 Fig. 14 XPS full spectra of $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ before and after cycling reaction

从图 14 可以看出，循环测试后的 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 的 XPS 全谱中仍然有明显的 Ni 和 Cu 的特征信号，表明经过催化循环测试的 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 中 Ni 和 Cu 没有消失，在其中依然是共存的关系。通过比较 Ni 和 Cu 的峰对应的位置可以看出，Ni 和 Cu 仍然是以合金的形式存在 (图 15)。

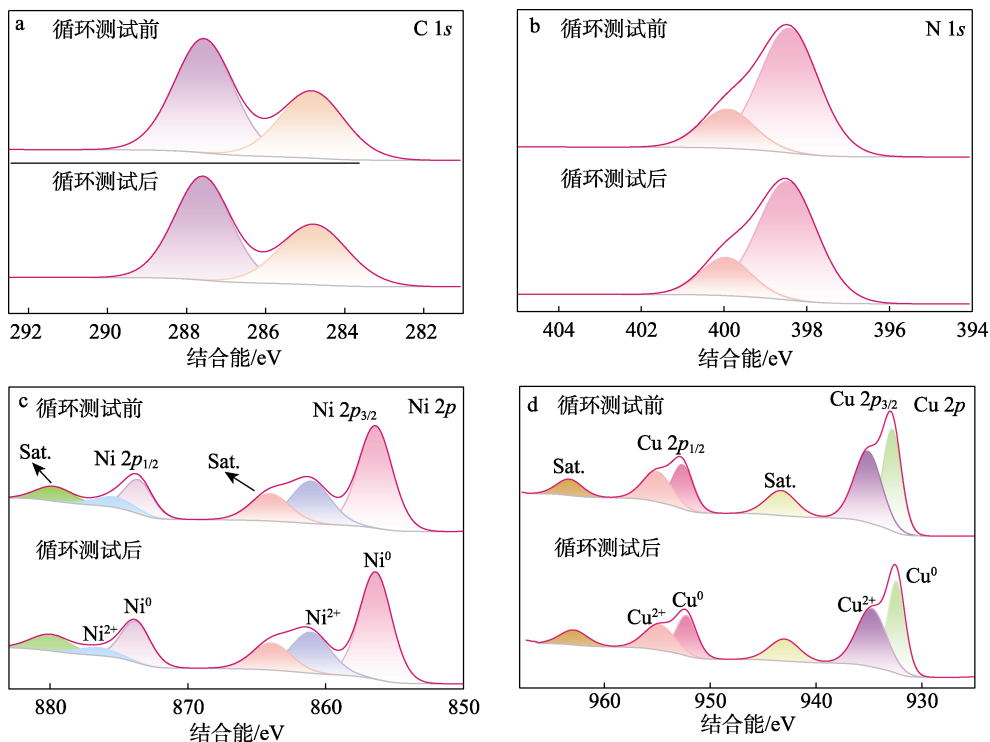


图 15 $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ 循环反应测试前后的 C 1s (a)、N 1s (b)、Ni 2p (c) 和 Cu 2p (d) 的高分辨 XPS 谱图
 Fig. 15 High-resolution XPS spectra of C 1s (a), N 1s (b), Ni 2p (c), and Cu 2p (d) before and after $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}/\text{POM-CN}$ cyclic reaction testing

3 结论

本文首先以三聚氰胺为前驱体, LiCl 为模板剂,

通过熔盐法合成 CN, 再以 CN、六氯三聚磷腈和 2,6-二氨基吡啶为反应物, 以四氢呋喃为溶剂, 向其中加入一定量的三乙胺, 通过溶剂热法合成二维层状

结构复合载体 POM-CN。以 POM-CN 为载体, 采用浸渍还原法制备系列 NiCu/POM-CN 催化剂。

(1) 在 298 K、可见光照射条件下 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 催化 AB 水解制氢的 TOF 为 1774.6 h⁻¹。

(2) Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 在不同温度下催化 AB 水解制氢反应结果表明, 反应速率随反应温度的升高而加快; 在可见光照射下反应的 $E_a=52.75$ kJ/mol; 在反应温度比较温和的条件下, 光诱导效应更加显著, 当反应温度较高时, 催化反应热效应占主导地位, 光诱导效果不明显。

(3) 对 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 经过 5 次循环测试后, 其催化 AB 水解制氢的反应时间均没有明显的增加, 说明 Ni_{0.4}Cu_{0.6}/POM-CN 具有良好的循环稳定性。

参考文献:

- [1] XU X X, ZHOU Q, YU D H. The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47(79): 33677-33698.
- [2] WANG D L, MENG W L, ZHOU H R, *et al.* Green hydrogen coupling with CO₂ utilization of coal-to-methanol for high methanol productivity and low CO₂ emission[J]. *Energy*, 2021, 231: 120970.
- [3] TANG C, ZHANG R, LU W B, *et al.* Fe-doped CoP nanoarray: A monolithic multifunctional catalyst for highly efficient hydrogen generation[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(2): 1602441.
- [4] WU H (吴慧), ZHENG J N (郑君宁), ZUO Y H (左佑华), *et al.* Preparation of NiPd/TiO₂ and its catalysis on formic acid decomposition to hydrogen generation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(6): 1302-1309.
- [5] LIANG Y (梁雨), LI G (李贵), ZHENG J N (郑君宁), *et al.* Preparation of NiPt/SBA-15 nanocatalyst and its catalytic performance for the dehydrogenation of hydrous hydrazine[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2023, 51(5): 684-692.
- [6] CAO Y Z (曹云钟), ZHENG J N (郑君宁), WU H (吴慧), *et al.* Advances in hydrogen production by ammonia borane hydrolysis over Pt-based catalysts[J]. *Chinese Journal of Rare Metals (稀有金属)*, 2023, 47(8): 1122-1131.
- [7] WANG X Y (王小燕), ZHANG R F (张若凡), SI H (司航), *et al.* Preparation of coconut shell carbon supported ruthenium as a catalyst for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2023, 54(7): 64-70.
- [8] QIU X K (邱小魁), ZHANG R F (张若凡), WANG X Y (王小燕), *et al.* Research on bamboo shavings carbon supported ruthenium catalysts for hydrogen generation from photocatalytic hydrolysis of ammonia borane[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2023, 55(10): 153-158.
- [9] WAN C, LIANG Y, ZHOU L, *et al.* Integration of morphology and electronic structure modulation on cobalt phosphide nanosheets to boost photocatalytic hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis[J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(2): 333-343.
- [10] KANAAN R, NÓBREGA P H A, ACHARD P, *et al.* Economical assessment comparison for hydrogen reconversion from ammonia using thermal decomposition and electrolysis[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 188: 113784.
- [11] MENG Y L, SUN Q H, ZHANG T J, *et al.* Cobalt-promoted noble-metal catalysts for efficient hydrogen generation from ammonia borane hydrolysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(9): 5486-5495.
- [12] AKBAYRAK S, ÖZÇİFÇİ Z, TABAK A. Noble metal nanoparticles supported on activated carbon: Highly recyclable catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 324-332.
- [13] ZHANG Y, TIAN Z G, HUANG L, *et al.* Advances in catalytic decomposition of N₂O by noble metal catalysts[J]. *Catalysts*, 2023, 13(6): 943.
- [14] FANG R M, YANG Z Q, WANG Z Q, *et al.* Novel non-noble metal catalyst with high efficiency and synergetic photocatalytic hydrolysis of ammonia borane and mechanism investigation[J]. *Energy*, 2022, 244: 123187.
- [15] LI C, ZHAO D H, LONG H L, *et al.* Recent advances in carbonized non-noble metal-organic frameworks for electrochemical catalyst of oxygen reduction reaction[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(10): 2657-2689.
- [16] ZHANG H X, MOU Y H, LIU S H, *et al.* MCM-41 supported NiPcO_x nanoparticles as highly efficient non-noble metal catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(87): 34141-34153.
- [17] YAN J M, ZHANG X B, HAN S, *et al.* Magnetically recyclable Fe-Ni alloy catalyzed dehydrogenation of ammonia borane in aqueous solution under ambient atmosphere[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 478-481.
- [18] FURUKAWA S, NISHIMURA G, TAKAYAMA T, *et al.* Highly active Ni- and Co-based bimetallic catalysts for hydrogen production from ammonia-borane[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 138.
- [19] ZHANG J, LI H B, ZHANG H, *et al.* Porously hierarchical Cu@Ni cubic-cage microstructure: Very active and durable catalyst for hydrolytically liberating H₂ gas from ammonia borane[J]. *Renewable Energy*, 2016, 99: 1038-1045.
- [20] ZHANG S B, LI M, LI L S, *et al.* Visible-light-driven multichannel regulation of local electron density to accelerate activation of O—H and B—H bonds for ammonia borane hydrolysis[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(24): 14903-14915.
- [21] GUO K, DING Y, LUO J, *et al.* NiCu bimetallic nanoparticles on silica support for catalytic hydrolysis of ammonia borane: Composition-dependent activity and support size effect[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(8): 5851-5861.
- [22] LIU J L, ZHENG Y Q, HOU S F. Facile synthesis of Cu/Ni alloy nanospheres with tunable size and elemental ratio[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(60): 37823-37829.
- [23] GUO H Z, CHEN Y Z, PING H M, *et al.* Facile synthesis of Cu and Cu@Cu-Ni nanocubes and nanowires in hydrophobic solution in the presence of nickel and chloride ions[J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 2394-2402.
- [24] HSIEH H H, CHANG Y K, PONG W F, *et al.* Electronic structure of Ni-Cu alloys: The *d*-electron charge distribution[J]. *Physical Review B*, 1998, 57: 15204-15210.
- [25] NAGHASH A R, ETSSELL T H, XU S. XRD and XPS study of Cu-Ni interactions on reduced copper-nickel-aluminum oxide solid solution catalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18: 2480-2488.
- [26] LIN J H, GULIANTS V V. Hydrogen production through water-gas shift reaction over supported Cu, Ni, and CuNi nanoparticle catalysts prepared from metal colloids[J]. *ChemCatChem*, 2012, 4(10): 1611-1621.
- [27] PODOR R, GOFF X L, LAUTRU J, *et al.* Direct observation of the surface topography at high temperature with SEM[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2020, 26(3): 397-402.