(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116493004 B
(45)授权公告日 2023.10.13

(21)申请号 202310428121.5
(22)申请日 2023.04.20
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116493004 A
(43)申请公布日 2023.07.28
(73)专利权人 徐州工程学院
地址 221000 江苏省徐州市云龙区丽水路2号
(72)发明人 杨华美 庄文昌 李靖 宋明 张瑶
(74)专利代理机构 成都东恒知盛知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 51304
专利代理师 何健雄
(51)Int.Cl.
B01J 23/34(2006.01)
B01J 23/75(2006.01)
B01J 23/889(2006.01)
C25B 1/04(2021.01)
C25B 11/065(2021.01)
C25B 11/075(2021.01)
C25B 11/091(2021.01)

(56)对比文件
CN 103359729 A,2013.10.23
CN 114044917 A,2022.02.15
CN 102626656 A,2012.08.08
CN 106111188 A,2016.11.16
CN 112044461 A,2020.12.08
WO 2020165048 A1,2020.08.20
汪霞.生物基杂原子掺杂多孔碳材料的制备及其电化学性质研究.中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑.2021,24-41.

审查员 史立红

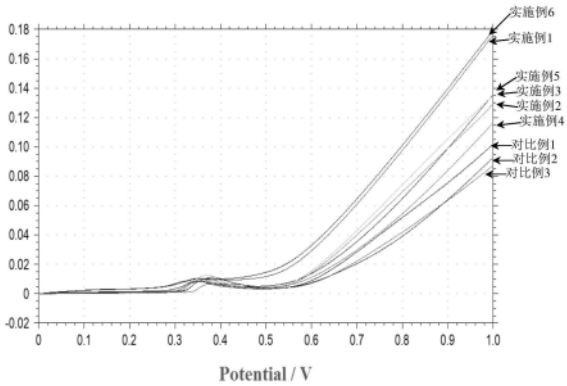
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法及电化学析氧应用

(57)摘要

本发明公开了一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法及电化学析氧应用,该方法为:利用4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM]HSO_4)与乙醇混合体系充分溶解木质素,使木质素流态化,打开木质素3D构型,增加与金属盐(M)的接触位点,通过氢键或其他作用力与金属盐(M)进行自组装,去除乙醇,得到木质素-[BMIM]HSO_4-M,将木质素-[BMIM]HSO_4-M进行碳化得到负载型氮、硫掺杂的木质素碳基催化剂(M/CNS)。该方法能够有效促进复合材料活性位点的均匀分布,解决活性位点分散性差、负载物易团聚等问题;该催化剂电化学析氧反应测试中,OER性能表现优异,具有极好的应用前景。



CN 116493004 B

1.一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

步骤S1:将4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐[BMIM]HSO_4与乙醇按照比例混合,搅拌均匀形成均一的[BMIM]HSO_4乙醇溶液;

步骤S2:按照一定配比称量木质素,加入到步骤S1配制好的[BMIM]HSO_4乙醇溶液中;搅拌混合,利用超声进行充分分散和溶解,形成木质素-[BMIM]HSO_4乙醇混合体系;

步骤S3:按照一定配比称量金属盐M,配制一定浓度的金属盐溶液;并在不断搅拌的条件下逐滴加入到步骤S2中制备的木质素-[BMIM]HSO_4乙醇混合体系中;充分混合,并搅拌处理;

步骤S4:不断搅拌下使步骤S3中的混合体系中乙醇完全挥发,得到木质素、[BMIM]HSO_4和M的组装产物木质素-[BMIM]HSO_4-M,呈均一浆体状;

步骤S5:将步骤S4中得到的木质素-[BMIM]HSO_4-M在惰性气体氛围中利用管式炉在一定温度下焙烧一定时间,即得到木质素碳基金属复合材料M/CNS。

2.如权利要求1所述的一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法,其特征在于,所述步骤S1中,4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐[BMIM]HSO_4与乙醇的质量比为1:4-6:4。

3.如权利要求1所述的一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法,其特征在于,所述步骤S2中,木质素与[BMIM]HSO_4乙醇溶液的质量比为0.5:5-1:5。

4.如权利要求1所述的一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法,其特征在于,所述步骤S2中,超声分散的功率为180W,超声频率为35kHz。

5.如权利要求1所述的一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法,其特征在于,所述步骤S3中,金属盐M与木质素质量比为0.2:1-0.6:1。

6.如权利要求1所述的一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法,其特征在于,所述步骤S3中,配制金属盐溶液的质量浓度为1%-15%;所述金属盐为硝酸锰、硝酸钴的一种或者多种。

7.如权利要求1所述的一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法,其特征在于,所述步骤S3中充分混合后的搅拌时间为24h,所述步骤S4中保持70℃下将乙醇挥发。

8. 如权利要求1所述的一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法,其特征在于,所述步骤S5中管式炉焙烧温度是以15℃/min升温至700-800 ℃,焙烧时间2h-6h;所述步骤S5中惰性气体氛围为氮气。

9.一种咪唑基离子液体辅助制备的木质素碳基金属复合材料,其特征在于,利用所述权利要求1-8中任意一项方法制备得到的木质素碳基金属复合材料。

10.一种咪唑基离子液体辅助制备的木质素碳基金属复合材料的应用方法,其特征在于,利用所述权利要求1-8中任意一项方法制备的木质素碳基金属复合材料在电化学析氧上的应用,能够显著提高OER性能。

一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法及电化学析氧应用

技术领域

[0001] 本发明涉及生物质基催化剂制备领域,具体涉及一种离子液体辅助制备负载型木质素碳基催化剂的方法及其应用。

背景技术

[0002] 木质素作为一种复杂的天然芳香类高分子化合物,由于含碳量高和大量苯环骨架,具有非晶型的、三维网状的结构,且表面含有如羟基、甲氧基等多种官能团。因此,木质素是一种良好的碳基催化剂的碳源选择,其在碳基催化剂的制备及应用成为木质素高值化利用的研究热点之一。木质素衍生碳材料催化剂具有丰富的表面官能团、可控的形貌结构和优异的导电性能,且来源广泛,价格低廉,在电催化、光催化、热催化等具有巨大的应用潜力,对木质素碳材料的规模化应用提供途径。木质素多孔炭微结构特性可根据制备方法和制备条件进行有效调控,根据实际应用需要可对微观形貌等进行调控,以提供不同的反应场所、增加反应活性位点、改变催化剂表面缺陷等,可有效提升催化活性。因此,木质素衍生碳材料催化剂的制备和应用受到广泛的关注,具有广阔的工业化应用前景。然而,目前负载型木质素碳基催化剂的制备主要通过浸渍法将负载物置于木质素或木质素基多孔碳上,再进一步进行碳化或碳热还原获得。浸渍法制备的负载型木质素碳基催化剂往往存在活性位点分散性差、负载物易团聚等问题。

[0003] 本发明利用4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM]HSO_4)与乙醇混合体系充分溶解木质素,使木质素流态化,打开木质素3D构型,增加与金属盐(M)的接触位点,通过氢键或其他作用力与金属盐(M)进行自组装,去除乙醇,得到木质素-[BMIM]HSO_4-M,将木质素-[BMIM]HSO_4-M进行碳化得到负载型氮、硫掺杂的木质素碳基催化剂(M/CNS)。该方法能够有效促进催化剂活性位点的均匀分布,解决活性位点分散性差、负载物易团聚等问题。该方法能够有效促进催化剂活性位点的均匀分布,解决活性位点分散性差、负载物易团聚等问题;该催化剂电化学析氧反应测试中,OER电流密度表现优异,具有极好的应用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的缺点,提供一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法及电化学析氧应用,该方法为:利用4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM]HSO_4)与乙醇混合体系充分溶解木质素,使木质素流态化,打开木质素3D构型,增加与金属盐(M)的接触位点,通过氢键或其他作用力与金属盐(M)进行自组装,去除乙醇,得到木质素-[BMIM]HSO_4-M,将木质素-[BMIM]HSO_4-M进行碳化得到负载型氮、硫掺杂的木质素碳基催化剂(M/CNS)。该方法能够有效促进催化剂活性位点的均匀分布,解决活性位点分散性差、负载物易团聚等问题;该催化剂电化学析氧反应测试中,OER电流密度表现优异,具有极好的应用前景。

[0005] 为实现以上技术效果,采用如下技术方案:

[0006] 一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤S1:将4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐[BMIM]HSO_4与乙醇按照比例混合,搅拌均匀形成均一的[BMIM]HSO_4乙醇溶液;

[0008] 步骤S2:按照一定配比称量木质素,加入到步骤S1配制好的[BMIM]HSO_4乙醇溶液中;搅拌混合,利用超声进行充分分散和溶解,形成木质素-[BMIM]HSO_4乙醇混合体系;

[0009] 步骤S3:按照一定配比称量金属盐M,配制一定浓度的金属盐溶液;并在不断搅拌的条件下逐滴加入到步骤S2中制备的木质素-[BMIM]HSO_4乙醇混合体系中;充分混合,并搅拌处理;

[0010] 步骤S4:不断搅拌下使步骤S3中的混合体系中乙醇完全挥发,得到木质素、[BMIM]HSO_4和M的组装产物木质素-[BMIM]HSO_4-M,呈均一浆体状;

[0011] 步骤S5:将步骤S4中得到的木质素-[BMIM]HSO_4-M在惰性气体氛围中利用管式炉在一定温度下焙烧一定时间,即得到木质素碳基金属复合材料M/CNS。

[0012] 进一步的,所述步骤S1中,4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐[BMIM]HSO_4与乙醇的质量比为1:4-6:4。

[0013] 进一步的,所述步骤S2中,木质素与[BMIM]HSO_4乙醇溶液的质量比为0.5:5-1:5。

[0014] 进一步的,所述步骤S2中,超声分散的功率为180W,超声频率为35kHz。

[0015] 进一步的,所述步骤S3中,金属盐M与木质素的质量比为0.2:1-0.6:1。

[0016] 进一步的,所述配制金属盐溶液的浓度为1%-15%;所述金属盐为硝酸锰、硝酸钴的一种或者多种。

[0017] 进一步的,所述步骤S3中充分混合后的搅拌时间为24h,所述步骤S4中保持70℃下将乙醇挥发。

[0018] 进一步的,所述步骤S5中管式炉焙烧温度15℃/min升温至700-800℃,焙烧时间2h-6h;所述步骤S5中惰性气体氛围为氮气。

[0019] 一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料,利用上述制备方法制备的木质素碳基金属复合材料。

[0020] 一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的应用方法,利用上述制备方法制备的木质素碳基金属复合材料在电化学析氧上的应用,显著提高复合材料的OER电流密度。

[0021] 本发明的有益效果为:

[0022] 本发明公开了一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法及电化学析氧应用,该方法为:利用4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM]HSO_4)与乙醇混合体系充分溶解木质素,使木质素流态化,打开木质素3D构型,增加与金属盐(M)的接触位点,通过氢键或其他作用力与金属盐(M)进行自组装,去除乙醇,得到木质素-[BMIM]HSO_4-M,将木质素-[BMIM]HSO_4-M进行碳化得到负载型氮、硫掺杂的木质素碳基催化剂(M/CNS)。该方法能够有效促进催化剂活性位点的均匀分布,解决活性位点分散性差、负载物易团聚等问题;该催化剂电化学析氧反应测试中,OER电流密度表现优异,具有极好的应用前景。

[0023] (1)本发明利用4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM]HSO_4)与乙醇混合体系充分溶解木质素,使木质素流态化,打开木质素3D构型,增加与金属盐(M)的接触位点;利用[BMIM]HSO_4-乙醇分散溶解木质素进而制备所得碳基金属复合材料的OER电流密度明显高

于活性炭负载金属复合材料和无[BMIM]HSO_4存在下木质素碳基金属复合材料；

[0024] (2)本发明通过氢键或其他作用力与金属盐(M)进行自组装，去除乙醇，得到木质素-[BMIM]HSO_4-M，将木质素-[BMIM]HSO_4-M进行碳化得到负载型氮、硫掺杂的木质素碳基催化剂(M/CNS)，所得复合材料均有较高的石墨化程度；

[0025] (3)本发明由于[BMIM]HSO_4中氮、硫的存在，复合材料形成过程中形成了新的氮化物、硫化物和碳化物；复合材料结构独特，为薄片状结构，在薄片结构上均匀分散不定性纳米结构，纳米颗粒上载有更小尺寸的纳米凸起结构；解决活性位点分散性差、负载物易团聚等问题，催化剂电化学析氧反应测试中表现优异，具有极好的应用前景。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例和对比例进行析氧反应OER测试对比图；

[0027] 图2为本发明实施例1和对比例的Raman谱图对比图；

[0028] 图3为本发明实施例1和对比例的XRD对比图；

[0029] 图4为本发明对比例1的SEM图；

[0030] 图5为本发明对比例2的SEM图；

[0031] 图6为本发明对比例3的SEM图；

[0032] 图7为本发明实施例1的SEM图。

具体实施方式

[0033] 下面结合附图对本发明做进一步的描述，本发明的保护范围不局限于以下所述：

[0034] 实施例1：

[0035] 量取10ml(7.9g)乙醇，2g[BMIM]HSO_4配制[BMIM]HSO_4乙醇溶液。

[0036] 称取2g木质素加入到[BMIM]HSO_4乙醇溶液中，超声振荡使其充分分散溶解，形成木质素-[BMIM]HSO_4混合体系；称取0.73g硝酸钴，溶于10ml乙醇中。在不断搅拌下，将硝酸钴乙醇溶液逐滴加入到木质素-[BMIM]HSO_4混合体系中。搅拌24h。70℃不断搅拌下使乙醇完全挥发，得到木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体。将木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体置于管式炉中，在氮气氛中，15℃/min升温至800℃，保持2h。降温至室温下，停止N_2通入，收集固体产物Co/CNS。

[0037] 实施例2：

[0038] 量取5ml(3.9g)乙醇，6g[BMIM]HSO_4配制[BMIM]HSO_4乙醇溶液。

[0039] 称取2g木质素加入到[BMIM]HSO_4乙醇溶液中，超声振荡使其充分分散溶解，形成木质素-[BMIM]HSO_4混合体系；称取0.73g硝酸锰，溶于10ml乙醇中。在不断搅拌下，将氯化锰乙醇溶液逐滴加入到木质素-[BMIM]HSO_4混合体系中。搅拌24h。70℃不断搅拌下使乙醇完全挥发，得到木质素-[BMIM]HSO_4-$Mn(NO_3)_2$浆体。将木质素-[BMIM]HSO_4-$Mn(NO_3)_2$浆体置于管式炉中，在氮气氛中，15℃/min升温至800℃，保持2h。降温至室温下，停止N_2通入，收集固体产物Mn/CNS。

[0040] 实施例3：

[0041] 量取10ml乙醇，2g[BMIM]HSO_4配制[BMIM]HSO_4乙醇溶液。

[0042] 称取2g木质素加入到[BMIM]HSO_4乙醇溶液中，超声振荡使其充分分散溶解，形成

木质素-[BMIM]HSO_4混合体系;称取1.20g硝酸钴,溶于10ml乙醇中。在不断搅拌下,将硝酸钴乙醇溶液逐滴加入到木质素-[BMIM]HSO_4混合体系中。搅拌24h。70℃不断搅拌下使乙醇完全挥发,得到木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体。将木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体置于管式炉中,在氮气氛中,15℃/min升温至900℃,保持2h。降温至室温下,停止N_2通入,收集固体产物Co/CNS。

[0043] 实施例4:

[0044] 量取10ml乙醇,2g[BMIM]HSO_4配制[BMIM]HSO_4乙醇溶液。

[0045] 称取2g木质素加入到[BMIM]HSO_4乙醇溶液中,超声振荡使其充分分散溶解,形成木质素-[BMIM]HSO_4混合体系;称取0.73g硝酸钴,溶于10ml乙醇中。在不断搅拌下,将硝酸钴乙醇溶液逐滴加入到木质素-[BMIM]HSO_4混合体系中。搅拌24h。70℃不断搅拌下使乙醇完全挥发,得到木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体。将木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体置于管式炉中,在氮气氛中,15℃/min升温至700℃,保持2h。降温至室温下,停止N_2通入,收集固体产物Co/CNS。

[0046] 实施例5:

[0047] 量取10ml乙醇,2g[BMIM]HSO_4配制[BMIM]HSO_4乙醇溶液。

[0048] 称取1g木质素加入到[BMIM]HSO_4乙醇溶液中,超声振荡使其充分分散溶解,形成木质素-[BMIM]HSO_4混合体系;称取0.2g硝酸钴,溶于10ml乙醇中。在不断搅拌下,将硝酸钴乙醇溶液逐滴加入到木质素-[BMIM]HSO_4混合体系中。搅拌24h。70℃不断搅拌下使乙醇完全挥发,得到木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体。将木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体置于管式炉中,在氮气氛中,15℃/min升温至800℃,保持2h。降温至室温下,停止N_2通入,收集固体产物Co/CNS。

[0049] 实施例6:

[0050] 量取10ml乙醇,2g[BMIM]HSO_4配制[BMIM]HSO_4乙醇溶液。

[0051] 称取2g木质素加入到[BMIM]HSO_4乙醇溶液中,超声振荡使其充分分散溶解,形成木质素-[BMIM]HSO_4混合体系;称取0.3g硝酸钴和0.4g硝酸锰,溶于10ml乙醇中。在不断搅拌下,将硝酸钴乙醇溶液逐滴加入到木质素-[BMIM]HSO_4混合体系中。搅拌24h。70℃不断搅拌下使乙醇完全挥发,得到木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$-$Mn(NO_3)_2$浆体。将木质素-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$-$Mn(NO_3)_2$浆体置于管式炉中,在氮气氛中,15℃/min升温至800℃,保持2h。降温至室温下,停止N_2通入,收集固体产物CoMn/CNS。

[0052] 对比例1:

[0053] 量取10ml乙醇,称取2g活性炭加入到乙醇中,超声振荡使其充分分散;

[0054] 称取0.73g硝酸钴,溶于10ml乙醇中。在不断搅拌下,将硝酸钴乙醇溶液逐滴加入到活性炭乙醇悬浊液中。搅拌24h。70℃不断搅拌下使乙醇完全挥发,得到$Co(NO_3)_2$/活性炭。将$Co(NO_3)_2$/活性炭置于管式炉中,在氮气氛中,15℃/min升温至800℃,保持2h。降温至室温下,停止N_2通入,收集固体产物。

[0055] 对比例2:

[0056] 量取10ml乙醇,2g[BMIM]HSO_4配制[BMIM]HSO_4乙醇溶液。

[0057] 称取2g活性炭加入到[BMIM]HSO_4乙醇溶液中,超声振荡使其充分分散,形成活性炭-[BMIM]HSO_4混合体系;称取0.73g硝酸钴,溶于10ml乙醇中。在不断搅拌下,将硝酸钴乙

醇溶液逐滴加入到活性炭-[BMIM]HSO_4混合体系中。搅拌24h。70℃不断搅拌下使乙醇完全挥发，得到活性炭-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体。将活性炭-[BMIM]HSO_4-$Co(NO_3)_2$浆体置于管式炉中，在氮气氛中，15℃/min升温至800℃，保持2h。降温至室温下，停止N_2通入，收集固体产物。

[0058] 对比例3：

[0059] 量取10ml乙醇，称取2g木质素加入到乙醇中，超声振荡使其充分分散；

[0060] 称取0.73g硝酸钴，溶于10ml乙醇中。在不断搅拌下，将硝酸钴乙醇溶液逐滴加入到木质素乙醇悬浊液中。搅拌24h。70℃不断搅拌下使乙醇完全挥发，得到$Co(NO_3)_2$/木质素。将$Co(NO_3)_2$/木质素置于管式炉中，在氮气氛中，15℃/min升温至800℃，保持2h。降温至室温下，停止N_2通入，收集固体产物。

[0061] 评价结果：

[0062] 利用上海辰华CHI电化学分析仪对实施例1-实施6和对比例1-对比例3进行析氧反应(OER)测试，结果如图1所示，利用[BMIM]HSO_4-乙醇分散溶解木质素进而制备所得碳基金属复合材料的OER电流密度明显高于对比例1-对比例3，即经[BMIM]HSO_4-乙醇分散溶解木质素所得复合材料的OER特性优于活性炭负载金属复合材料和无[BMIM]HSO_4存在下木质素碳基金属复合材料，其中实施例1和实施例6所得到的复合材料Co/CNS和CoMn/CNS的OER最为优异。

[0063] 实施例1和对比例1-对比例3的Raman谱图如图2所示，所得复合材料均有较高的石墨化程度；

[0064] 经XRD分析，如图3所示，与对比例1-对比例3相比，由于[BMIM]HSO_4中氮、硫的存在，实施例1复合材料形成过程中形成了新的氮化物、硫化物和碳化物。

[0065] 实施例1和对比例1-对比例3的SEM图如图4-图7所示，图4、图5及图6表明，对比例1和对比例2中活性炭负载金属复合材料发生了明显的团聚，对比例3中无[BMIM]HSO_4存在下木质素在乙醇中形成的复合材料呈块状结构，结构紧实；如图7所示，实施例1所得复合材料结构独特，为薄片状结构，在薄片结构上均匀分散不定性纳米结构，纳米颗粒上载有更小尺寸的纳米凸起结构。

[0066] 本发明公开了一种咪唑基离子液体辅助制备木质素碳基金属复合材料的方法及电化学析氧应用，该方法为：利用4-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM]HSO_4)与乙醇混合体系充分溶解木质素，使木质素流态化，打开木质素3D构型，增加与金属盐(M)的接触位点，通过氢键或其他作用力与金属盐(M)进行自组装，去除乙醇，得到木质素-[BMIM]HSO_4-M，将木质素-[BMIM]HSO_4-M进行碳化得到负载型氮、硫掺杂的木质素碳基催化剂(M/CNS)。该方法能够有效促进催化剂活性位点的均匀分布，解决活性位点分散性差、负载物易团聚等问题；该催化剂电化学析氧反应测试中，OER电流密度表现优异，具有极好的应用前景。

[0067] 至此，本领域技术人员认识到，虽然本文已详尽展示和描述了本发明的实施例，但是，在不脱离本发明精神和范围的情况下，仍可根据本发明公开的内容直接确定或推导符合本发明原理的许多其他变形或修改。因此，本发明的范围应被理解和认定为覆盖了所有这些其他变形或修改。

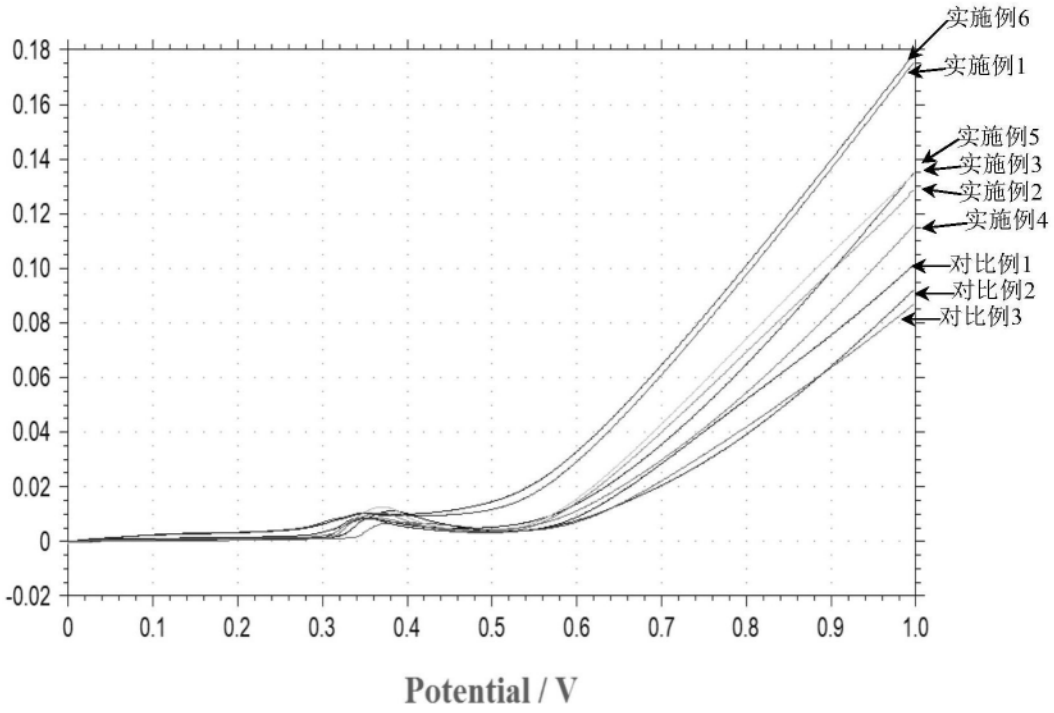

实施例6
实施例1
实施例5
实施例3
实施例2
实施例4
对比例1
对比例2
对比例3
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0
-0.02
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
Potential / V

图1

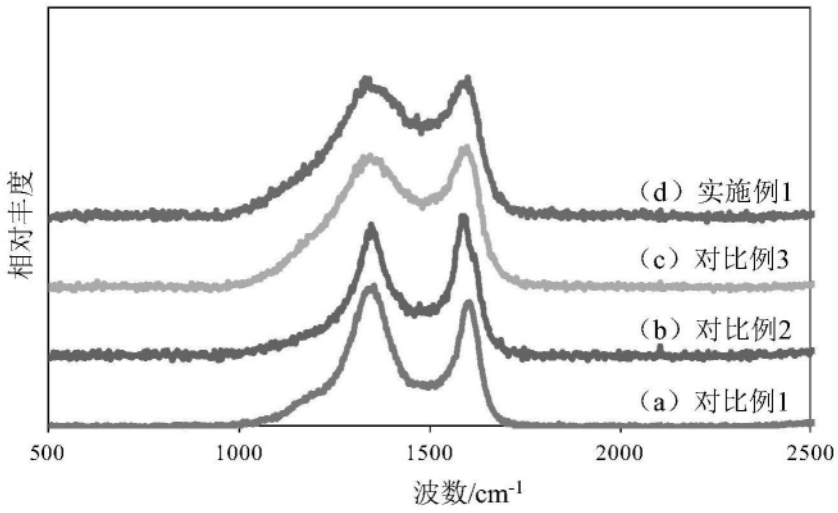

相对丰度
（d）实施例1
（c）对比例3
（b）对比例2
（a）对比例1
500
1000
1500
2000
2500
波数/cm-1

图2

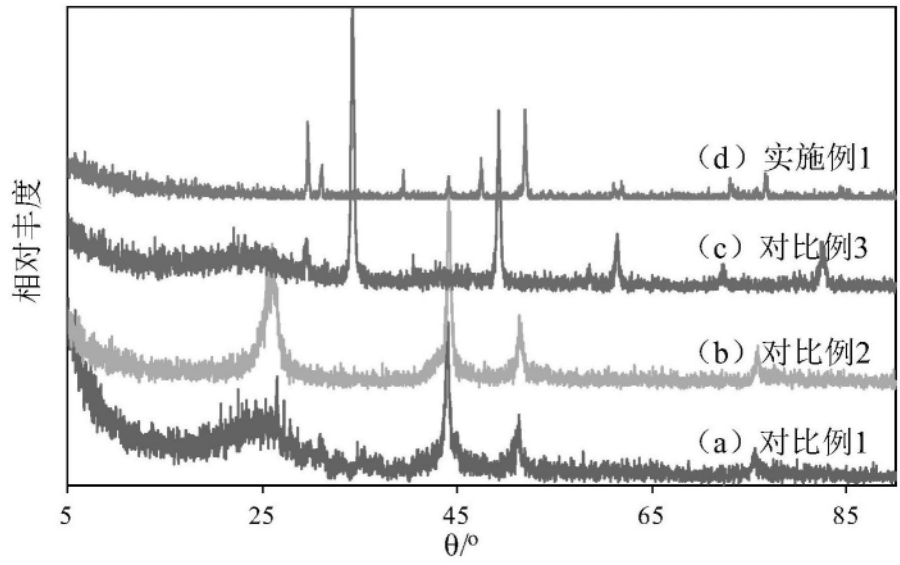

相对丰度
（d）实施例1
（c）对比例3
（b）对比例2
（a）对比例1
5
25
45
65
85
θ/°

图3

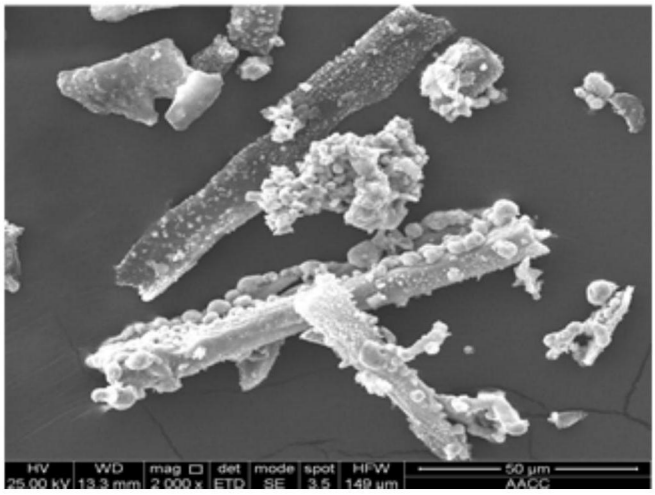

HV
WD
mag
det
mode
spot
HFW
50 μm
25.00 kV
13.3 mm
2,000 x
ETD
SE
3.5
149 μm
AACC

图4

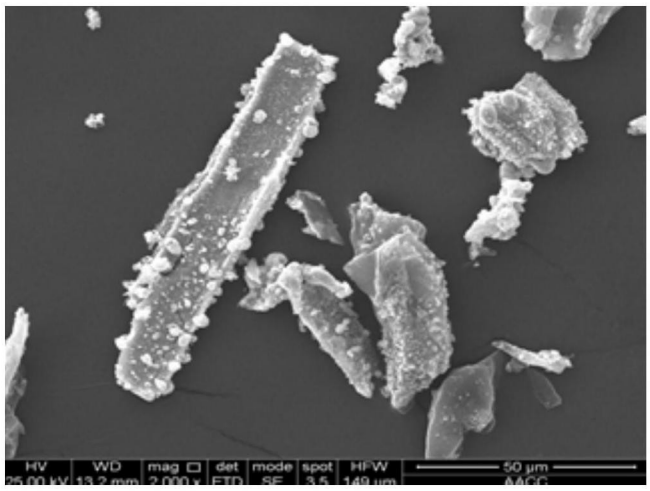


图5

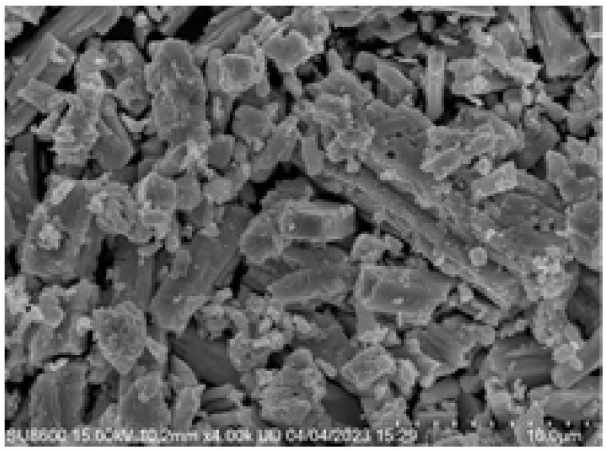


图6

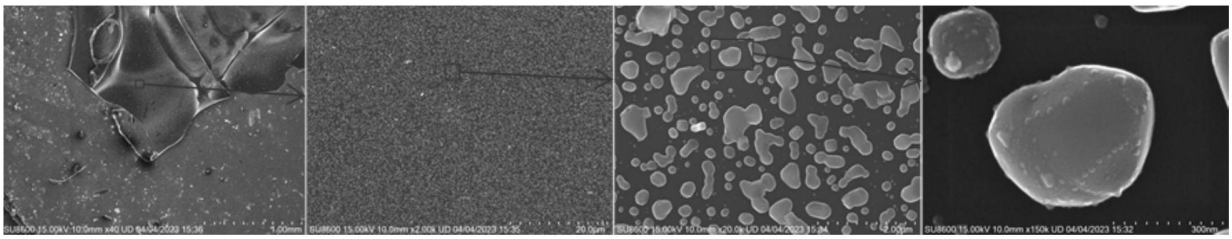


图7