

TiO₂/ZnO 双层电子传输层的制备 及光电化学性能

竹 笛, 李新利, 任凤章*

(河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

摘要:首先在氟掺杂的氧化锡导电玻璃(FTO)上水热生长一层 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜, 然后通过旋涂法旋涂 ZnO 籽晶层后水热法生长 ZnO 纳米棒得到 TiO₂/ZnO 纳米棒阵列薄膜。通过 XRD、SEM、PL、UV-Vis 和电化学工作站等对单层 TiO₂ 纳米棒和 TiO₂/ZnO 纳米棒的结构、表面形貌、荧光性能、光吸收强度以及光电化学性质进行表征。结果表明, 随着水热生长 ZnO 时间的增长, ZnO 纳米棒密度增加; ZnO 纳米棒的生长时间不同使其荧光强度不同, TiO₂/ZnO 纳米棒的荧光强度与单层 TiO₂ 纳米棒相比有着微小的减弱, 没有明显的衍射峰; TiO₂/ZnO 纳米棒复合材料比单层 TiO₂ 的光吸收强度高, 提高其光学性能, 但是吸光区域都在紫外光区域; 在标准模拟太阳光照射下, TiO₂/ZnO 纳米棒的光电流为 0.002 mA, 单层 TiO₂ 纳米棒的光电流为 0.006 mA, 复合薄膜的电流有着明显的变化。

关键词: TiO₂ 纳米棒阵列; TiO₂/ZnO 双层电子传输层; 水热法; ZnO 水热生长时间; 光电性能

中图分类号: TM23

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)08-0129-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.027

Preparation and photoelectrochemical properties of TiO₂/ZnO double layer electron transport layer

ZHU Di, LI Xin-li, REN Feng-zhang*

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: Hydrothermal method is used to prepare single-layer TiO₂ nanorods and TiO₂/ZnO double-layer electron transport materials. Firstly, a layer of TiO₂ nanorod array film is hydrothermally grown on fluorine-doped tin oxide conductive glass (FTO), then ZnO seed layer is spin-coated by spin coating method, and ZnO nanorods are hydrothermally grown to obtain TiO₂/ZnO nanorod array film. The structure, surface morphology, fluorescence properties, light absorption intensity, and photoelectrochemical properties of single-layer TiO₂ nanorods and TiO₂/ZnO nanorods are studied and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, fluorophotometer, UV-Vis spectrophotometer and electrochemical workstation. The results show that the density of ZnO nanorods increases with the prolonging of ZnO hydrothermal growth time. Different growth time leads to different fluorescence intensity of ZnO nanorods. The fluorescence intensity of TiO₂/ZnO nanorods is slightly smaller than that of single-layer TiO₂ nanorods, but there is not an obvious diffraction peak. TiO₂/ZnO nanorod composite exhibits higher light absorption intensity than single-layer TiO₂, representing an improved optical property. However, the absorption region of TiO₂/ZnO nanorod composite locates at ultraviolet region. TiO₂/ZnO nanorods can generate a 0.002 mA of photocurrent under the irradiation of 100 mW/cm in standard simulated sunlight (AM1.5 G)². Single-layer TiO₂ nanorods can generate a 0.006 mA of photocurrent under the same irradiation.

Key words: TiO₂ nanorod array; TiO₂/ZnO double-layer electron transport layer; hydrothermal method; ZnO hydrothermal growth time; photoelectric performance

有机-无机杂化钙钛矿材料由于其优异的光电性能而备受关注, 并被用于制造低成本和高效率的太阳能电池^[1-3]。2009 年到 2018 年间, 钙钛矿太阳能电池(PSC)的光电转换效率(PCE)从 3.9% 增加到 23.3%^[4-5]。PSC 的典型结构由导电基底、电子传输材料的致密层和介孔层(可选)、钙钛矿层、空穴传输材料(HTM)和金属电极组成^[6]。钙钛矿层吸收光子产生电子-空穴对, 电子和空穴分别通过

电子传输层(ETL)和空穴传输层注入来分离电荷^[7]。致密层用于阻止电子从导电玻璃(FTO)到 HTM 的流动或从 HTM 到 FTO 的空穴流动^[8]。电子传输层(ETL)材料常用金红石型 TiO₂^[9]。其他氧化物如 ZnO^[10]也可以作为 ETL 材料。

为了减少界面电荷重组并改善钙钛矿太阳能电池的光电转换效率, 可以用其他氧化物改性 TiO₂。Duan 等^[11]于 2016 年采用三步旋涂法制备 TiO₂/

收稿日期: 2018-11-22; 修回日期: 2019-06-12

基金项目: 河南省国际科技合作计划项目(152102410035); 河南省高校科技创新人才支持计划项目(17HASTIT026); 河南科技大学科技创新团队项目(2015XTD006)

作者简介: 竹笛(1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事新能源方向研究, 838067358@qq.com; 任凤章(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事功能材料方向研究, 通讯联系人, renfz@haust.edu.cn。

ZnO/TiO₂ 夹层多层纳米颗粒薄膜作为电子传输层, 电池的光电转换效率达到 12.8%。Xu 等^[12] 和 Yin 等^[13] 采用喷涂成膜法, 利用 TiO₂-ZnO 系统混合溶液来制备电子传输层, 从而制造高效钙钛矿太阳能电池。TiO₂-ZnO 复合纳米结构兼具 TiO₂ 优异的光电转换性能和 ZnO 更高的电子迁移率的优点^[14-18]。

以往的研究中对 TiO₂/ZnO 纳米颗粒复合薄膜研究较多。利用多步水热法制备一维 TiO₂/ZnO 纳米棒复合薄膜的研究鲜有报道, 故笔者首先利用水热法生长一层 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜, 并利用旋涂法制备一层 ZnO 籽晶层, 然后上面再次水热生长一层 ZnO 纳米棒薄膜即得到 TiO₂/ZnO 纳米棒复合材料。同时对单层 TiO₂ 纳米棒薄膜以及 TiO₂/ZnO 纳米棒复合材料的形貌结构、光学性能以及电化学性能进行研究。

1 实验过程

1.1 样品的制备

实验试剂: 盐酸 (HCl, 分析纯)、钛酸丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti, 分析纯)、六水合硝酸锌 (Zn(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯)、六次甲基四胺 (C₆H₁₂N₄, 分析纯)、乙醇胺 (HOCH₂CH₂NH₂, 分析纯)、乙二醇甲醚 (CH₃OCH₂CH₂OH, 分析纯) 等。依次对掺氟氧化锡衬底 FTO 用丙酮、乙醇和去离子水超声波清洗, 清洗过后放入干燥箱 95℃ 干燥 10 min。

在 FTO 衬底上利用水热法制备 TiO₂ 层, 钛酸丁酯提供 Ti 源, 水热反应温度为 150℃, 反应时间为 12 h。将水解干燥后的试样于 450℃ 煅烧 30 min, 升温速率为 3℃/min, 自然冷却至室温。

TiO₂ 层上利用旋涂法制备 ZnO 籽晶层薄膜: 配制浓度为 0.25 mol/L 的 ZnO 籽晶溶液。将六水合硝酸锌放入烧杯中, 然后倒入乙二醇甲醚使其溶解, 用量筒量取 30 mL 上述配制的溶液, 加入适量的乙醇胺混合。混合溶液置于集热式搅拌器在 60℃ 下搅拌 2 h 后于室温陈化 2 h。将 ZnO 籽晶溶液涂覆在 FTO/TiO₂ 上, 设定转速为 2 500 r/min。旋涂后置于干燥箱 95℃ 干燥 10 min。重复上述步骤 3 次。最后将试样放在箱式电阻炉中 450℃ 煅烧 30 min, 升温速率为 3℃/min, 自然冷却至室温。

水热法制备 ZnO 层: 先配制六水合硝酸锌溶液, 六次甲基四胺溶液的配制过程同上, 各量取 30 mL 混合液作为 ZnO 生长液。将备用的生长有 TiO₂ 纳米棒的薄膜试样分别放入 ZnO 生长液浓度为 0.05 mol/L 的反应釜中水热生长 ZnO 薄膜, 水热

95℃ 分别生长 5、8、11 h。反应结束后取出试样, 用无水乙醇和去离子水反复冲洗多次, 放入干燥箱 90℃ 干燥 10 min, 即得到 TiO₂/ZnO 纳米棒复合材料。

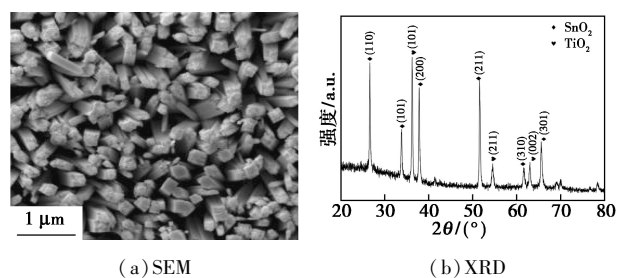
1.2 样品的检测

利用德国布鲁克生产的 D8A X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶体结构, 扫描范围是 20~80°, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 入射 X 射线为 CuKα (λ = 0.154 nm); 利用日本电子生产的 JSM-5610LV 扫描电镜 (SEM) 分析样品的形貌; 利用 F-280 型荧光光谱仪对样品的荧光性能进行表征 (激发波长为 325 nm), 测量波长范围为 300~900 nm。利用日本岛津 (Shimadzu) 生产的 UV-2600 型紫外分光光度计测试试样的吸收光谱; 利用辰华公司生产的 chi660e 电化学工作站和三电极体系, 其中参比电极分别为制备的薄膜、铂片、Ag/AgCl, 电解质为 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液, 测试样品的 I-t 曲线和交流阻抗曲线; 模拟太阳光采用北京卓立汉光公司生产的 SS150 型 AAA 级别 150 W 太阳光模拟器, 配有 1 个 500 W 的氙灯和 AM1.5 的滤光片。

2 结果与分析

2.1 单层 TiO₂ 的形貌结构

水热生长 TiO₂ 纳米棒层的 SEM 和 XRD 图如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, TiO₂ 为四方棒状形貌, 呈垂直生长阵列, 排列较为整齐, 但仍然可以看到有孔隙。由图 1(b) 可以看出, 2θ 为 26.6、33.8、37.8、51.6、61.6、65.6° 处分别是 SnO₂ 的 (110)、(101)、(200)、(211)、(310)、(301) 晶面衍射峰, 为导电玻璃上的元素。而 2θ 为 36.6、54.4、62.9° 处分别是 TiO₂ 的 (101)、(211)、(002) 晶面衍射峰, 与标准的 PDF 卡片对比得出是金红石型 TiO₂ 结构。其中 (101) 晶面的衍射峰明显高于其他晶面, 一些特征衍射峰如 (110)、(210)、(211)、(200) 等却没有出现, 表明所制备的 TiO₂ 纳米棒阵列沿平行于基底法线的 [001] 方向择优生长。



(a) SEM

(b) XRD

图 1 水热生长单层 TiO₂ 薄膜的 SEM 图和 XRD 图

2.2 不同生长时间的 TiO₂/ZnO 双层薄膜分析

2.2.1 结构形貌分析

不同 ZnO 水热生长时间的 TiO₂ 薄膜形貌结构图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着水热生长时间的增加氧化锌纳米棒的生长密度有所增加。由图 2(a) 可以看到有 ZnO 纳米棒的生成,但是直径较细且比较少,有很大的空隙,ZnO 纳米棒呈阵列垂直生长。图 2(b) 可明显看出纳米棒的生成较图 2(a) 生长密度有着明显的增加,ZnO 纳米棒垂直均匀生长。由图 2(c) 可以看出,ZnO 纳米棒呈团簇生长。图 2(c) 中插图为其横截面的 SEM 图,其表面生长的 ZnO 纳米棒的长度较短,而 TiO₂ 纳米棒长度较长,排列整齐。因此,经过水热生长时间不同得到的 TiO₂/ZnO 复合纳米棒的表面结构形貌不同。

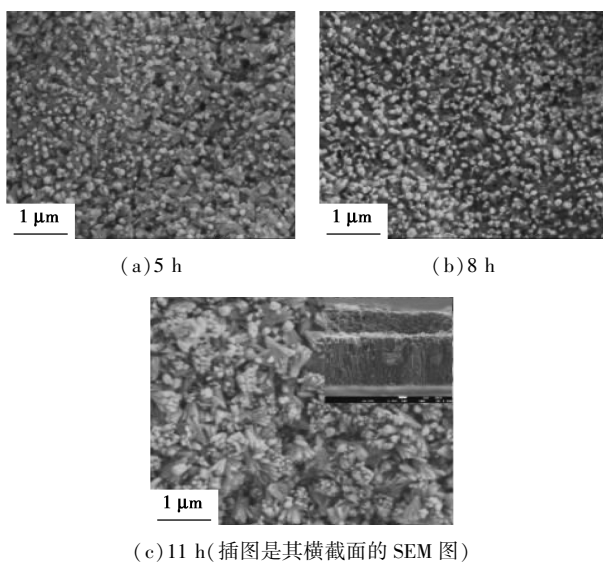
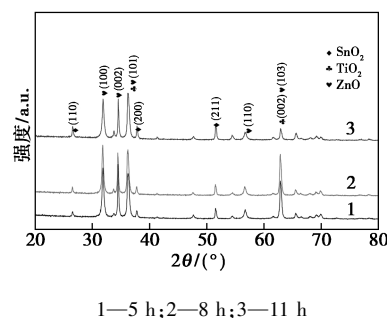


图 2 ZnO 不同生长时间下 TiO₂/ZnO 薄膜的 SEM 图

ZnO 晶体有 3 种结构:六边纤锌矿结构、立方纤锌矿结构和氯化钠式八面体结构,其中六方纤锌矿结构在三者之中的稳定性最高。不同时间下生长的 TiO₂/ZnO 薄膜的 XRD 图如图 3 所示。由图 3 可以看出,在 2θ 为 31.8、34.5、36.3、62.9° 处分别是 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(103)晶面衍射峰,与标准 PDF 卡片重合是六方纤锌矿的氧化锌。从图 3 中谱线 1 到谱线 3 的晶面的衍射峰整体上是递减的趋势,衍射强度基本上相差不多,谱线 1、谱线 2 的(103)晶面衍射峰强度明显高于谱线 3。整体而言,该浓度下 TiO₂ 上生长 ZnO 薄膜的时间对氧化锌的择优取向性、六方晶型、结晶性的影响不是很明显。ZnO 薄膜各个晶面衍射峰的强度都较高,说明结晶性能良好。



1—5 h; 2—8 h; 3—11 h

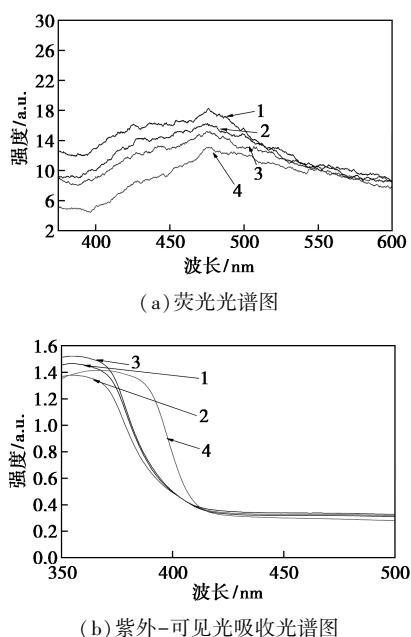
图 3 ZnO 不同生长时间下 TiO₂/ZnO 薄膜的 XRD 图

2.2.2 光学性能分析

TiO₂ 薄膜和 ZnO 不同生长时间下 TiO₂/ZnO 薄膜的荧光光谱图和紫外-可见光吸收光谱图如图 4 所示。由图 4(a) 中可以看出,在 475 nm 处有 1 个发射峰。TiO₂ 的 PL 光谱在 400~500 nm 出现强而宽的发光信号,并在 475 nm 左右出现明显的发射峰,这是由于样品表面的氧空穴和缺陷造成的束缚激子发光。荧光峰产生的机理为价带上的自由电子被光激发到导带,自由电子在导带不能稳定存在,一部分自由电子会通过无辐射跃迁方式到达氧空位能级,然后会与价带中存在的空穴发生复合产生荧光^[19]。随着 ZnO 生长时间的增加,荧光强度先减弱再增加。而荧光的强弱可以反映出光生电子和空穴的迁移效率,荧光的强度越低,光生电子和空穴复合的几率就越低,其光电性能就会越好^[20]。当 ZnO 水热生长时间为 8 h 时其荧光强度最低,说明在一定的水热生长时间下可以降低光致发光的强度。而从图 4(a) 中谱线 4 可以看出,在 475、550 nm 处各有 1 个发射峰。在 375~550 nm TiO₂ 的荧光强度较低,因此第二次层 ZnO 纳米棒的生长可能对 TiO₂ 薄膜的形貌、结构有一定的影响或者是 ZnO 籽晶层的致密度低影响到 TiO₂ 纳米棒的性能,这需要进一步的分析探讨。

从图 4(b) 中可以看出,TiO₂/ZnO 纳米棒复合材料和 TiO₂ 纳米棒在可见光范围内吸收强度较少,吸收区域主要在 400 nm 以下的紫外光,这主要是由于 TiO₂ 和 ZnO 本身相近的禁带宽度所决定,但是光吸收强度的不同反应了生长的 ZnO 纳米棒改变了 TiO₂ 的禁带宽度。图 4(b) 中谱线 1~谱线 3 的 TiO₂/ZnO 吸收峰都在 354 nm 处,TiO₂ 的吸收峰为 368 nm。此时生长时间为 11 h 时的光吸收强度最高,ZnO 纳米棒水热生长时间的不同,对 TiO₂/ZnO 纳米棒的光吸收强度也有着不可忽视的影响。相较于 TiO₂ 纳米棒,TiO₂/ZnO 复合材料纳米棒有着较

高的光吸收强度,表明最优时间生长的 ZnO 纳米棒可以提高 TiO₂ 的光学性能。



1—5 h TiO₂/ZnO; 2—8 h TiO₂/ZnO; 3—11 h TiO₂/ZnO; 4—TiO₂

图 4 TiO₂ 薄膜和 ZnO 不同生长时间下晶体的荧光光谱图及紫外-可见光吸收图

2.2.3 电学性能分析

为了分析 TiO₂ 薄膜和 TiO₂/ZnO 纳米复合材料的电学性能,用电化学工作站测定单层 TiO₂ 薄膜和 TiO₂/ZnO 双层薄膜的 *I-t* 曲线和交流阻抗曲线,如

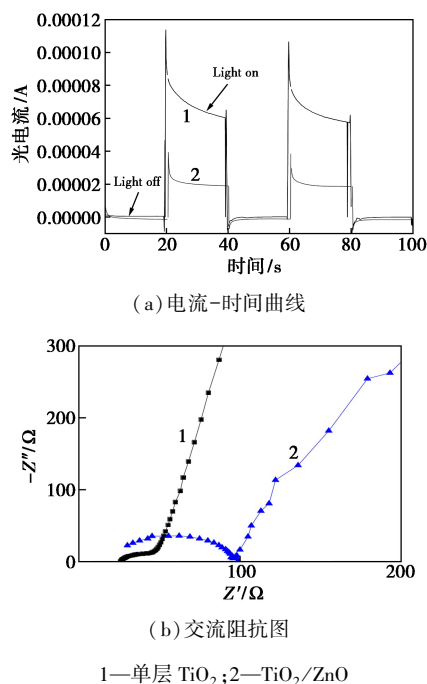


图 5 单层 TiO₂ 和 TiO₂/ZnO 的电流-时间曲线和交流阻抗图

图 5 所示。电解液为 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 水溶液。测量 *I-t* 曲线时,先遮光 20 s,然后光照 20 s,重复 2.5 次,总时间为 100 s。光照时间和遮光时间长短的选取以测量所得电压趋于稳定为依照。从图 5 (a) 中可以看出, TiO₂/ZnO 纳米复合材料的光电流 (0.02 mA) 明显低于单层 TiO₂ 薄膜 (0.06 mA),从而降低了电荷分离和收集的效率。交流阻抗可以用来研究电荷转移电阻、光生电子空穴对复合率和其他表面特性。图 5(b) 为单层 TiO₂ 薄膜和 TiO₂/ZnO 双层薄膜在 0 V 偏压和光照条件下测量的交流阻抗图谱。从图 5(b) 中可以看出, TiO₂/ZnO 纳米棒的半径较大,表明此时 TiO₂/ZnO 纳米棒的电荷转移电阻较大。

3 结论

(1) 通过水热法在 FTO 玻璃表面合成了金红石型 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜,旋涂一层 ZnO 籽晶层后,水热法生长 ZnO 薄膜,从而制备太阳能电池的 FTO/TiO₂/ZnO 双层电子传输层材料。研究表明, ZnO 水热生长时间对其结构形貌有很大的影响,随着 ZnO 水热生长时间的增加,生长的 ZnO 六方结构也随之增加,且纳米棒的直径和密度都有所增大。

(2) 最优时间水热生长的 ZnO 纳米棒可以提高 TiO₂ 的光学性能,但是降低了其电学性能,原因是 ZnO 籽晶层的低致密层使 ZnO 纳米棒的生长改变了 TiO₂ 的结构,关于 ZnO 纳米棒的不稳定造成的影响还需要进一步的研究探讨。

参考文献

- [1] Shen K, Hu J, Sun H, *et al.* Morphology and structure improvement of the hybrid CH₃NH₃PbI₃ perovskite film via external doping[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 636: 296-301.
- [2] Liu T, Liu W, Zhu Y, *et al.* All solution processed perovskite solar cells with Ag@ Au nanowires as top electrode[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, 171: 43-49.
- [3] Guo Q, Li C, Qiao W, *et al.* The growth of CH₃NH₃PbI₃ thin film by simplified close space sublimation for efficient and large dimensional perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1486-1494.
- [4] Kojlma A, Teshlma K, Shlrai Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [5] National Renewable Energy Laboratory, NREL Efficiency Chart, can be found under <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg>

- [6] Che M, Zhu L, Zhao Y L, *et al.* Enhancing current density of perovskite solar cells using TiO₂-ZnO₂, composite scaffold layer[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 56: 29-36.
- [7] Abdi N, Abdi Y, Alempour Z. Effects of morphology and thickness of Al₂O₃ scaffold on charge transport in Perovskite-based solar cells[J]. *Solar Energy*, 2017, 153: 379-382.
- [8] Kumari N, Gohel J V, Patel S R. Optimization of TiO₂/ZnO bilayer electron transport layer to enhance efficiency of perovskite solar cell[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 75: 149-156.
- [9] Burschka J, Pellet N, Moon S J, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [10] Kumar M H, Yantara N, Dharana S, *et al.* Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(94): 11089-11091.
- [11] Duan J, Wu J, Zhang J, *et al.* TiO₂/ZnO/TiO₂ sandwich multi-layer films as a hole-blocking layer for efficient perovskite solar cells[J]. *International Journal of Energy Research*, 2016, 40(6): 806-813.
- [12] Mahmood K, Swain B S, Klrmani A R, *et al.* Highly efficient perovskite solar cells based on a nanostructured WO₃-TiO₂ core-shell electron transporting material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9051-9057.
- [13] Xiong Y, Zhong X, Yan J G, *et al.* Ternary oxides in TiO₂-ZnO system as efficient electron-transport layers for perovskite solar cells with efficiency over 15%[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(43): 29580.
- [14] Li X J, Wang C, Xia N, *et al.* Novel ZnO-TiO₂ nanocomposite arrays on Ti fabric for enhanced photocatalytic application[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1148(15): 347-355.
- [15] Harandi D, Ahmadi H, Achachluei M M. Comparison of TiO₂ and ZnO nanoparticles for the improvement of consolidated wood with polyvinyl butyral against white rot[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 108: 142-148.
- [16] Morzdi S, Aberoomznd-Azar P, Raeis-Farshid S, *et al.* The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20(4): 373-378.
- [17] Arora R, Mandal U K, Shama P, *et al.* Synthesis and thermal properties of polyaniline-TiO₂, nanocomposites PVA based film[J]. *Materials Today Proceedings*, 2015, 2(4-5): 2215-2225.
- [18] Bertuna A, Comini E, Poli N, *et al.* Titanium dioxide nanostructures chemical sensor[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 168: 313-316.
- [19] Bifen G, Ying M, Yaan C, *et al.* Great enhancement of photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by coupling with tungsten oxide[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(29): 14391-14397.
- [20] Rho W Y, Kim H S, Chuang W J, *et al.* Enhancement of power conversion efficiency with TiO₂, nanoparticles/nanotubes-silver nanoparticles composites in dye-sensitized solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 429: 23-28. ■

(上接第 128 页)

(3) N₂O 质量分数越高, Cu-Fe 催化剂活性越低; 较低体积分数 O₂ 对 Cu-Fe 催化剂活性没有影响, 当 O₂ 体积分数增大到 15% 时, 活性明显下降; 反应空速越大, Cu-Fe 催化剂活性越低。

(4) 515℃ 高温条件下连续反应 100 h, N₂O 转化率保持在 90% 左右, 表明 Cu₂Fe₁O/γ-Al₂O₃ 催化剂有着较好的热稳定性。

参考文献

- [1] Katherine J S, Martin E B, Richard E F, *et al.* N₂O flux from plant-systems in polar deserts switch between sources and sinks under different light condition[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, (48): 69-77.
- [2] 李孟丽, 杨晓龙, 唐立平, 等. N₂O 的催化分解研究[J]. *化学进展*, 2012, 9: 1801-1817.
- [3] Montzka S A, Dlugokencky E J, Butler J H. Non-CO₂ greenhouse gases and climate change[J]. *Nature*, 2011, 476(7358): 43-50.
- [4] Pérez-Ramírez J, Kapteijn F, Schffell K, *et al.* Formation and control of N₂O in vitric acid production; where do we stand today[J]. *Appl Catal B*, 2003, 44(2): 117-151.
- [5] Javier Pérez-Ramírez, Kapteijn F, Mul G, *et al.* Ex-framework FeZSM-5 for control of N₂O in tail-gases[J]. *Catalysis Today*, 2002, 76(1): 55-74.
- [6] 张元礼, 康晓琴, 庄克臣, 等. N₂O 减排装置在己二酸生产中的应用[J]. *石化技术与应用*, 2009, 4: 356-357.
- [7] 鲁长海. N₂O 催化分解技术在处理己二酸尾气中的应用[J]. *煤炭与化工*, 2009, 32(9): 20-21.
- [8] Zhang Runhu, Hua Chao, Wang Bingshuai, *et al.* N₂O Decomposition over Cu-Zn/γ-Al₂O₃ Catalysts[J]. *Catalysts*, 2016, 6(12): 200.
- [9] Franken T, Palkovits R. Investigation of potassium doped mixed spinels Cu_xCo_{3-x}O₄ as catalysts for an efficient N₂O decomposition in real reaction conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177: 298-305.
- [10] 丁林, 曹雨来, 宋永吉, 等. Co-Cu-M (M=Fe, Mn, Ni, Zn, Ce) 催化剂催化分解 N₂O 性能[J]. *化工进展*, 2016, 35(11): 3519-3523.
- [11] 曹雨来, 宋永吉, 李翠清, 等. Co-Cu-Ce-Fe/γ-Al₂O₃ 催化剂催化分解 N₂O 的性能[J]. *工业催化*, 2017(7): 24-28.
- [12] 仇杨君. 催化分解 N₂O 催化剂制备及中试条件研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2018.
- [13] 路敏玥. 铜基催化剂中铜物种的存在状态在催化消除氮氧化物中的性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- [14] Tanaka Y, Utaka T, Kikuchi R, *et al.* Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 215(2): 271-278. ■