

# 绿色混合反溶剂对钙钛矿薄膜形貌的影响

张万年,李志义,魏 炜,刘凤霞,刘志军\*

(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所,辽宁 大连 116024)

**摘要:**采用乙酸乙酯(EA)和异丁醇(IBA)作为绿色混合反溶剂。调节EA与IBA的混合比例,通过控制前驱体溶液的成核速率来控制晶体的成长,最终制备成表面形貌良好、大颗粒且无针孔型钙钛矿薄膜,为制备绿色环保型钙钛矿太阳能电池提供新方法。

**关键词:**钙钛矿;结晶度;绿色反溶剂

中图分类号:TM914.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0238-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.047

## Regulating morphology of perovskite films via green mixed antisolvent

ZHANG Wan-nian, LI Zhi-yi, WEI Wei, LIU Feng-xia, LIU Zhi-jun\*

(R&D Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Ethyl acetate (EA) and isobutanol (IBA) is used as green mixed antisolvent. Through adjusting the mixing ratio of EA and IBA, the growth of crystalline is controlled by controlling the nucleation rate of precursor solution, and finally the perovskite thin films with good surface morphology and large particles but without pinholes are prepared, which provides a new method for the preparation of green and environmentally friendly perovskite solar cells.

**Key words:** perovskite; crystallinity; green antisolvent

近年来,环境污染日益严重,化石能源日渐枯竭,开发新型且可持续能源势在必行。随着光伏技术的快速发展,太阳能电池越来越受到关注,尤其是有机-无机杂化卤化物钙钛矿太阳能电池有着重大发展<sup>[1-3]</sup>。钙钛矿具有激发能小、电荷迁移率高、带隙可调、成本低等独特的物理性质<sup>[4]</sup>。反溶剂辅助结晶法被认为是制备高质量钙钛矿表面形貌的最有效方法<sup>[5]</sup>。反溶剂可以迅速降低甲胺碘基钙钛矿(MAPbI<sub>3</sub>)在*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)溶剂中的溶解度,从而促进钙钛矿晶体的快速成核和生长。同时,反溶剂可以消除退火过程中重新溶解钙钛矿前驱体,抑制卤化铅的形成<sup>[6]</sup>。

各种非配位反溶剂如氯苯(CB)、甲苯(TL)和乙醚(DE)通常用来调节加速钙钛矿成核<sup>[7-9]</sup>,然而CB和TL被认定为有毒溶剂<sup>[10]</sup>,CB和TL的阈限值(TLV)在8小时加权平均值分别为10 ppm和50 ppm<sup>[11-12]</sup>,会对人体造成不可逆的伤害。DE的TLV在8小时加权平均值为400 ppm<sup>[11]</sup>,然而大量接触会导致早期兴奋,长时间吸入会导致嗜睡、头痛等。乙酸乙酯(EA)作为一种绿色反溶剂被广泛应

用于制备钙钛矿薄膜<sup>[13-15]</sup>,然而由于其极性大,生成的钙钛矿表面形貌缺陷大<sup>[16]</sup>。在反溶剂的调节中加入共溶剂是一种很好的优化溶剂性质的方法。异丁醇(IBA)作为一种弱极性的醇类物质<sup>[17]</sup>,通过和EA强极性溶剂混合,调节不同的比例,可以得到合适性能的混合反溶剂。因此,采用EA与IBA [ $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=1:0,1:4,2:3,3:2,4:1,0:1$ ]绿色混合反溶剂来调控钙钛矿吸收薄膜的表面形貌、颗粒尺寸和结晶度。与EA和对比组CB处理的钙钛矿相比,绿色混合反溶剂制备的钙钛矿薄膜结晶更容易控制,且表面形貌更加良好,消除了针孔等结构,为钙钛矿大面积绿色生产提供了新的方法。

## 1 实验

### 1.1 试剂与材料

碘化铅(PbI<sub>2</sub>,纯度99.9%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,纯度99.8%)、二甲基亚砜(DMSO,纯度≥99.9%)、异丙醇(IPA,分析纯)、乙酸乙酯(EA,分析纯)、氯苯(CB,分析纯)、甲基碘化铵(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I,纯度≥99.5%)、异丁醇(IBA,分析纯)、乙酰丙酮(ACAC,质量分数为75%)。

收稿日期:2023-03-16;修回日期:2023-06-25

作者简介:张万年(1997-),男,硕士生,研究方向为钙钛矿表面形貌优化,1204918073@qq.com;刘志军(1969-),男,博士,教授,研究方向为储能科学与技术,通讯联系人,liuzj@dlut.edu.cn。

掺杂氟的 SnO<sub>2</sub> 透明导电玻璃 (FTO), 购买于洛阳古洛玻璃有限公司。

## 1.2 器件制备

**FTO 玻璃衬底预处理:** FTO 玻璃衬底在使用前分别用玻璃洗涤剂、去离子水、丙酮和 IPA 超声清洗 30 min, 氮气吹干并在紫外臭氧清洗机处理 20 min 后使用。

**TiO<sub>2</sub>/FTO 玻璃衬底的制备:** 将 0.3 mol/L ACAC 与 IPA 混合, 均匀搅拌 30 min 后, 在手套箱中以 4 000 r/min 的转速旋涂 30 s 覆盖到 FTO 衬底上, 在马弗炉 500℃ 退火处理 30 min 后形成 TiO<sub>2</sub> 电子传输层。室温冷却后将其转移至充满氩气的手套箱中沉积钙钛矿薄膜。

**钙钛矿薄膜吸收层的制备:** 将 2.385 g CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I、6.915 g PbI<sub>2</sub> 与 1.063 mL DMSO 混合于 9.484 mL DMF 中, 在充满氩气的手套箱中搅拌 24 h 合成澄清的前驱体溶液。以 4 000 r/min 的转速旋涂 30 s 覆盖到制备好的 TiO<sub>2</sub>/FTO 玻璃衬底上, 在旋涂第 23 s 时滴下不同的反溶剂, 反溶剂为 6 种不同体积比的 EA 和 IBA (1:0、1:4、2:3、3:2、4:1、0:1), 氯苯为对照组, 然后将样本在氩气环境下 100℃ 热处理 30 min, 确保钙钛矿的完全形成, 生长机制示意图如图 1 所示。

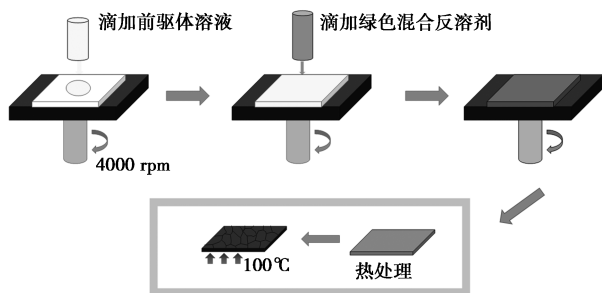


图 1 反溶剂制备钙钛矿薄膜的生长机制示意图

## 1.3 样品表征

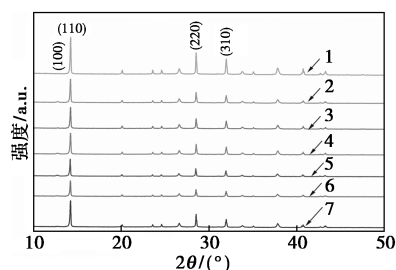
采用扫描电镜 (SEM, JEOL JSM-7 610F Plus) 获得薄膜表面形貌和晶粒尺寸, 并使用 ImageJ 软件包进行分析。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 表征钙钛矿薄膜的晶体学性质。采用梅西紫外分光光度计 (UV-Vis) 测定薄膜吸光度。采用爱丁堡 FLS1000 荧光光谱仪和时间相关单光子计数器 (TCSPC) 表征薄膜样品的光电效应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

不同混合反溶剂和对照溶剂制备的钙钛矿薄膜

的 XRD 图如图 2 所示。14.20°、28.51° 和 31.92° 分别对应钙钛矿结构的 110、220、310 晶面, 表明成功制备了钙钛矿。使用 MDI Jade 软件分析测量得到的混合反溶剂结晶度结果如表 1 所示。当混合反溶剂体积比为 3:2 时, 结晶度为 75%, 与其他混合反溶剂相比, 结晶度最高。反溶剂的作用是迅速降低 MAPbI<sub>3</sub> 在 DMF 和 DMSO 溶剂中的溶解度, 从而促进钙钛矿晶体的快速成核和生长。EA 的极性为 4.3, IBA 的极性为 2.9, 将 EA 与 IBA 混合时, 反溶剂溶液极性下降且挥发度提高, 改变了 DMF 和 DMSO 的饱和度, 调节了钙钛矿的成核速率和结晶度<sup>[18]</sup>。



1—CB; 2—V(EA):V(IBA)=0:1; 3—V(EA):V(IBA)=4:1;  
4—V(EA):V(IBA)=3:2; 5—V(EA):V(IBA)=2:3;  
6—V(EA):V(IBA)=1:4; 7—V(EA):V(IBA)=1:0

图 2 不同混合体积比例反溶剂制备的钙钛矿 XRD 图

表 1 不同混合体积比例反溶剂制备的钙钛矿结晶度

溶剂类型	结晶度/%
V(EA):V(IBA)=1:0	56.09
V(EA):V(IBA)=1:4	72.49
V(EA):V(IBA)=2:3	73.30
V(EA):V(IBA)=3:2	75.08
V(EA):V(IBA)=4:1	74.27
V(EA):V(IBA)=0:1	68.45
CB	65.32

### 2.2 SEM 分析

为了进一步探究成核速率变化带来的影响, 钙钛矿薄膜的 SEM 图如图 3 所示, 使用 Nano Measurer 软件分析粒径得到的粒径尺寸如表 2 所示。不同体积比例的混合反溶剂晶粒尺寸有着明显的差异性, V(EA):V(IBA)=4:1 时, 膜被完全覆盖, 钙钛矿薄膜表面的微粒平均尺寸为 298 nm, 这是由于在 EA 中加入 IBA 后, 晶核密度增加, 促进了成核作用。当 V(EA):V(IBA)=2:3 时, 颗粒尺寸明显增大, 平均尺寸达到 324 nm, 表明 IBA 提高了从钙钛矿前驱

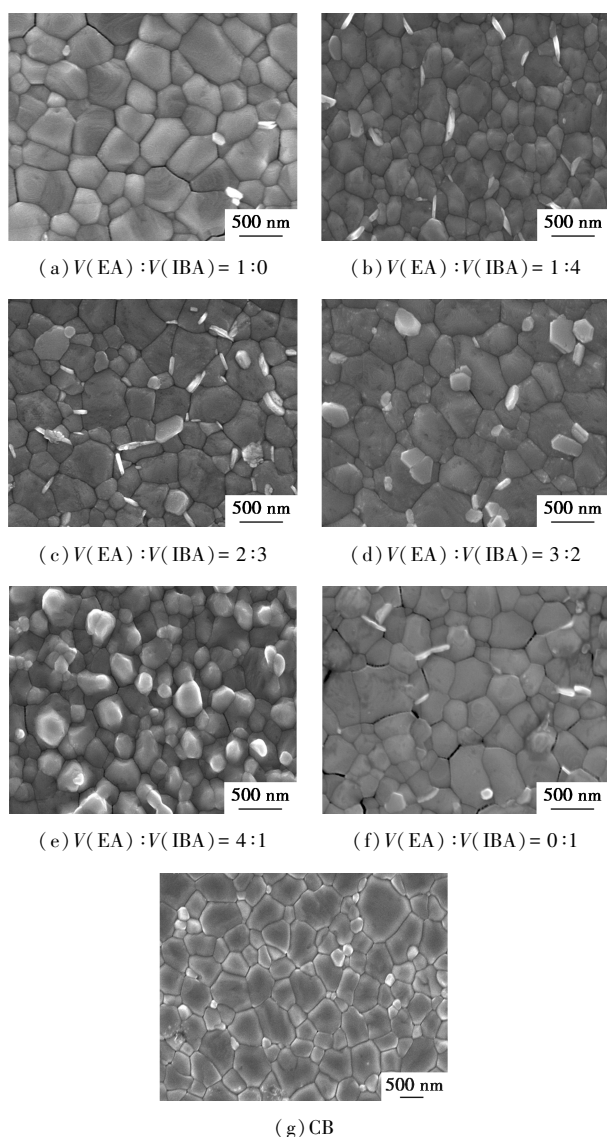


图 3 不同混合体积比例反溶剂制备的钙钛矿薄膜 SEM 图

表 2 不同混合体积比例反溶剂制备的钙钛矿薄膜粒径尺寸

溶剂类型	平均尺寸/nm
V(EA) : V(IBA) = 1 : 0	348
V(EA) : V(IBA) = 1 : 4	275
V(EA) : V(IBA) = 2 : 3	324
V(EA) : V(IBA) = 3 : 2	445
V(EA) : V(IBA) = 4 : 1	298
V(EA) : V(IBA) = 0 : 1	320
CB	393

体溶液中萃取 DMF 和 DMSO 的能力。随着 IBA 的比例增加,晶体尺寸开始减小,这是因为混合反溶剂的挥发度以及溶剂过饱和度导致晶核增加,晶体尺

寸减小,其不完全成型是由于后续没有提供足够溶剂使晶体无法进一步生长。对比参考溶剂 CB,钙钛矿薄膜颗粒尺寸为 298 nm, CB 对 DMF 与 DMSO 有着极强的萃取能力,随着 DMF 和 DMSO 在钙钛矿膜中的残留减少,其过饱和度增加,成核速率急剧增加<sup>[19]</sup>,导致颗粒尺寸越小,晶界越多,而晶界是电荷复合和颗粒退化的缺陷富集点<sup>[20]</sup>。EA 与 IBA 最佳体积比为 3:2,成核密度最佳,颗粒尺寸最大(平均尺寸为 445 nm),得到的钙钛矿膜致密、光滑,这是由于两种溶剂的强极性和弱极性互补,钙钛矿成核率和颗粒长大速率达到动态平衡,同时,控制 DMF 与 DMSO 的饱和度,使产生的钙钛矿晶核适量,晶体生长时间充足,从而制备出形貌可控的钙钛矿型薄膜。粒径尺寸与结晶度的关系如图 4 所示, V(EA) : V(IBA) = 3 : 2 时的粒径尺寸和结晶度与其他组对照也都是最优结果。

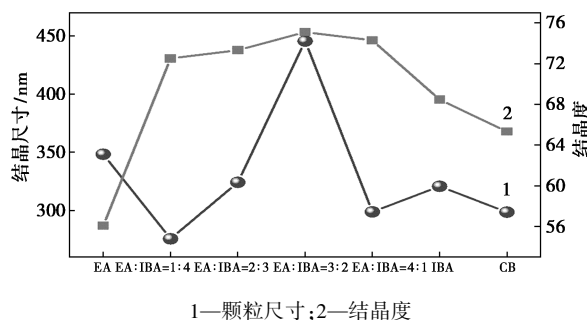
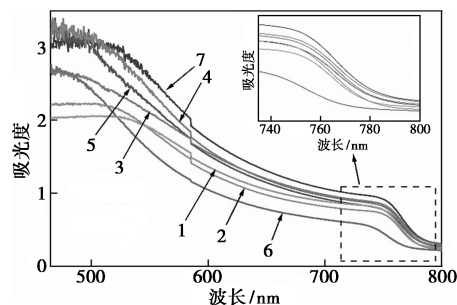


图 4 不同体积比例制备钙钛矿平均颗粒尺寸与结晶度的关系

### 2.3 UV-Vis 分析

为了探究钙钛矿吸收层的光电效应影响,不同混合体积反溶剂制备的钙钛矿薄膜样品的 UV-Vis 光谱如图 5 所示。薄膜在 500~800 nm 范围内表现出较强的光吸收,但当单一反溶剂 V(EA) : V(IBA) =



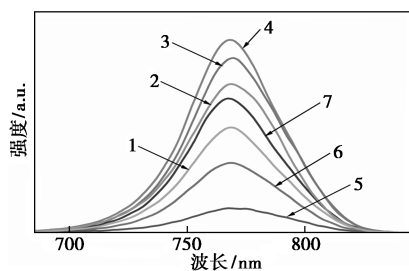
1—CB; 2—V(EA) : V(IBA) = 0 : 1; 3—V(EA) : V(IBA) = 4 : 1; 4—V(EA) : V(IBA) = 3 : 2; 5—V(EA) : V(IBA) = 2 : 3; 6—V(EA) : V(IBA) = 1 : 4; 7—V(EA) : V(IBA) = 1 : 0

图 5 不同体积比例混合反溶剂制备钙钛矿薄膜的 UV-Vis 光谱图

1:0时制备的钙钛矿薄膜吸收度最好,这可能是薄膜缺陷导致的光散射效应<sup>[21]</sup>,当 $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=3:2$ 时,吸光度最高,证明该比例的钙钛矿薄膜有着较好的晶体结构,同时也表明,在EA中加入IBA是有助于调节钙钛矿的结晶动力学,可以制备出高质量的薄膜。

## 2.4 PL/TRPL 分析

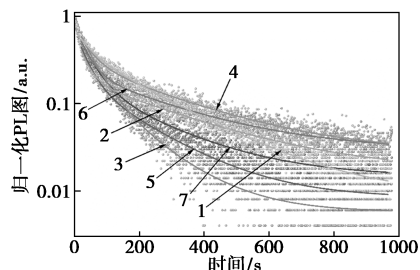
由于 $\text{MAPbI}_3$ 的电荷转移和淬灭特性直接决定着薄膜的质量<sup>[22]</sup>,通过稳态发光光谱(PL)进行测试表征,如图6所示。



1—CB;2— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=0:1$ ;3— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=4:1$ ;  
4— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=3:2$ ;5— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=2:3$ ;  
6— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=1:4$ ;7— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=1:0$

图6 不同混合体积比例反溶剂制备的PL光谱图

不同反溶剂处理的钙钛矿薄膜所有光致光谱都集中在765 nm处。然而其峰强有着巨大差异, $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=3:2$ 处理的钙钛矿薄膜具有最强的发光强度,表明钙钛矿薄膜中的缺陷密度最低,减少了非辐射复合过程。时间分辨光致发光光谱(TRPL)进一步提供了由薄膜缺陷引起的非辐射复合的结果,采用如式(1)所示的双指数衰减曲线函数模型拟合PL衰变数据而获得的载流子寿命,如图7所示。钙钛矿薄膜吸收层的平均发光寿命 $\tau_{\text{avg}}$ 计算方程见式(2)。



1—CB;2— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=0:1$ ;3— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=4:1$ ;  
4— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=3:2$ ;5— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=2:3$ ;  
6— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=1:4$ ;7— $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=1:0$

图7 不同反溶剂制备的钙钛矿薄膜TRPL光谱

$$F(t) = A_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

$$\tau_{\text{avg}} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (2)$$

式中: $A_0, A_1, A_2$ 分别为振幅; $\tau_1, \tau_2$ 分别为长余辉系数和短余辉系数,ns。长余辉系数与晶体表面的缺陷非辐射复合有关,短余辉系数与辐射复合有关。根据实验数据得到的TRPL曲线拟合结果如表3所示。

表3 不同反溶剂制备的钙钛矿薄膜TRPL曲线拟合结果

溶剂类型	$A_1$	$A_2$	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$
$V(\text{EA}):V(\text{IBA})=1:0$	252.245	76.600	42.600	222.554	152.612
$V(\text{EA}):V(\text{IBA})=1:4$	341.180	107.851	27.704	257.772	199.398
$V(\text{EA}):V(\text{IBA})=2:3$	299.333	87.972	29.584	181.427	127.242
$V(\text{EA}):V(\text{IBA})=3:2$	233.297	141.375	36.610	271.706	228.941
$V(\text{EA}):V(\text{IBA})=4:1$	155.090	45.887	54.332	167.837	108.534
$V(\text{EA}):V(\text{IBA})=0:1$	354.773	95.703	20.090	279.310	224.741
CB	253.686	213.666	23.140	204.721	183.237

上述结果表明经 $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=3:2$ 处理的钙钛矿薄膜时间发光寿命为228 ns,证明其具有较少的非辐射复合和较长的载流子寿命,表明其缺陷最少,光电效应最好。

## 3 结论

采用EA与IBA混合的绿色反溶剂体系辅助结晶制备钙钛矿薄膜,实验结果表明,EA中IBA的存在有利于钙钛矿薄膜获得合适的成核密度,促进颗粒生长,减少晶界数量,从而减少电荷复合,提高光电效应, $V(\text{EA}):V(\text{IBA})=3:2$ 制备的钙钛矿薄膜,其晶体颗粒为445 nm、结晶度为75%、载流子寿命为229 ns,EA与IBA绿色混合反溶剂体系可以有效调节钙钛矿结晶度,为制备绿色、环保的高性能钙钛矿电池提供新方法。

## 参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai 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.
- [2] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643–647.
- [3] 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.
- [4] Xing G, Mathews N, Sun S, *et al.* Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [J]. *Sci-*

- ence, 2013, 342(6156):344-347.
- [5] Paek S, Schouwink P, Athanasopoulou E N, *et al.* From nano- to micrometer scale: The role of antisolvent treatment on high performance perovskite solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(8):3490-3498.
- [6] Yun Y, Wang F, Huang H, *et al.* A nontoxic bifunctional (anti) solvent as digestive-ripening agent for high-performance perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(14):1907123.
- [7] 邢志雪, 蔡宏琨, 杨景涛. 反溶剂法优化制备高效钙钛矿太阳能电池 [J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2022, 55(2):36-40.
- [8] Zhou Y, Yang M, Wu W, *et al.* Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15):8178-8184.
- [9] Sakai N, Pathak S, Chen H W, *et al.* The mechanism of toluene-assisted crystallization of organic-inorganic perovskites for highly efficient solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(12):4464-4471.
- [10] Shin S S, Yeom E J, Yang W S, *et al.* Colloidally prepared Ia-doped BaSnO<sub>3</sub> electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells [J]. *Science*, 2017, 356(6334):167.
- [11] Engel H O. *Encyclopaedia of occupational health and safety* [J]. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 1984, 77(11):988.
- [12] Chueh C C, Yao K, Yip H L, *et al.* Non-halogenated solvents for environmentally friendly processing of high-performance bulk-heterojunction polymer solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11):3241-3248.
- [13] Zhang W, Li Y, Liu X, *et al.* Ethyl acetate green antisolvent process for high-performance planar low-temperature SnO<sub>2</sub>-based perovskite solar cells made in ambient air [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379:122298.
- [14] Mohammed M K A, Singh S, Al-mousoi A K, *et al.* Improving the potential of ethyl acetate green anti-solvent to fabricate efficient and stable perovskite solar cells [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(5):32611-32618.
- [15] Troughton J, Hooper K, Watson T M. Humidity resistant fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells and modules [J]. *Nano Energy*, 2017, 39:60-68.
- [16] 张天. 有机钝化剂及反溶剂工程对钙钛矿太阳能电池的调控 [D]. 大连:大连理工大学, 2022.
- [17] Wang X, Han Z, Gao F, *et al.* Facet orientation and intermediate phase regulation via a green antisolvent for high-performance perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2022, 6(4):2100973.
- [18] Li Z, Liu X, Zuo C, *et al.* Supersaturation-controlled growth of monolithically integrated lead-free halide perovskite single-crystalline thin film for high-sensitivity photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(41):2170324.
- [19] Weimarn V P P. The precipitation laws [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 2(2):217-242.
- [20] Karma A, Plapp M. Spiral surface growth without desorption [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81(20):4444-4447.
- [21] Xiang Y, Yu J, Zhuang J, *et al.* TiO<sub>2</sub> photoanode surface modification via combined action of samarium and titanium salt in dye-sensitized solar cells [J]. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 2017, 165:45-51.
- [22] Lee J W, Seol D J, Cho A N, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub> [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29):4991-4998. ■
- .....
- (上接第 237 页)
- [8] Duan X C, Yang J Q, Gao H Y, *et al.* Controllable hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanostructures: shape evolution, growth mechanism and electrochemical properties [J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(12):4196-4204.
- [9] Yin B S, Zhang S W, Jiang H, *et al.* Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO<sub>2</sub> structures for electrochemical energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3:5722-5729.
- [10] Sun D, Swelm W, Ahmed A, *et al.* Pt/C@MnO<sub>2</sub> composite hierarchical hollow microspheres for catalytic formaldehyde decomposition at room temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466:301-308.
- [11] Fang R M, Feng Q Y, Huang H B, *et al.* Effect of K<sup>+</sup> ions on efficient room-temperature degradation of formaldehyde over MnO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2019, 327:154-160.
- [12] Zhou T F, Zheng Y, Gao H. Surface engineering and design strategy for surface-amorphized TiO<sub>2</sub>@Graphene hybrids for high power Li-Ion battery electrodes [J]. *Advanced Science*, 2015, 2:1500027.
- [13] He T H, Zeng X S, Rong S P. The controllable synthesis of substitutional and interstitial nitrogen-doped manganese dioxide: The effects of doping sites on enhancing the catalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, (8):8383-8396.
- [14] Rong S P, He T H, Zhang P Y. Self-assembly of MnO<sub>2</sub> nanostructures into high purity three-dimensional framework for high efficiency formaldehyde mineralization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267:118375.
- [15] Fang R M, Huang H B, Jia J, *et al.* Efficient MnO<sub>2</sub> supported on coconut shell activated carbon for catalytic oxidation of indoor formaldehyde at room temperature [J]. *The Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:2050-2057.
- [16] Liu H Y, Wang Y, Chen W, *et al.* Oxygen vacancy-engineered delta-MnO<sub>x</sub>/activated carbon for room-temperature catalytic oxidation of formaldehyde [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278:119294.
- [17] Ye J W, Zhou M H, Le Y, *et al.* Three-dimensional carbon foam supported MnO<sub>2</sub>/Pt for rapid capture and catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 7:1057-1067.
- [18] He X Y, Ge X, Song L M, *et al.* Performance and mechanism analysis of MnO<sub>x</sub>/HZSM-5 catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(1):144-152.
- [19] Li G H, Ding J D, Shen Y J, *et al.* Preparation of Ag-doped MnO<sub>2</sub> and catalytic degradation of formaldehyde [J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(2):103-107.
- [20] Zhang C, Wang Y, Song W, *et al.* Synthesis of MnO<sub>2</sub> modified porous carbon spheres by preoxidation-assisted impregnation for catalytic oxidation of indoor formaldehyde [J]. *Journal of Porous Materials*, 2020, 27(3):801-815. ■