

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.10.018

超声喷雾热解法制备多孔碳纳米球 及其掺杂改性研究

陶亮亮, 汪璐, 李婷, 马先鸣, 叶礼卉, 刘健

(合肥工业大学 食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘要:文章以蔗糖等为原料,采用超声喷雾热解技术合成了一种多孔碳纳米球,并对合成工艺条件进行一系列研究,得到最佳的合成条件为温度 800 °C、载气流速 2.0 L/min,合成的多孔碳材料呈规则球状,粒径在 600~1 500 nm 之间,内部孔道丰富,孔道直径在 50~100 nm 之间。通过在前驱液中加入不同金属、非金属前体材料制备出具有铝、钴、铜、锌、氮、碳纳米管及纳米二氧化钛等掺杂的复合多孔碳纳米球,该研究对先进碳纳米材料的简便设计和快速合成具有一定的意义。

关键词:超声喷雾热解法;多孔碳;纳米球;复合材料

中图分类号:TB333

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2023)10-1415-09

Fabrication of porous carbon nanospheres by one-step ultrasonic spray pyrolysis and their doping modification

TAO Liangliang, WANG Lu, LI Ting, MA Xianming, YE Lihui, LIU Jian

(School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

Abstract: In this work, porous carbon nanospheres were synthesized by ultrasonic spray pyrolysis using sucrose. The technological conditions of synthesis were investigated, and the optimum synthesis conditions are 800 °C and carrier gas flow rate of 2.0 L/min. The synthesized porous carbon material has regular spherical shape, with the particle size of 600-1 500 nm and abundant internal pores with the diameter of 50-100 nm. And composite porous carbon nanospheres with aluminum, cobalt, copper, zinc, nitrogen, carbon nanotubes and nano titanium dioxide were easily prepared by adding different metal and non-metal precursor materials into the precursor solution. This work is beneficial to the simple design and rapid synthesis of advanced carbon nanomaterials.

Key words: ultrasonic spray pyrolysis; porous carbon; nanosphere; composite material

随着纳米材料的广泛研究与应用,人们开始寻找各种快捷有效的材料合成技术,其中喷雾热解技术是近年来发展较快的一种重要技术。喷雾热解技术是一种基于气溶胶工艺的纳米材料合成技术,它以经济、高效、适应性强等优点广泛用于各种纳米材料(如各种氧化物颗粒、薄膜及复合材料等)的合成^[1]。

喷雾热解技术根据前驱液雾化的不同方式分为超声喷雾热解、电晕喷雾热解及静电喷雾热解等,根据热解方式的不同还可分为管式炉热解和火焰热解等^[2-4]。超声喷雾热解技术与其他材料合成技术相比有很多优良的特性,例如前驱液多样化且设计方便、反应区及气氛区开放、热解过程易观察可调节、可多级制备等特性。在合成开始

收稿日期:2021-06-04;修回日期:2021-06-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31901406);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JZ2020HGTB0044)

作者简介:陶亮亮(1995—),男,河南驻马店人,合肥工业大学硕士生;

汪璐(1984—),女,安徽舒城人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:wanglu@hfut.edu.cn;

刘健(1970—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

前通过溶解不同浓度及不同比例的试剂可较为精确地设计产物元素组成及比例,前驱液配置完成后,可通过调节载气流速、反应温度、物流流速等合成参数改变材料的结构性质进而方便地设计制备出理想材料^[5-8]。超声喷雾热解技术制备的不同负载和改性的碳纳米材料能很好地满足吸附,光催化及电化学传感器等领域对碳材料的高性能多样化需求。因此超声喷雾热解技术在粉末粒子和薄膜等先进材料合成领域有着广泛的应用,目前采用超声喷雾热解法制备的先进材料主要用于光催化降解的 N 掺杂 ZnO-CuO 纳米复合颗粒、太阳能电池的导电透明氧化膜^[9-10]、气体传感器的半导体氧化膜^[11-12]、防腐涂层的金属氧化物薄膜^[13-14]、固体燃料的纳米结构薄膜^[15-16]以及锂电池和超级电容器等领域的超导氧化物薄膜^[17-24]等。

在超声喷雾热解技术的应用中,前体材料、合成条件和掺杂材料都会对材料的表面形貌、结构性能和应用范围产生较大影响。目前关于超声喷雾热解的研究集中在材料的后期应用,关于前期合成条件的选择控制和掺杂改性却少有研究,而在新材料的研究开发中,材料的形貌结构控制和掺杂改性功能化对后期应用具有决定性的作用。因此,本文采用超声喷雾热解法合成了多孔碳纳米球,研究热解条件、掺杂负载对材料结构性质的影响,并对样品热解合成机理进行分析。利用超声喷雾热解技术,通过改变合成技术参数制备不同负载和改性的碳纳米材料,这些材料能很好地满足吸附、光催化及电化学传感器等领域对碳材料的高性能、多样化需求。

1 实验材料和方法

1.1 材料与设备

实验所用试剂材料如下:无水碳酸钠、蔗糖、乙醇、氯化铝、二氯化钴、硫酸铜、硝酸锌、嘧啶、二氧化钛,均购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;多壁碳纳米管购于江苏先丰纳米材料科技有限公司,为分析纯。

设备和分析仪器如下:ZX-G-750 三段式程控管式加热炉(北京紫馨科技有限公司);RIMEI-12W-1.7 超声波加湿器(东莞日美电子科技有限公司);JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(field emission transmission electron microscope, FETEM)(JEOL 日本电子株式会社);JEM-1400flash Lab6 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)(JEOL 日本电子株式

会社);Gemini 500 热场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)(德国卡尔·蔡司股份公司);Aztec X 射线能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)(英国牛津仪器集团);Nano ZS90 Zeta 电位分析仪(英国马尔文仪器有限公司);Autosorb-IQ3 气体吸收仪(美国康塔仪器公司)、Centrifuge 5418 R 离心机(德国艾本德股份公司)、烘箱(上海一恒科学仪器公司);C-MASHS7 磁力搅拌器(德国艾卡集团);定制石英管(诚泰石英制品有限公司);橡胶软管;锥形瓶及抽滤瓶。热解合成装置和合成机理如图 1 所示。

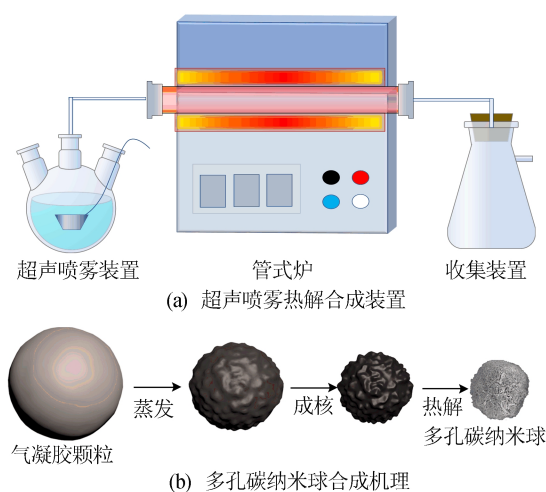


图 1 超声喷雾热解合成装置和合成机理

1.2 多孔碳纳米球的热解合成

实验开始前搭建自制一步超声喷雾热解设备。使用橡胶软管将氮气瓶和溶液暂存瓶连接组成载气系统,将超声发生器放置于溶液暂存瓶中,再将石英管管式炉与溶液暂存瓶连接构成气凝胶生成系统与进料系统,其中石英管置于三段式程控管式加热炉中作为反应区域,最后将石英管、锥形瓶及橡胶导管等连接组成样品收集系统与尾气处理系统。

利用搭建的超声喷雾热解装置进行材料合成实验。采用氮气作为原料运载载气体及合成保护气体。将 5 g 蔗糖和 5 g 无水碳酸钠溶解于 1 000 mL 超纯水中,制备含 0.5% 蔗糖和 0.5% 碳酸钠的溶液作为前驱液,将前驱液倒入溶液暂存瓶后利用橡胶塞、铁箍圈等密封材料将喷雾发生装置与进料系统密封紧实。设备组装及密封完成后通氮气除去管道氧气等杂质气体,气流速度选用 2.0 L/min,同时开启三段式程控管式加热炉,温控程序设置如下:起始温度为室温 20 °C,升温

速率设置为 20 °C/min,升温 29 min 后达到反应温度 600 °C,根据合成所需时间设置反应温度保持时间,随后自然降温至室温。

在管式炉反应温度达到 600 °C 且管内通氮气 15 min 后打开锥形瓶中的超声喷雾头对瓶中溶液进行超声雾化,雾化前驱液被带至管道,样品随之快速热解产生,热解形成的样品被载气从石英管带到系统尾部的收集装置,在锥形瓶中注入水,利用排水法收集随载气而来的热解样品。其中部分样品在水中的分散性较差,需并联多个锥形瓶或将分散液从水改为乙醇等提高收集效率。

载气经过收集系统后变为尾气,尾气中存在部分样品颗粒、烟尘和其他有害物质,需要对尾气进行无害化处理,根据前驱液中的元素种类对应地选择水、酸碱性溶液及其他溶液对尾气进行处理,并连接通风橱及相应气体过滤设备。

收集到的液体样品采用离心机以转速约 10 000 r/min 去除上清,然后采用双蒸水和无水乙醇分别对底部样品进行离心清洗,采用 2 种溶剂反复离心清洗 5~6 次直至上清清澈透明为止,最后放入 70 °C 烘箱中干燥,得到干燥、洁净的多孔碳纳米球样品。

1.3 热解合成条件的优化

温度作为热解合成的重要条件,对碳材料的合成至关重要,因此本文采用 0.5% 蔗糖和 0.5% 碳酸钠制成前驱液,载气选择氮气,流速选择 2.0 L/min,在 400、600、800、1 000 °C 4 个温度梯度下合成材料,研究热解温度对材料合成的影响。

有研究报道载气的流速对材料合成、结构形貌及尺度粒径等有着明显的影响。采用 0.5% 蔗糖和 0.5% 碳酸钠制成前驱液,载气选择氮气,热解温度选择 800 °C,选取载气流速值 0.5、2.0、5.0 L/min 进行材料合成,探究载气流速对材料合成的影响。

1.4 多孔碳纳米球的掺杂负载

本文选取一系列金属对多孔碳纳米球进行掺杂负载。在掺杂负载多孔碳纳米球材料的合成实验中,采用 2% 蔗糖、2% 氯化钠、0.5% 的不同金属盐及纳米材料制成前驱液,如氯化铝、氯化钴、硫酸铜、硝酸锌、含氮物质、多壁碳纳米管及纳米二氧化钛等,载气选择氮气,载气流速选择 2.0 L/min,热解温度选择 800 °C 进行材料的合成。排水法收集中使用的水替换成相应的碱性溶液以吸收有毒、有害废气,收集到的样品分散液采用盐酸或氢氧化钠溶液进行中和,随后采用离心

机、双蒸水和无水乙醇等进行离心清洗,离心清洗干净后放入 70 °C 烘箱中干燥得到不同掺杂负载的多孔碳纳米球样品。

1.5 多孔碳纳米球的分析表征

本文对样品的形貌结构、尺寸粒径以及掺杂负载情况进行了一系列表征与测试。SEM 主要用于观测样品表面形貌结构;TEM 用于观测样品内部的中空结构及堆叠情况等;XPS 一般为 SEM 和 TEM 的附件设备,采用面扫描的方式验证样品元素的原位分布情况并计算大致原子比;采用 Zeta 电位分析仪测试多孔碳纳米球样品的粒径分布;采用气体吸附仪测试样品的吸脱附曲线进而计算样品的比表面积。

2 实验结果与讨论

2.1 多孔碳纳米球的形貌表征

在利用自制超声喷雾热解装置进行材料合成中,采用氮气作为载气保护气,载气流速选用 2.0 L/min,采用含 0.5% 蔗糖和 0.5% 碳酸钠的溶液作为前驱液,热解温度为 600 °C 时制得的样品分散液呈棕黑色,离心清洗后的样品 SEM 图如图 2 所示。

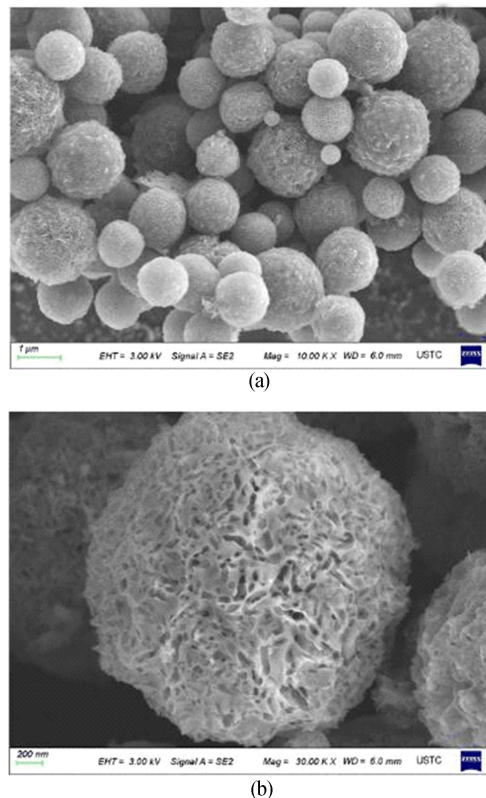


图 2 不同放大倍数下多孔碳纳米球的 SEM 图

样品的 TEM 图如图 3 所示,Zeta 电位粒径

分布如图 4 所示,多孔碳纳米球的吸脱附曲线和 BJH(Barret-Joyner-Halenda)孔径分布图如图 5、图 6 所示。

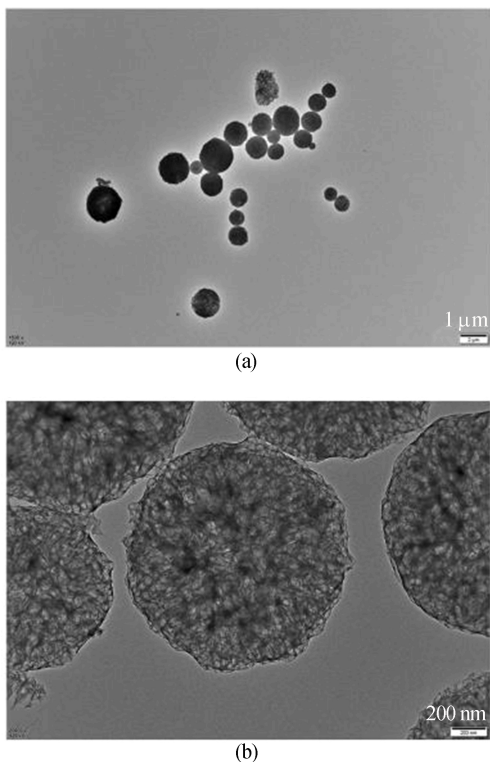


图 3 不同放大倍数下多孔碳纳米球的 TEM 图

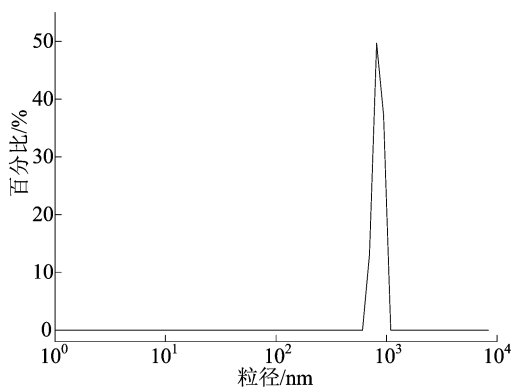


图 4 多孔碳纳米球的 Zeta 电位粒径分布

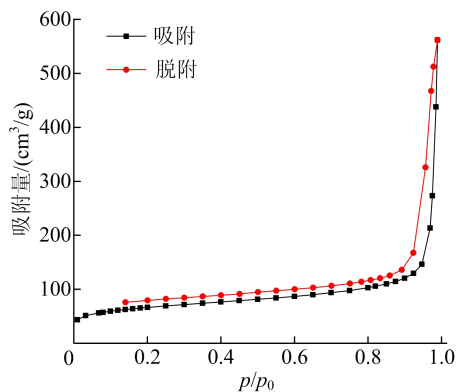


图 5 多孔碳纳米球的吸脱附曲线

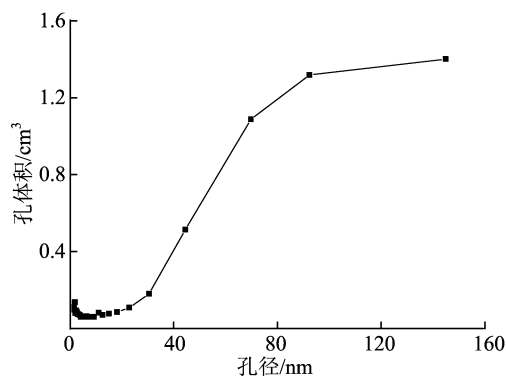


图 6 多孔碳纳米球的 BJH 孔径分布

从图 2、图 3 可以看出:样品呈均匀的球状,样品球体直径在 600~1 500 nm 之间,与图 4 的粒径分布的结果一致;样品表面粗糙,个别球体表面有裂痕存在,粗糙的表面有大量纵横交错的孔道,这些孔道密集地分布在球体表面,尺寸在 50~200 nm 之间,与图 6 中的孔径分布结果一致,此外通过吸脱附数据可以得到 BET 比表面积为 227.108 m²/g。

前驱液首先被超声发生器雾化成小液滴,这些雾状小液滴被载气带入加热的管式炉中,小液滴在管式炉的前端立即蒸发并成核,随后液滴被带到中后部并且内部温度快速升高,碳材料和金属盐开始热解形成相应的碳材料和金属氧化物,热解过程生成的气体会形成大量的孔道结构,其中氯化钠作为辅助试剂在成孔方面起到软模板的作用,最后形成复合材料被载气带到收集系统中,整个过程反应很快(1~3 s),液滴和样品都很好地保持分散状态不聚集,因此样品能很好地保持一开始雾化的较小尺度结构,采用一步法将碳材料和金属掺杂材料一并合成大大提高了样品结构的均一性和稳定性,为后续功能化提供了良好的结构基础。

2.2 温度对多孔碳纳米球合成的影响

在探究温度对样品合成影响的实验中,选用 400、600、800、1 000 °C 4 个温度梯度下进行材料的合成,其他条件均一致,其中前驱液采用 0.5% 蔗糖和 0.5% 碳酸钠溶液,载气选择氮气,流速选择 2.0 L/min。

首先观测到上述温度梯度下的合成实验中均有样品的生成。具体观察可以发现,随着温度的升高样品收集瓶中的样品分散液分别呈棕黄色泛黑、棕黑色、黑色等多种颜色,其中石英管中的气体颜色也有一定差异,400 °C 时可以观测到石英管尾部到收集瓶中有淡黄色烟雾,随着温度的升

高烟雾颜色变迁直至 1 000 °C 时变为灰白色,收集到离心清洗后样品的 TEM 图如图 7 所示。

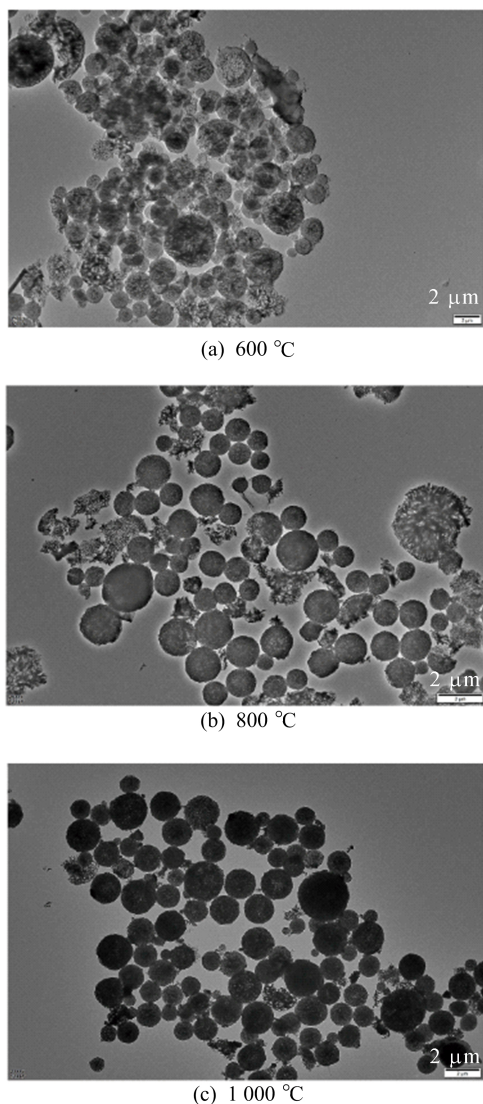


图 7 不同温度下合成的多孔碳纳米球的 TEM 图

由图 7 可知:400 °C 下无明显碳材料生成,推测温度过低,前驱液中的蔗糖溶液没有达到热解成碳温度;600 °C 时样品呈现一定的球状,但存在较多不规则球块;800、1 000 °C 下样品规则均匀,可观察到明显的多孔结构。

综上所述,温度对样品的合成有明显的影响,在合成过程中,随着温度的升高石英管中气体的颜色由淡黄色逐渐转变为灰白色,样品逐渐从低温时的无颗粒到 800、1 000 °C 时的较好结构颗粒。此外 1 000 °C 与 800 °C 下的样品相比差异较小,可以认为 800 °C 是最适合超声喷雾热解制备多孔碳纳米球的温度。

2.3 载气流速对多孔碳纳米球合成的影响

除了温度,载气也是超声喷雾热解中一个重

要的合成参数,但惰性载气的种类对合成无明显影响,载气流速对多孔碳纳米球合成有重要的影响。本实验选取了 0.5、2.0、5.0 L/min 3 个流速研究流速对材料合成的影响,其他条件均一致,其中前驱液采用了 0.5% 蔗糖和 0.5% 碳酸钠溶液,载气选择氮气,热解温度选择 800 °C,样品结果如图 8 所示。

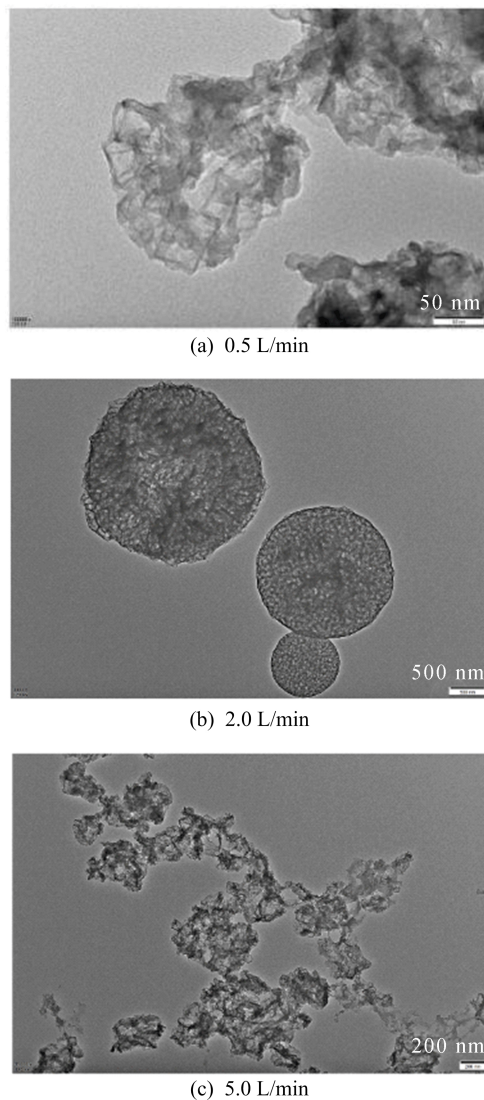


图 8 不同流速下合成的多孔碳纳米球的 TEM 图

在温度、湿度、气压及溶液浓度等条件相同时,超声喷雾发生器的制雾量是恒定的,但载气流速的不同导致了进料速度的差异,由于进料量约等于制雾量,物料在石英管中反应时的浓度有着明显的差异,具体表现为载气流速快时,管内物料稀薄;流速慢时,管内物料浓稠呈雾状。

由图 8 可知:流速过低时,载气带到反应区的物质过少,造成了产率过低、样品粘到管壁上,而在合成的前部,超声喷雾带出的液滴由于流速过

小会造成粘连聚集,使得合成样品的粒径变大且样品形状不规则;当载气流速过高时,样品未来得及在反应区完全热解,收集瓶中也会像温度过低时出现部分黄褐色液体,说明热解未完全成碳,形成了部分碳氢化合物而且内部孔洞结构并未形成。因此选取 2.0 L/min 的流速能得到相对较好的样品。

2.4 掺杂改性对多孔碳纳米球合成的影响

2.4.1 金属掺杂改性

多孔碳材料作为基质材料能很好地掺杂金属、非金属功能材料,金属能以颗粒或者混合的方式成功掺杂到多孔碳纳米球中,同时还基本保持了原有的尺度粒径和形貌结构。负载掺杂保留了原有多孔中空结构,可以发挥多孔碳纳米球本身优点,并结合负载颗粒的性质实现对复合材料的功能化改造。

铝掺杂多孔碳纳米球的 TEM 图如图 9 所示。从图 9 可以看出,样品较好地保留了多孔碳纳米球的形貌结构和尺度粒径,同时不同物质的掺杂也给碳纳米球带来了一定的改变,相比未掺杂样品变得更加浑圆饱满,孔径也更加丰富细密,此外金属的掺杂使得样品在 TEM 下可以明显观测到大部分区域出现雾状结果。

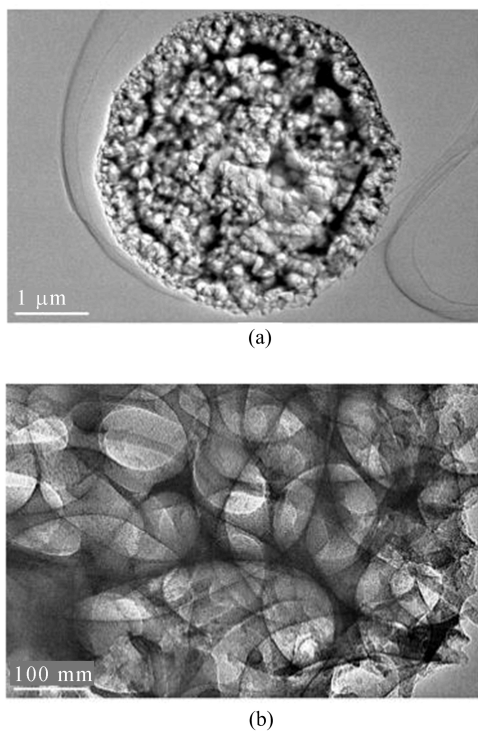


图 9 铝掺杂多孔碳纳米球的 TEM 图

铝掺杂多孔碳纳米球的 EDS 分布图如图 10 所示,从图 10 可以看出,金属氧化物均匀地掺杂

到了碳纳米球的骨架中。

钴掺杂多孔碳纳米球的 TEM 图如图 11 所示。从图 11 可以看出,在多孔碳纳米球表面和内部形成了均匀密集的颗粒状物质,粒径为 10~40 nm,同时通过照片中明暗交替的变化推断出多孔碳纳米球内部具有丰富的孔结构,呈现出密集孔的交叉聚合,且表面孔结构也更加开放,孔道面积更大,这些孔结构上均匀负载着纳米颗粒。

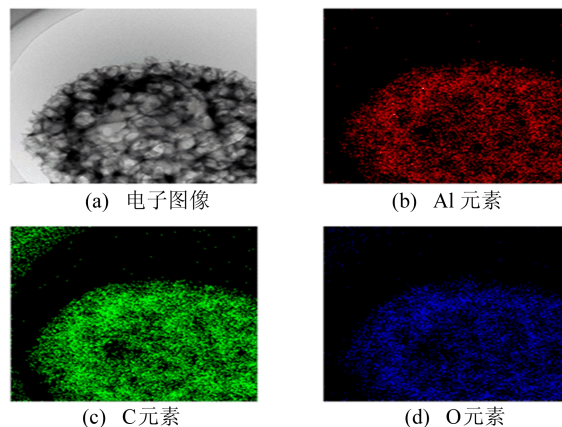


图 10 铝掺杂多孔碳纳米球的 EDS 图

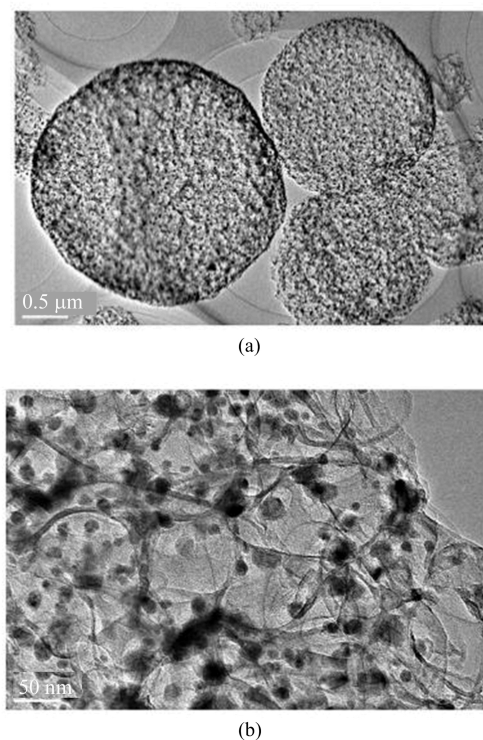


图 11 钴掺杂多孔碳纳米球的 TEM 图

钴掺杂多孔碳纳米球的 EDS 图如图 12 所示,由图 12 可知,金属氧化物均匀地掺杂到碳纳米球骨架中。铜锌复合掺杂的多孔碳纳米球的 TEM 图如图 13 所示。从图 13 可以看出,相较于

铝掺杂和钴掺杂铜锌复合掺杂的多孔碳纳米球出现了部分不规则形状,但总体仍保持球形结构,并结合了铝掺杂和钴掺杂的特点,样品表面既存在部分细小颗粒,又存在成团的雾状结构,其 EDS 元素分布图如图 14 所示。由图 14 可知,铜和锌都均匀地掺杂到了多孔碳纳米球内。

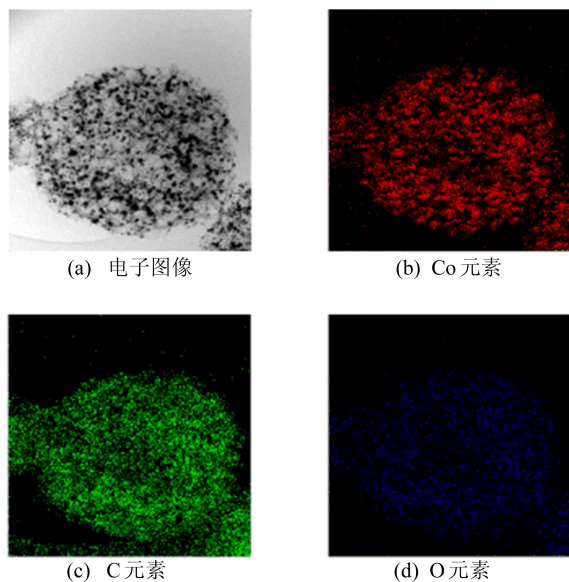


图 12 钴掺杂多孔碳纳米球的 EDS 图

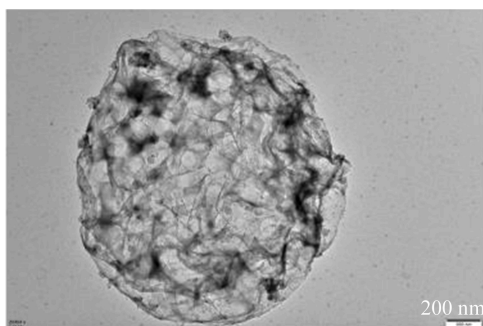


图 13 铜锌共负载多孔碳纳米球的 TEM 图

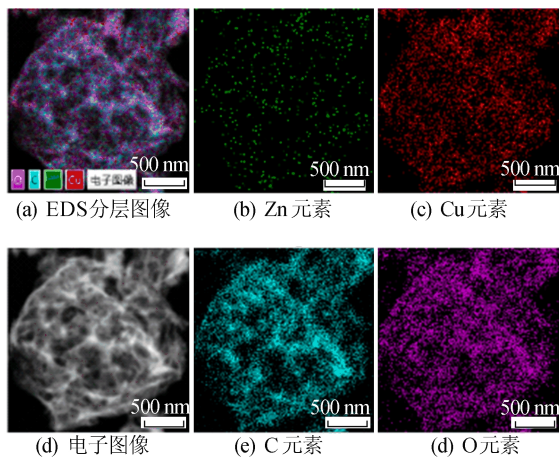


图 14 铜锌复合掺杂多孔碳纳米球的 EDS 图

2.4.2 非金属掺杂改性

本文采用嘧啶作为氮元素供体配置前驱液,热解时收集瓶中生成了黑色样品,处理后在 TEM 下的黑色颗粒如图 15 所示,其 EDS 图如图 16 所示。

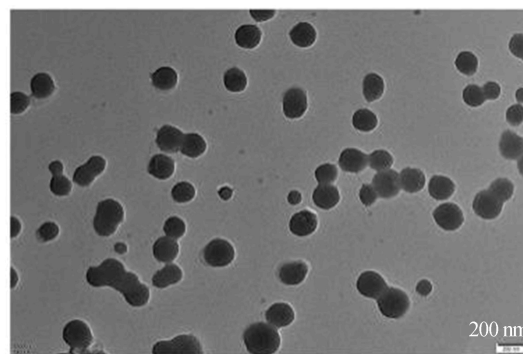


图 15 氮掺杂多孔碳纳米球的 TEM 图

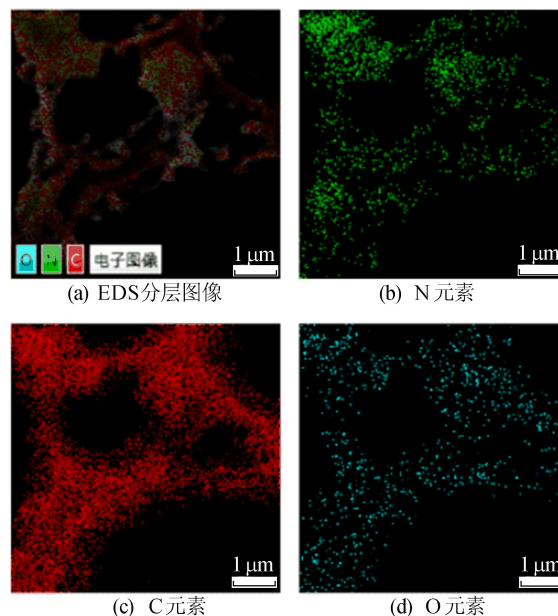


图 16 氮掺杂多孔碳纳米球的 DES 图

从图 15 可以看出,样品呈均匀球状,部分颗粒有一定粘连,推测可能是样品合成对前驱液浓度过大造成多个颗粒复合。相对于金属掺杂改性的多孔碳材料尺度明显更低,基本在 80~200 nm 范围内,由于样品尺度较小,孔径结构没有明显观测到,只能在边缘部分看到有类似中空结构的明暗交替变化。

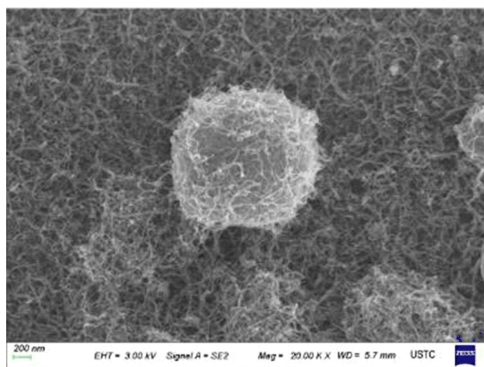
从图 16 可以看出,样品中含有碳、氧、氮 3 种元素,主要为碳和氮 2 种元素,较少部分的 O 可能为吸附的氧气和二氧化碳等含氧气体或样品内部含氧物质等。此外通过原位元素分布图可以看出,3 种元素在样品表面分布均匀,说明 N 元素在

碳材料中掺杂均匀。

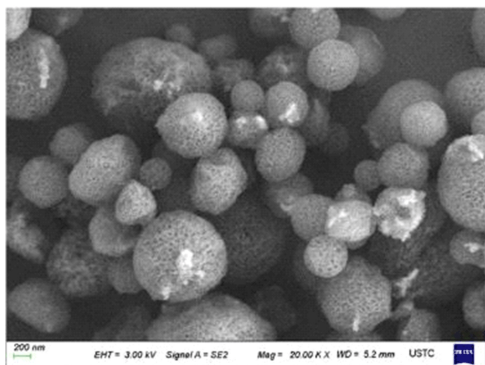
2.4.3 纳米材料掺杂改性

将金属和非金属元素成功掺杂到样品后,考虑了将一些纳米材料直接掺杂到样品颗粒表面制备复合材料,如碳纳米管、石墨烯及金属氧化物纳米颗粒等。

多孔碳纳米管掺杂和纳米二氧化钛掺杂多孔碳纳米球材料的 SEM 如图 17 所示。从图 17a 可以看出,多壁碳纳米管均匀地包裹在多孔碳纳米球表面形成均匀绒球结构,其中多壁碳纳米管保持原有尺寸结构附着在多孔碳纳米球表面,从表面看多孔碳纳米球依然保持了丰富的多孔结构。从图 17b 可以看出,纳米二氧化钛也成功地直接掺杂到多孔碳纳米球上,前驱液中的二氧化钛颗粒随超声喷雾液滴进入反应区,附着在随后生成的纳米多孔碳材料上。



(a) 碳纳米管掺杂



(b) 纳米二氧化钛掺杂

图 17 纳米材料负载多孔碳纳米球的 SEM 图

3 结 论

本文首先利用管式炉、超声喷雾器、石英管道、载气系统、收集系统及尾气处理系统等搭建自制超声喷雾热解装置,并进行了材料的制备合成。电镜照片显示合成的多孔碳纳米球呈 600 ~ 1 500 nm 的均匀球状颗粒,且样品颗粒表面和内

部布满了均匀的孔洞结构;然后研究合成条件中的温度和载气流速对多孔碳纳米球合成的影响,结果显示合成条件为 2.0 L/min、800 °C 时可获得较好的样品颗粒;通过在前驱液中加入不同试剂进行掺杂改性的研究,选取金属盐试剂、含氮试剂、碳纳米管及纳米二氧化钛颗粒等材料掺杂改性制备多孔碳纳米球,在吸附、光催化、光伏、传感器、锂电池和超级电容器等领域有广泛的应用潜力,并对多孔碳纳米球的合成机理进行了分析。

本文对合成条件的探索促进了多孔碳材料的合成条件控制,对多孔碳材料的掺杂负载实验为后续先进碳纳米材料的负载设计和功能化利用奠定了一定的基础。

[参 考 文 献]

- [1] ARDEKANI S R, ROUHAGHDAM A S, NAZARI M, et al. A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique; mechanism, main parameters and applications in condensed matter[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 141: 104631.
- [2] MÄDLER L. Liquid-fed aerosol reactors for one-step synthesis of nano-structured particles[J]. *KONA Powder and Particle Journal*, 2004, 22: 107-120.
- [3] BECKEL D, DUBACH A, STUDART A R, et al. Spray pyrolysis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin film cathodes[J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 16(3): 221-228.
- [4] MESSING G L, ZHANG S C, JAYANTHI G V. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(11): 2707-2726.
- [5] JUNG D S, PARK S B, KANG Y C. Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2010, 27(6): 1621-1645.
- [6] BANG J H, SUSLICK K S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(10): 1039-1059.
- [7] STROBEL R, PRATSINIS S E. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(45): 4743-4756.
- [8] NANDIYANTO A B D, OKUYAMA K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: from the nanometer to submicrometer size ranges[J]. *Advanced Powder Technology*, 2011, 22(1): 1-19.
- [9] ARANOVICH J, ORTIZ A, BUBE R H. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1979, 16(4): 994-1003.

(下转第 1434 页)

- tions of quantum codes[J]. IEEE Transtration on Information Theory, 1999, 45(7): 2495-2498.
- [19] LI Z, ZHANG S H. Quantitative function for community detection[J]. Physical Review E, 2008, 77(3): 036109.
- [20] STEANE A M. Quantum Reed-Muller codes[J]. IEEE Transtration on Information Theory, 1999, 45(5): 1701-1703.
- [21] STEANE A M. Enlargement of Calderbank-ShorSteane quantum codes[J]. IEEE Transtration on Information Theory, 1999, 45(7): 2492-2495.
- [22] CHEN W H, LI Y J. On the construction of some optimal polynomial codes[J]. Computational Intelligence and Security, 2005, 3802: 74-79.
- [23] ASHIKHMIN A, KNILL E. Nonbinary quantum stabilizer codes[J]. IEEE Transtration on Information Theory, 2001, 47(7): 3065-3072.
- [24] KETKAR A, KLAPENECKER A, KUMAR S, et al. Nonbinary stabilizer codes over finite fields[J]. IEEE Transtration on Information Theory, 2006, 52(11): 4892-4914.
- [25] DINH H Q. On Repeated-root constacyclic codes of length $4p^s$ [J]. Asian-European Journal of Mathematics, 2012, 6(2): 1350020-1350045.
- [26] DINH H Q, WANG X Q, LIU H W, et al. On the Hamming distances of repeated-root constacyclic codes of length $4p^s$ [J]. Discrete Mathematics, 2019, 342(5): 1456-1470.
- [27] LING S, LUO J, XING C. Enlargement construction of quantum codes and applications[J]. IEEE Transtration on Information Theory, 2010, 56(8): 4080-4084.
- [28] HAMADA M. Concatenated quantum codes constructible in polynomial time; efficient decoding and error correction[J]. IEEE Transtration on Information Theory, 2009, 54(12): 5689-5704.

(责任编辑 朱晓临)

(上接第 1422 页)

- [10] DARANFED W, AIDA M S, ATTAF N, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 542: 22-27.
- [11] KIM J S, YOON J W, HONG Y J, et al. Highly sensitive and selective detection of ppb-level NO_2 using multi-shelled WO_3 yolk; shell spheres[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 229: 561-569.
- [12] MEIXNER H, GERBLINGER J, LAMPE U, et al. Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, 23(2): 119-125.
- [13] YANG G, BISWAS P, BOOLCHAND P, et al. Deposition of multifunctional titania ceramic films by aerosol routes [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(10): 2573-2579.
- [14] CUBILLOS G I, BETHENCOURT M, OLAYA J J. Corrosion resistance of zirconium oxynitride coatings deposited via DC unbalanced magnetron sputtering and spray pyrolysis-nitriding[J]. Applied Surface Science, 2015, 327: 288-295.
- [15] BOHAC P, GAUCKLER L. Chemical spray deposition of YSZ and GCO solid electrolyte films[J]. Solid State Ionics, 1999, 119(1): 317-321.
- [16] OH E O, WHANG C M, LEE Y R, et al. Thin film yttria-stabilized zirconia electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) by chemical solution deposition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(8): 1733-1741.
- [17] ORTIZ A, ALONSO J C. High quality-low temperature aluminum oxide films deposited by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2002, 13(1): 7-11.
- [18] LI Z, ZHANG D, YANG F. Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO_4 as one promising cathode material [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(10): 2435-2443.
- [19] SIVARAJ D, VIJAYALAKSHMI K. Substantial effect of magnesium incorporation on hydroxyapatite/carbon nanotubes coatings on metallic implant surfaces for better anticorrosive protection and antibacterial ability[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 135: 15-21.
- [20] PATEL B, PATI R K, MUKHOPADHYAY I, et al. Electrical properties modulation in spray pyrolysed Cu_2SnS_3 thin films through variation of copper precursor concentration for photovoltaic application[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 136: 35-43.
- [21] ZATE M K, JADHAV V V, GORE S K, et al. Structural, morphological and electrochemical supercapacitive properties of sprayed manganese ferrite thin film electrode[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 224-229.
- [22] REN W, AI Z, JIA F, et al. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 69(3/4): 138-144.
- [23] HAJJAR Z, KAZEMEINI M, RASHIDI A, et al. Naphtha HDS over Co-Mo/Graphene catalyst synthesized through the spray pyrolysis technique[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 123: 144-151.
- [24] KIM Y, YOON Y, SHIN D. Fabrication of Sn/ SnO_2 composite powder for anode of lithium ion battery by aerosol flame deposition[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85(1/2): 557-560.

(责任编辑 闫杏丽)