

# 热处理对 CuO@CNFs 电极微观形貌及电化学性能的影响

黄永, 李新梅\*, 王晓辉, 刘谦, 张培军, 张晨阳  
(新疆大学机械工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830017)

**摘要:**为探究碳化温度对 CuO@CNFs 复合电极的形貌和电化学性能的影响,采用静电纺丝技术制备醋酸铜@聚丙烯腈 [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O@PAN],并通过不同的碳化温度获得 CuO@CNFs 复合电极;利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)、拉曼光谱(Raman)对其微观形貌、组成、石墨化程度进行表征,采用循环伏安法(CV)分析不同热处理温度下的电极电化学性能。结果表明,当碳化温度为 450℃时,复合电极石墨化程度不高( $R=1.55$ );当碳化温度为 600℃时,CuO 均匀地嵌入在碳纤维中,并且分布均匀;在扫描速率为 10 mV/s 时,电极的比容量达到 344 F/g,表现出良好的电化学性能。

**关键词:**静电纺丝;碳化;热处理;电极;电化学性能

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)10-0140-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.027

## Effect of heat treatment on microstructure and electrochemical properties of CuO@CNFs electrode

HUANG Yong, LI Xin-mei\*, WANG Xiao-hui, LIU Qian, ZHANG Pei-jun, ZHANG Chen-yang  
(College of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

**Abstract:**In order to explore the effect of carbonization temperature on the morphology and electrical properties of CuO@CNFs composite electrode, copper acetate@polyacrylonitrile [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O@PAN] is prepared by means of electrospinning technology, and CuO@CNFs composite electrode is obtained under different carbonization temperatures. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy are used to characterize the morphology, composition and graphitization degree of the electrode. Cyclic voltammetry (CV) is employed to analyze the electrochemical properties of the electrode at different heat treatment temperature. The results show that the graphitization degree of the composite electrode is not high ( $R=1.55$ ) when the carbonization temperature is 450°C. CuO is evenly embedded in carbon fiber and distributes uniformly when the carbonization temperature is 600°C. Under a scanning rate of 10 mV·s<sup>-1</sup>, the specific capacity of the electrode reaches 344 F·g<sup>-1</sup>, showing a good electrical performance.

**Key words:**electrostatic spinning; carbonization; heat treatment; electrode; electrochemical property

能源危机已成为全球面临最严峻的挑战<sup>[1]</sup>,研究人员致力于探索可再生能源来取代传统不可再生的化石燃料,以减少使用化石燃料带来的环境问题和摆脱资源匮乏的困境。人工智能<sup>[2]</sup>与万物互联取得了前所未有的成就,可穿戴电子产品和智能纺织品是互联网科技产物之一<sup>[3]</sup>,可穿戴柔性电子设备和柔性折叠屏备受关注<sup>[5]</sup>,与之匹配的柔性储能电池成为研究热点之一<sup>[6]</sup>。碳材料由于具有良好的导电性、较大的表面积和化学稳定性<sup>[7-9]</sup>,广泛应用于电化学储能装置中的电极材料。

静电纺丝制备的碳纳米纤维为最有潜力的柔性储能的电极材料之一,Formha 首次利用静电纺丝技术制备碳纳米纤维,与其他碳基电极相比,静电纺丝制备的碳纳米纤维质地均匀,有效提高了电极的比表面积,由于其导电网络结构可促进电荷转移,并且作为独立且无粘结剂的电极材料具有更好的电化学性能。聚丙烯腈(PAN)因其高碳产率而与 CNF 具有机械继承性而受到最广泛的研究。Jeong 等<sup>[10]</sup>通过静电纺丝获得锌基沸石咪唑酯骨架(ZIF-8),随之又进行热处理,成功制备了嵌入超细 ZnSe 纳米晶

收稿日期:2021-11-04;修回日期:2022-08-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51865055);国家自然科学基金资助项目(52161017);天山英才计划资助项目(201720025)

作者简介:黄永(1995-),男,硕士研究生,主要从事超级电容器的电极材料研究,877258830@qq.com;李新梅(1971-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事柔性储能元件的研究,通讯联系人,35335499@qq.com。

体的新型 N 掺杂多孔碳纳米纤维并作为钾离子电池(KIB)的先进阳极材料。当作为 KIB 的阳极进行测试时,在 0.5 A/g 时的可逆容量为 270 mAh/g;在 2.0 A/g 时,高倍率容量为 139 mAh/g。然而纯碳纳米纤维(CNF)由于其结构特性导致其容量有限且性能较差,包括纤维直径较粗和 CNF 之间的结构连接不良,这些可以限制双电层中的电荷积累和充放电过程中的电解质离子动力学。Wang 等<sup>[11]</sup>研究发现,RuO<sub>2</sub> 具有高电容特性,但因价格昂贵限制了其推广应用。为了进一步提升碳纳米的导电性和电化学活性,研究者发现过渡金属氧化物具有较高的比容量,能够弥补碳纤维导电性低的缺陷。氧化铜(CuO)由于其丰富、低成本、无毒、易于制备和良好的假电容行为等诸多优点<sup>[12-14]</sup>,被认为是一种很有前途的准电容材料,合成微型羊毛状的 CuO 纳米片,其最大比电容可以达到 346 F/g。Zhang<sup>[15]</sup>利用 CuO 和聚吡咯(PPy)成功制备出 CuO 纳米线(CuO-NWs)碳纤维束(CF/PPy)正极,比电容可以达到 39.67 mF/cm<sup>2</sup>,表现出良好的稳定性。Wu 等<sup>[16]</sup>利用化学镀铜和热氧化生长基于碳布的 CuO 纳米线(CuO-CCs),获得 Ni(OH)<sub>2</sub>@CuO-CCs 作为正极和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CuO-CCs 作为负极的 ASC,最终 Ni(OH)<sub>2</sub>@CuO-CCs 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CuO-CCs 的最佳比容量为 2.282 F/cm<sup>2</sup> 和 0.772 F/cm<sup>2</sup>。Sasiphimo 等<sup>[17]</sup>采用一步水热法制备出 CuO 纳米粒子(CuO-NPs)和 CuO/活性椰子纤维碳纳米复合材料(CuO/ACFC-NCPs),并以 CuO/ACFC NCP 为正极(ACFC//CuO/ACFC)组装的非对称超级电容器(ASC)的容量(C<sub>s</sub>)值为 145.33 F/g,在连续 GCD 循环试验 1500 次后,电容保持率可以达到 75.2%。

在热处理过程中,温度变化对 CuO@CNFs 微观结构变化、电学性能的影响研究偏少,因此,笔者以 PAN 和一水合醋酸铜为原料,采用静电纺丝技术获得 PNA@Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 纤维膜。通过 260℃ 的预氧化研究了不同碳化温度对 CuO@CNFs 的结构演变和电化学性能的影响,为探索较高性能的超级电容器电极材料提供必要参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

实验中的试剂均为分析纯试剂,去离子水为实验室自制,具体如表 1 所示。

表 1 药品名称及生产厂家

| 药品名称                       | 生产厂家          |
|----------------------------|---------------|
| 聚丙烯腈(PNA, $M_w = 150000$ ) | 南京邦诺科技有限公司    |
| 对苯二甲酸                      | 天津市光复精细化工研究所  |
| N,N-二甲基甲酰胺                 | 天津市致远化学试剂有限公司 |
| 醋酸铜                        | 西陇科学股份有限公司    |
| 盐酸                         | 西陇科学股份有限公司    |

TL-BM300 型静电纺丝机;LC-MSH-Pro 型磁力搅拌器;GSL-1400x 型管式炉。

### 1.2 掺铜 CNFs 电极的制备

首先将 10% 聚丙烯腈和 5% 对苯二甲酸(质量分数)溶解于二甲基甲酰胺溶剂,将其置于 60℃ 水浴锅中,转速为 500 r/min 搅拌 2 h,获得均匀透明的淡黄色纺丝液。其次将一定量的 Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 置于上述纺丝溶液中,转速为 500 r/min 搅拌 10 h,最终获得均匀淡蓝色纺丝溶液,静置冷却后转移至 10 mL 注射器内进行静电纺丝。纺丝过程中注射泵推进速率为 0.6 mL/h,纺丝电压为 13.5 kV,滚筒转速为 700 r/min,针尖到滚筒收集器表面距离为 15 cm,且在恒温恒湿的环境下纺丝 8 h,最终得到超细纳米纤维膜。将纳米纤维膜置于烘箱中,在空气环境下由室温升至 260℃ 预氧化,升温速率为 5℃/min 并保温 2 h。随后将试样转移至真空管式炉中,并在 N<sub>2</sub> 氛围下进行碳化,碳化温度为 450、600、750℃,升温速率为 5℃/min,并在该环境下保温 2 h。将试样自然冷却至室温,并标记为 CuO@CNFs-450(1<sup>#</sup>)、CuO@CNFs-600(2<sup>#</sup>)、CuO@CNFs-750(3<sup>#</sup>)。

### 1.3 材料的分析与表征

利用扫描电镜 SEM 观察试样的微观形貌,工作电压是 20 kV。用 X 射线衍射仪(XRD,  $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ )分析 CuO@CNFs 的物相组成、晶体结构,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,CuO@CNFs 的扫描范围为 10~80°。利用 LabRAM HR 型拉曼光谱仪对材料的分子结构有序性和石墨化程度进行分析。

### 1.4 电化学性能测试

利用 CHI660E 型电化学工作站进行 CuO@CNFs 复合电极的电学性能测试,电解液为 2 mol/L 的 KOH 水溶液,铂片(Pt)为三电极体系中的对电极,汞/氧化汞(Hg/HgO)为三电极体系中的参比电极,CuO@CNFs 电极为工作电极。利用循环伏安法(CV)测试 CuO@CNFs 电极的电学性能,探究测试

电压区间为 -1 ~ 0 V 时, 热处理温度、扫描速率对 CuO@CNFs 电极电学性能的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CuO@CNFs 的结构表征

在 N<sub>2</sub> 的氛围下, 将静电纺丝制备的 Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/PAN 纳米纤维在高温下进行脱水、聚合物环化、醋酸铜的热分解等过程产生 CuO/CNFs。试样在不同碳化温度下的微观形貌及 EDS 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出, CuO@CNFs 样品表面平滑、直径分布较均匀并且无串珠等结构缺陷, 利用 ImageJ 软件对不同碳化温度下的纤维直径进行测量, 通过随机取样, 选取 50 个点, 最终的测量结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 当碳化温度为 450℃ 时, 试样的平均纤维直径为 397.26 nm; 碳化温度升至 600℃ 时, 其平均纤维直径为 317.54 nm; 碳化温度是 750℃ 时, CuO/CNFs 的平均直径为 209.96 nm; 随着碳化温度的升高, 纤维直径明显减小, 其原因在于纤维中有机小分子不断挥发, 形成炭质结构, 而且随着温度的升高, 复合纤维已然变得相对光滑。结合 SEM 与 EDS 技术测试, 证实掺杂的 CuO 与聚合物中剩余的氮元素均匀地分布在碳骨架中<sup>[18]</sup>。

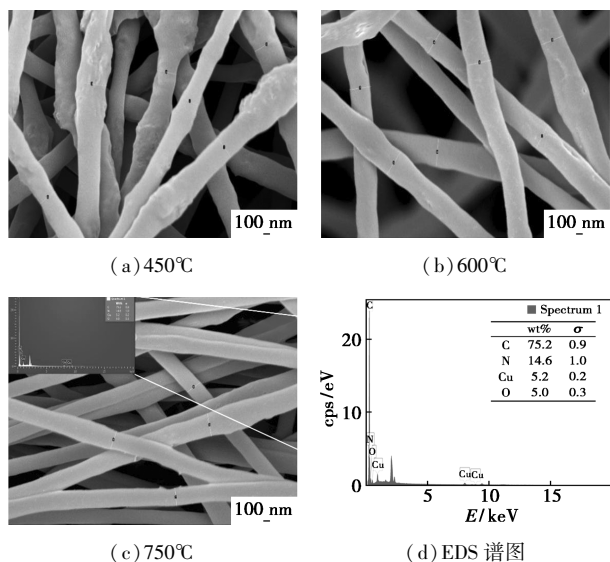


图 1 不同碳化温度下的 CuO@CNFs 的 SEM 及 EDS 谱图

表 2 CuO@CNFs 的直径分布数据

| 试样             | 直径(min)/nm | 直径(max)/nm | 平均直径/nm |
|----------------|------------|------------|---------|
| 1 <sup>#</sup> | 385.95     | 408.60     | 397.26  |
| 2 <sup>#</sup> | 296.13     | 338.94     | 317.54  |
| 3 <sup>#</sup> | 179.11     | 240.81     | 209.96  |

### 2.2 复合碳纳米纤维石墨化晶体结构分析

利用 XRD 对不同碳化温度下制备的试样进行晶体结构和相成分分析, 结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 在 450℃ 时, 其衍射峰过于微弱, 表明碳化温度过低, 使得其结晶度低; 在 600℃ 时, 衍射峰强度略微增强, 与石墨 (No. 06-0675) 比较, 衍射角略微偏移; 碳化温度是 750℃ 时, 相对于上述温度, 衍射峰强度最强, 与石墨 (No. 06-0675) 对照, 衍射角发生稍微左偏移。表明随着碳化温度的升高, 其衍射峰强度明显增强, 而在此碳化温度下主要以无定形碳的形式存在。

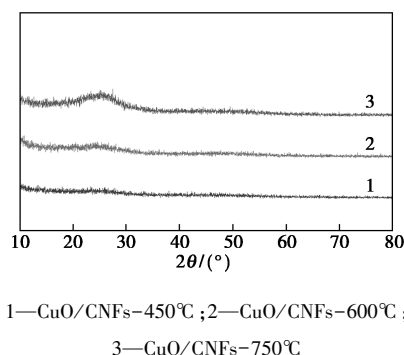


图 2 不同温度下的 CuO@CNFs 的 XRD 图

不同温度下的 CuO@CNFs 拉曼光谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 在 1 350.5、1 577.6 cm<sup>-1</sup> 和 2 750 cm<sup>-1</sup> 处出现 3 个特征峰, 分别对应碳的 D 峰、G 峰和 2D 峰<sup>[19]</sup>。D 峰属于石墨微晶的 A<sub>1g</sub> 振动模式, G 峰属于石墨晶格面内 C—C 键的伸缩振动, 振动模式为 E<sub>2g</sub><sup>[20-22]</sup>。随着碳化温度的升高, G 峰的强度增强趋势明显, D 峰的强度下降明显, 峰宽也出现规律性变化。通常用 D 峰与 G 峰的强度比衡量石墨化程度, 不同碳化温度下的石墨化程度计算式如下<sup>[23]</sup>:

$$R = I_D / I_G \quad (1)$$

式中: R、I<sub>D</sub>、I<sub>G</sub> 分别为 D 峰与 G 峰的强度比、D 峰强度、G 峰强度。

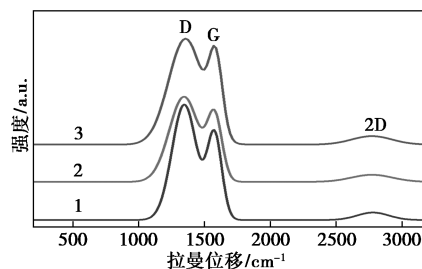


图 3 不同温度下的 CuO@CNFs 拉曼光谱图

根据式 (1) 强度比呈现下降的趋势 (从 1.55 减

少到 1.22), 表明随温度的升高有效地克服复合 CNFs 碳原子晶格缺陷, 使其晶格结构更有序, 提高了石墨化程度。由于引入纳米级氧化铜的缘故,  $2776\text{ cm}^{-1}$  处出现碳宽广的 2D 峰, 形成多层堆碳层, 进一步提高电极材料的导电性, 在可逆性充放电过程中保持稳定。

### 2.3 CuO@CNFs 的电化学性能

为了探究碳化温度对 CuO/CNFs 电化学性能的影响, 对其进行电流-电压测试, 结果如图 4 所示。不同碳化温度和扫描速率下 CuO/CNFs 的比容量如表 3 所示。

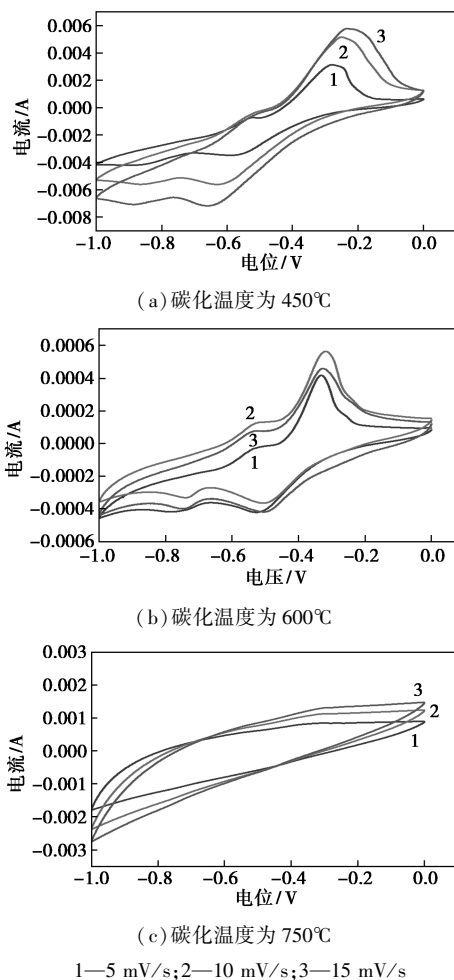


图 4 不同碳化温度与不同扫描速率下 CuO/CNFs 的 CV 曲线

表 3 不同碳化温度、不同扫描速率下 CuO@CNFs 的比容量 ( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ )

| 扫描速率/<br>( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | 碳化温度/ $^{\circ}\text{C}$ |       |       |
|--|--------------------------|-------|-------|
|  | 450                      | 600   | 750   |
| 5  | 106.3                    | 197.5 | 201.5 |
| 10   | 147.2                    | 344.0 | 238.2 |
| 15   | 175.0                    | 246.7 | 240.7 |

由图 4(a) 中可以看出, 在  $450^{\circ}\text{C}$  时, 随着扫描速度的增加, CV 曲线的形状没有明显的变化, 但均具有相似的闭合的类矩形形状, 且具有明显的氧化还原峰, 说明在该温度下电极已经具有循环性能和可逆性<sup>[24]</sup>。但是积分面积过小, 表明在此温度下, 该电极的比电容偏小。由图 4(b) 中可以看出, 碳化温度为  $600^{\circ}\text{C}$  且扫描速率为  $10\text{ mV/s}$  时, CuO/CNFs 电极不仅具有明显的氧化还原峰, 而且具有最大的积分面积, 表明电极在该条件下具有更高的电容量, 电容量的计算式为<sup>[25]</sup>:

$$C_s = (\int IdV) / (2\nu m \Delta V) \quad (2)$$

式中:  $C_s$  为电容量,  $\text{F/g}$ ;  $I$ 、 $V$ 、 $\Delta V$ 、 $\nu$  和  $m$  分别是 CV 测试所采用的电流 (A)、电压 (V)、扫描区间采用的电压窗口 (V)、扫描速率 ( $\text{mV/s}$ ) 以及 CuO@CNFs 电极材料的质量 (g)。

由图 3(c) 中可以看出, 当碳化温度升至  $750^{\circ}\text{C}$  时, 几乎没有氧化还原峰, 扫描速率为  $10\text{ mV/s}$  时, 电容量仅有  $238.2\text{ F/g}$ 。综上所述, 当碳化温度为  $600^{\circ}\text{C}$ 、扫速为  $10\text{ mV/s}$  时, CuO/CNFs 复合电极具有较高的比电容, 达到  $344\text{ F/g}$ 。

### 3 结论

碳化温度对 CuO@CNFs 的结构与性能有巨大的影响。纤维直径会随着碳化温度的升高呈现规律性变化, 温度越高, 纤维直径就会减小。其次, 碳化温度也影响复合纤维的石墨化程度, 当碳化温度为  $450^{\circ}\text{C}$  时, 复合电极的石墨化程度不明显; 当碳化温度为  $600^{\circ}\text{C}$  时, 所制备碳纳米纤维的石墨化程度极佳, 与之匹配的电学性能也较好。

### 参考文献

- [1] Yang Chenhui, Farhat Nosheen, Zhang Zhicheng. Recent progress in structural modulation of metal nanomaterials for electrocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction[J]. Rare Metals, 2021, 40(6): 1412-1430.
- [2] Ravindra Kumar. Biases in artificial intelligence applications affecting human life: A review[J]. International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE), 2021, 10(1): 54-55.
- [3] Ouyang H, Tian J, Sun G, et al. Self-powered pulse sensor for antidiastole of cardio-vascular disease[J]. Advanced Materials, 2017, 29(40): e1703456.
- [4] Liu Y, Pharr M, Salvatore G A. Lab-on-skin: A review of flexible and stretchable electronics for wearable health monitoring[J]. ACS Nano, 2017, 11(10): 9614-9635.
- [5] Wang C, Xia K, Wang H, et al. Advanced carbon for flexible and

- wearable electronics [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (9): e1801072.
- [6] Cao M S, Wang X X, Zhang M, *et al.* Electromagnetic response and energy conversion for functions and devices in low-dimensional materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29 (25): 1807398.
- [7] Vidhyadharan B, Misnon I I, Aziz R A, *et al.* Superior supercapacitive performance in electrospun copper oxide nanowire electrodes [J]. *J Mater Chem A*, 2014, (18): 6578–6588.
- [8] Liu Wei, Song Min-Sang, Kong Biao, *et al.* Flexible and stretchable energy storage: Recent advances and future perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (1): 1603436.1–1603436.34.
- [9] Grundish N S, *et al.* Alternative strategy for a safe rechargeable battery [J]. *Energy & Environmental Science: EES*, 2017, 10 (1): 331–336.
- [10] Jeong Ho Na, Yun Chan Kang, *et al.* Electrospun MOF-based ZnSe nanocrystals confined in N-doped mesoporous carbon fibers as anode materials for potassium ion batteries with long-term cycling stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131651.
- [11] Wang Y, Zhang L, Hou H, *et al.* Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: A review [J]. *Mater Sci*, 2021, 56: 173–200.
- [12] Zhang H, Zhang G, Li Z, *et al.* Ultra-uniform CuO/Cu in nitrogen-doped carbon nanofibers as a stable anode for Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(27): 10585–10592.
- [13] Hu L, Chen W, Xie X, *et al.* Symmetrical MnO<sub>2</sub>-carbon nanotube-textile nanostructures for wearable pseudocapacitors with high mass loading [J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 8904–8913.
- [14] Rinaldi A, Jian Z, Frank B, *et al.* Oxidative purification of carbon nanotubes and its impact on catalytic performance in oxidative dehydrogenation reactions [J]. *Chemsuschem*, 2010, 3 (2): 254–260.
- [15] Zhang Ruirong, Chen Changnan, Yu Huhu, *et al.* All-solid-state wire-shaped asymmetric supercapacitor based on binder-free CuO nanowires on copper wire and PPy on carbon fiber electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 893: 115323.
- [16] He X, Zhao Y, Chen R, *et al.* Hierarchical FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ polypyrrole core/shell nanowires on carbon cloth for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 8b03440.
- [17] Sasiphimol Sawadsitang, Thanawat Duangchuen, *et al.* Synthesis, characterization and electrochemical properties of activated coconut fiber carbon (ACFC) and CuO/ACFC nanocomposites for applying as electrodes of supercapacitor devices [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 25: 101174.
- [18] 张航. 碳纤维复合铜基材料的制备及电化学储能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [19] Dong D. Ternary composite MnO<sub>2</sub>@ MoS<sub>2</sub>/polypyrrole from in-situ synthesis for binder-free and flexible supercapacitor [J]. *J Biore-resources Bioprod*, 2019, 4: 242–250.
- [20] 郝欢欢, 刘晶冰, 李坤威, 等. 拉曼光谱表征石墨烯结构的研究进展 [J]. *材料工程*, 2018, 46(5): 1–10.
- [21] Xu Weina, Dai Shuge, Liu Guanlin, *et al.* CuO nanoflowers growing on carbon fiber fabric for flexible high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 203: 1–8.
- [22] Xu G, Hui D, Geng X, *et al.* Free standing three-dimensional nitrogen-doped carbon nanowire array for high-performance supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 222–228.
- [23] Li Haibo, Kang Wenjun, Xi Baojuan, *et al.* Thermal synthesis of Cu@ carbon spherical core-shell structures from carbonaceous matrices-containing embedded copper particles [J]. *Carbon*, 2010, 48 (2): 464–469.
- [24] Dong X M, Wang K, Zhao C J, *et al.* Direct synthesis of RGO/Cu<sub>2</sub>O composite films on Cu foil for supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: 745–753.
- [25] Zhao J B, Shu X, Wang Y, *et al.* Construction of CuO/Cu<sub>2</sub>O@ CoO core shell nanowire arrays for high-performance supercapacitors [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 299: 15–21. ■

(上接第 139 页)

- [14] Bie Y W, Gutierrez A, Viljava T R, Kanervo J. Hydrodeoxygenation of methyl heptanoate over noble metal catalysts: Catalyst screening and reaction network [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(33): 11544–11551.
- [15] Bui V N, Laurenti D, Delichère P, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101 (3–4): 246–255.
- [16] Gutierrez A, Kaila R K, Honkela M L, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2009, 147 (3–4): 239–246.
- [17] Liu J G, He Y R, Yan L L, *et al.* Nano-ZrO<sub>2</sub> as hydrogenation phase in bifunctional catalyst for syngas aromatization [J]. *Fuel*, 2020, 263: 116803.
- [18] Zhang X P, Zhang Q D, Tsubaki N, *et al.* Carbon dioxide reforming of methane over Ni nanoparticles incorporated into mesoporous amorphous ZrO<sub>2</sub> matrix [J]. *Fuel*, 2015, 147(1): 243–252.
- [19] 任泉雄, 邱泽刚, 李志勤. ZrO<sub>2</sub> 制备方法研究进展 [J]. *煤化工*, 2021, 49(1): 18–22.
- [20] Li W Z, Zhao Z K, Wang G R. Modulating morphology and textural properties of ZrO<sub>2</sub> for supported Ni catalysts toward dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 63 (7): 2900–2915.
- [21] Li W Z, Huang H, Li H J, *et al.* Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behavior of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation [J]. *Langmuir*, 2008, 24(15): 8358–8366. ■