

# NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合物的制备及其对肼的电催化氧化研究

罗明洪\*, 王思洁

(南昌师范学院化学与食品科学学院, 江西 南昌 330023)

**摘要:**通过水热法合成 Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米线,与硝酸钴、2-甲基咪唑混合并通过溶液法合成 Ni(OH)<sub>2</sub>@ZIF-67 前驱体,将前驱体在氧气氛围下高温煅烧得到 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂。利用扫描电镜、透射电镜、X 射线能谱等分析手段对催化剂的形貌、结构及组成进行分析。通过循环伏安、交流阻抗、计时电流等电化学方法研究了催化剂电催化肼氧化的性能。结果表明, NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 成功制备且 NiO 纳米线镶嵌在 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 骨架中; NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对肼氧化具有良好的催化活性和催化稳定性,当煅烧温度为 300℃ 时性能最佳。

**关键词:** ZIF-67; 纳米线; NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 肼; 电催化氧化

**中图分类号:** TM912

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)11-0136-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.025

## Preparation of NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite and its application in electrocatalytic oxidation of hydrazine

LUO Ming-hong\*, WANG Si-jie

(College of Chemistry and Food Science, Nanchang Normal University, Nanchang 330023, China)

**Abstract:** Ni(OH)<sub>2</sub> nanowires are synthesized through hydrothermal method, and then mixed with cobalt nitrate and 2-methylimidazole to synthesize Ni(OH)<sub>2</sub>@ZIF-67 precursor through solution method. The precursor is calcined at high temperature in oxygen atmosphere to obtain NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst. The morphology, structure and composition of the catalyst are characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The electrocatalytic performance of the catalyst for hydrazine oxidation is studied by cyclic voltammetry, AC impedance and chronoamperometry. It is shown that NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is successfully prepared, in which NiO nanowires are embedded in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> framework. NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is verified to have good catalytic activity and catalytic stability for hydrazine oxidation, and its performance reaches the best when the calcination temperature is 300℃.

**Key words:** ZIF-67; nanowires; NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; hydrazine; electrocatalytic oxidation

燃料电池作为公认清洁、高效、安全的发电技术之一,具有广阔的发展前景<sup>[1]</sup>。直接肼燃料电池(direct hydrazine fuel cell, DHFC)因具有燃料易运输与储存、理论电动势(1.56 V)和理论能量密度(5.42 Wh/g)较高、反应产物(N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O)无污染等优点而受到广泛关注<sup>[2]</sup>。研发廉价高效的催化剂是实现 DHFC 商业化的关键。DHFC 活性高的阳极催化剂一般采用贵金属,主要为 Pt、Pd、Au 和 Ag<sup>[3]</sup>,使得电池的成本增加,不利于规模化生产。许多研究者探究价格低廉的非贵金属(Ni、Co、Cu)和过渡金属氧化物(CuO、MnO)作为 DHFC 的阳极催化剂<sup>[4-6]</sup>。其中,过渡金属氧化物因价格低廉、活性较高而受到大家的关注。

金属-有机框架(MOF)衍生的电催化剂由于具有高的孔隙率、大的比表面积及多活性中心和位点,

成为人们研究的热点<sup>[7]</sup>。Zhu 等<sup>[8]</sup>将 ZIF-8 生长在碳纳米管上,经热解后发现所获得的碳基材料具有更高的 ORR 催化活性。Qian 等<sup>[9]</sup>通过热解 Zn-MOF(MC-BIF-1S)制备出了多孔硼-氮双掺杂碳材料(BNPC),有效提高了 OER 催化活性;Wang 等<sup>[10]</sup>在氨气中热解 Ni-MOF,生成了具有表面硝化作用和薄碳包覆层的镍纳米颗粒,有效提高了 HER 催化活性。金属-有机框架(MOF)衍生的金属氧化物在二次电池、超级电容器等领域的应用较多,用于直接燃料的电池电催化剂的研究较少。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 被认为是对肼具有较好电催化活性,常用作肼检测的传感材料<sup>[11-14]</sup>,用于肼燃料电池阳极催化剂的研究尚未见报道。Wang 等<sup>[15]</sup>将 MWCNTs 嵌入 ZIF-67 中,通过热解 MWCNTs/ZIF-67 得到 MWCNTs/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料,发现 MWCNTs 的加入提升了复合物的性

收稿日期:2022-05-02;修回日期:2022-08-29

基金项目:国家自然科学基金(21763019);江西省教育厅科技项目(GJJ202614);南昌师范学院学生科研项目(19XSKY47)

作者简介:罗明洪(1985-),男,硕士,副教授,主要从事燃料电池阳极催化剂的研究,通讯联系人,minghongluo@foxmail.com。

能,原因是管状 MWCNTs 具有好的电子传输性能。

笔者在合成 ZIF-67 的过程中加入预先合成的 Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米线,得到 Ni(OH)<sub>2</sub>@ZIF-67 复合物,高温煅烧得到 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,将具有良好催化活性的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和电子传输能力的 NiO 纳米线相结合,得到性能优良的 DHFC 阳极催化剂。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

硫酸镍、水合肼、无水乙醇、六水合硝酸钴,均为分析纯,国药集团化学有限公司生产;十六烷基三甲基溴化铵、2-甲基咪唑、Nafion 溶液,上海阿拉丁生化科技有限公司生产;实验所用溶液用去离子水配制。

上海辰华仪器有限公司的 CHI660E 型电化学工作站,测试采用三电极体系,玻碳电极(GC)为工作电极,铂丝为对电极,Ag|AgCl(饱和 KCl 溶液)为参比电极,实验前 GC 电极分别用 1.0、0.3 μm 和 0.05 μm 的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉抛光,然后超声清洗干净。S4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司生产;Tecnai G2 F20/F30 型场发射透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米线的合成

在搅拌条件下,将 50 mL 2 mol/L NaOH 溶液逐滴滴加至 50 mL 2 mol/L NiSO<sub>4</sub> 溶液中,得到浅绿色絮状胶体。将得到的胶体转移至反应釜中,120℃ 保持 24 h。自然冷却到室温,离心分离,用蒸馏水洗涤 6 次,60℃ 真空干燥,得到浅绿色固体即 Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米线。

#### 1.2.2 Ni(OH)<sub>2</sub>@ZIF-67 的合成

将 5 mg 十六烷基三甲基溴化铵和 30.24 mg Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米线加入 10 mL 水中,超声分散 30 min,然后将此溶液快速注入 70 mL 2-甲基咪唑(4.54 g)溶液中,再加入 0.292 g 的六水合硝酸钴,室温搅拌反应 30 min。离心并洗涤 3 次,60℃ 真空干燥,得到 Ni(OH)<sub>2</sub>@ZIF-67 复合物。

#### 1.2.3 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的合成

NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 是通过 Ni(OH)<sub>2</sub>@ZIF-67 在气氛中不同温度下热解 120 min 得到(升温速率 5℃/min),作为对比,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 NiO 则通过热解 ZIF-67 和 Ni(OH)<sub>2</sub> 得到。

### 1.3 工作电极的制备

配制 2 mL 溶有 4 mg NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的无水乙醇

溶液,并将溶液置于超声机中超声分散 40 min 形成均匀的分散液。用移液枪分 5 次移取 10 μL NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 溶液滴在预先处理干净的玻碳电极表面,待干燥后移取 3 μL 的 Nafion 溶液均匀滴盖在 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂表面,红外灯下干燥,催化剂负载量大约是 0.279 mg/cm<sup>2</sup>。作为对比,NiO 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 修饰电极采用相同方法制备。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

Ni(OH)<sub>2</sub>、ZIF-67、Ni(OH)<sub>2</sub>@ZIF-67 的 SEM 图和 TEM 图如图 1 所示。从图 1(a)、图 1(b)中可以看出,制备的 Ni(OH)<sub>2</sub> 呈线状,平均长度在 400 nm 左右,分布较为均匀。从图 1(c)、图 1(d)中可以看出,ZIF-67 纳米粒子呈立方体,表面光滑无破损,粒径在 600~800 nm 左右。从图 1(e)、图 1(f)中可以看出,Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米线嵌入到 ZIF-67 中,与 ZIF-67 粒子形成一个整体,Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米线的加入并没有改变 ZIF-67 粒子的立方体结构,形成了 Ni(OH)<sub>2</sub>@ZIF-67 复合物。

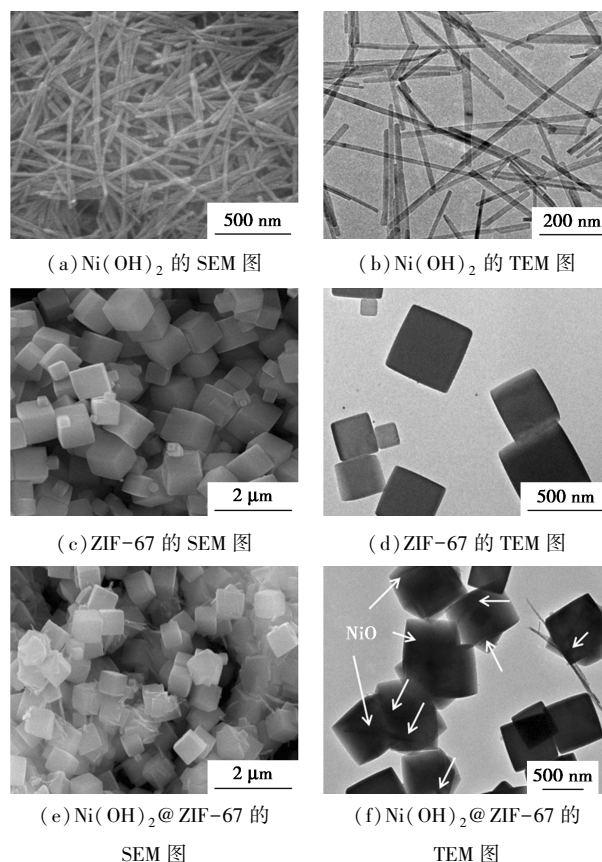


图 1 样品的 SEM 图和 TEM 图

NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 图、TEM 图、HRTEM 图和 EDX 图如图 2 所示。从图 2(a)、图 2(b)中可以看

出,经过热解后的样品仍然保持了原有的形貌,呈现立方体结构,尺寸有所减小,表面变得粗糙,这是由于有机成分在高温煅烧过程中的分解造成的,但是整体的骨架并没有坍塌,有利于反应时底物硼氢化钠的传质。从图 2(c)中可以看到明显的 NiO 纳米线和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒, NiO 纳米线嵌入到 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 立方体结构中。从图 2(d)可以看出,晶格条纹间隔为 0.24 nm 和 0.29 nm,对应 NiO 纳米颗粒的(111)面和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的(220)面,表明煅烧后得到了 NiO 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。从图 2(e)中可以看出,样品中存在 Ni、Co 和 O 等元素,进一步说明 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 成功制备。

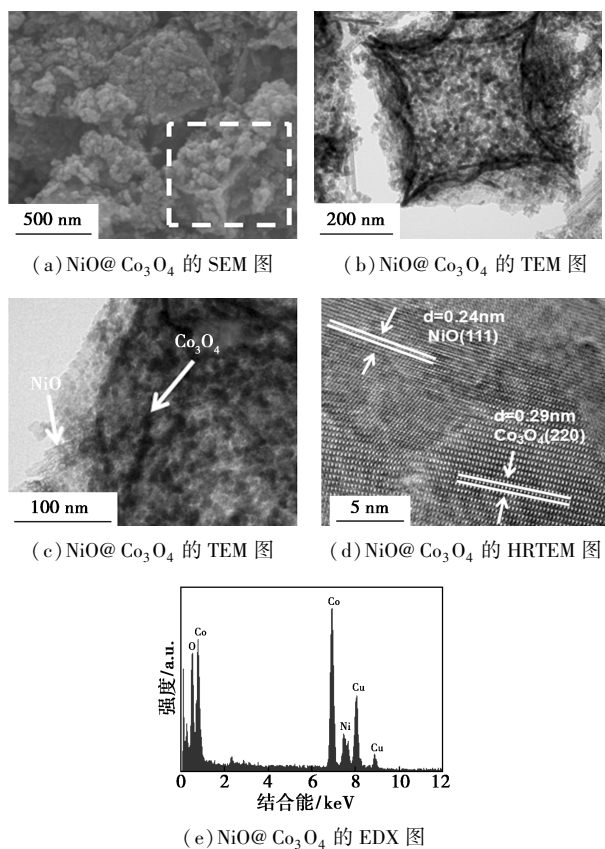


图 2 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 图、TEM 图、HRTEM 图和 EDX 图

### 2.2 催化剂对肼的电催化氧化性能

NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 NiO 在不同溶液中的循环伏安图如图 3 所示。从图 3(a)~图 3(c)中可以看出, NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 NiO 在 5 mmol/L N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安图与在 1 mol/L KOH 溶液中相比出现了明显的氧化峰,峰电位在 0.15 V 左右,表明 3 种催化剂对肼电氧化都具有活性。从图 3(d)中可以看出,3 种催化剂的峰电流分别为 3.11、1.85 mA 和 0.03 mA,表明 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

对肼的催化氧化具有最好的催化活性。

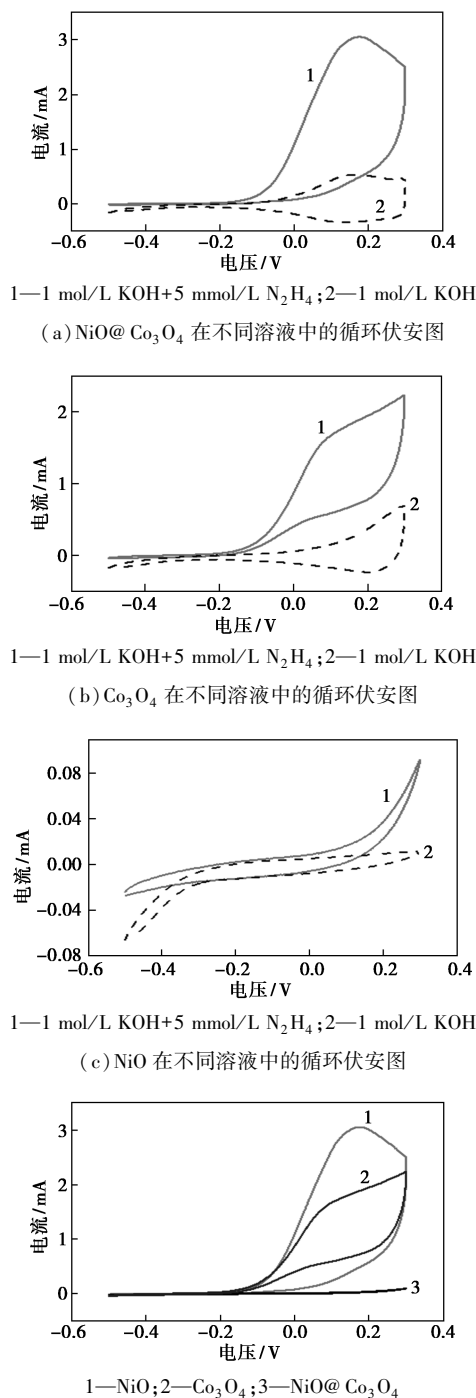
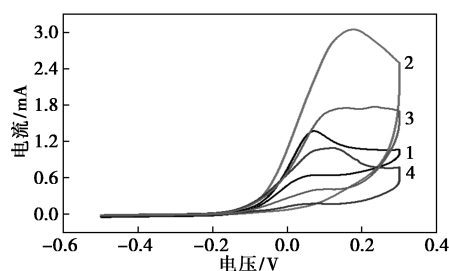


图 3 3 种催化剂在 5 mmol/L N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安对比图

图 3 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 NiO 电催化肼氧化的循环伏安图

扫描速率为 20 mV/s 时,不同煅烧温度下得到的 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 5 mmol/L N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,峰电流随着温度的升高而增大,在 300℃ 时到达最高(3.11 mA);温度继续升高,峰电流下降,在

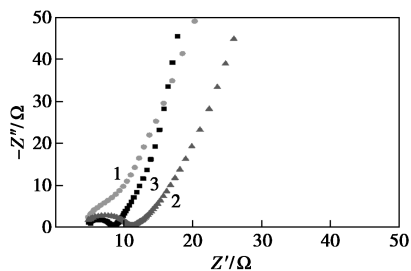
400℃时下降为 1.11 mA, 因此, 最佳的煅烧温度为 300℃。



1—250℃; 2—300℃; 3—350℃; 4—400℃

图 4 不同热解温度得到 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 5 mmol/L N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安图

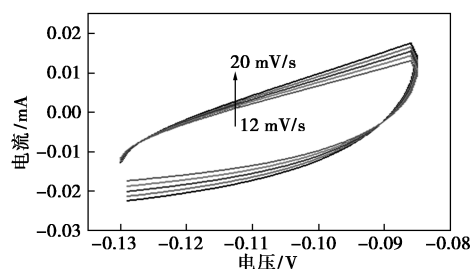
不同催化剂在 1 mol/L KOH+5 mmol/L N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 溶液中的电化学阻抗谱图如图 5 所示。电化学阻抗谱图中曲线所处象限与电极反应的速率控制步骤有关, 高频区, 对应于电荷转移过程, 即肼氧化反应的电荷传递阻抗, 主要受电化学极化控制; 低频区, 主要受物质传递控制。从图 5 中可以看出, NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的高频端容抗弧半径要小于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的容抗弧半径, 表明 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电荷迁移电阻小, 具有良好的电子传递能力, NiO 的加入提升了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的电子传输能力, 为其良好的催化活性提供了基础。



1—NiO; 2—Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 3—NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

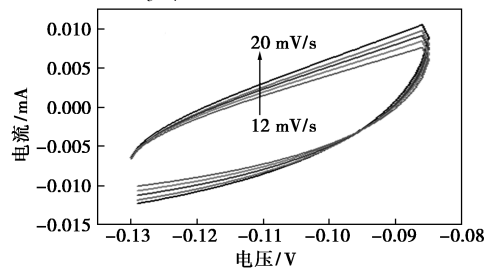
图 5 不同催化剂在 1 mol/L KOH+5 mmol/L N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 溶液中的交流阻抗图

双电层电容可用于反映催化剂的电化学活性面积的变化情况, 双电层电容与电化学面积成正比。根据阳极和阴极电流密度差值对扫描速率作图, 所得直线的斜率越大, 双电层电容越大, 表明电化学活性表面积越大。NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO 不同扫描速率下的循环伏安图及其阳极和阴极电流密度差值与扫描速率的关系如图 6 所示。从图 6 中可以看出, NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的斜率要大于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的斜率, 说明 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的电化学活性面积最大, 与 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有最好的催化活性相一致。



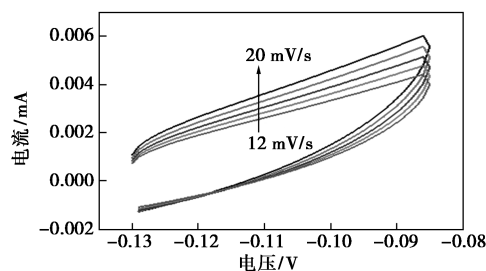
1—12 mV/s; 2—14 mV/s; 3—16 mV/s; 4—18 mV/s; 5—20 mV/s

(a) NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 不同扫描速率下的循环伏安图



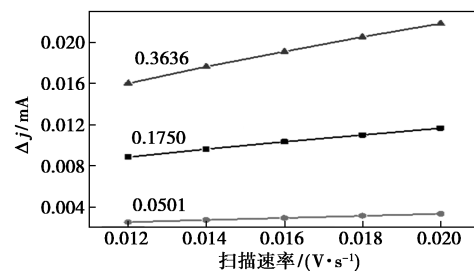
1—12 mV/s; 2—14 mV/s; 3—16 mV/s; 4—18 mV/s; 5—20 mV/s

(b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 不同扫描速率下的循环伏安图



1—12 mV/s; 2—14 mV/s; 3—16 mV/s; 4—18 mV/s; 5—20 mV/s

(c) NiO 不同扫描速率下的循环伏安图



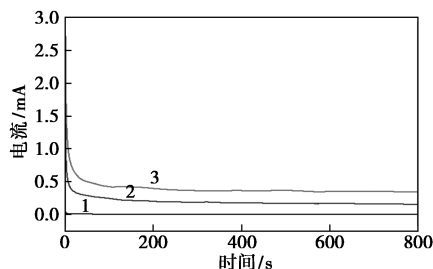
1—NiO; 2—Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 3—NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

(d) 3 种催化剂阳极和阴极电流密度差值对扫描速率作图

图 6 NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO 不同扫描速率下的循环伏安图及其阳极和阴极电流密度差值与扫描速率的关系

电位为 0.1 V 下不同催化剂在 1 mol/L KOH+5 mmol/L N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 溶液中的计时电流曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 计时电流曲线的电流均呈现抛物线形式衰减, 刚开始时较高的初始电流来源于双电层的放电及催化刚开始时较多的活性位点, 接下来电流的衰减是由于肼氧化产物吸附在电极表面, 导致活性位点减少。800 s 后, NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的终态电流为 0.35 mA, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的终态电流为 0.14 mA。

$\text{NiO}@ \text{Co}_3\text{O}_4$  的终态电流是  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的终态电流的 2.5 倍,说明  $\text{NiO}@ \text{Co}_3\text{O}_4$  与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比具有更好的催化活性和稳定性。



1—NiO; 2— $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 3— $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$

图 7 不同催化剂在 1 mol/L KOH+ 5 mmol/L  $\text{N}_2\text{H}_4$  溶液中的计时电流曲线

### 3 结论

通过水热合成方法成功地制备出了  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米线,将  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  嵌入到 ZIF-67 的骨架内,以此为前驱体,在氧气氛围内热解成功制备了  $\text{NiO}@ \text{Co}_3\text{O}_4$  复合物。通过电化学方法研究了催化剂电催化肼氧化的性能。测试结果表明,300℃ 的煅烧条件下得到的  $\text{NiO}@ \text{Co}_3\text{O}_4$  对肼氧化的催化活性效果最好,优于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{NiO}$ ,且具有很好的稳定性。疏松多孔的立方体骨架结构和  $\text{NiO}$  纳米线的嵌入提升了  $\text{NiO}@ \text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂的电子传输能力和活性面积,从而提高了催化剂的活性和稳定性。这种金属氧化物复合物材料拓宽了直接肼燃料电池阳极催化剂的范围,有望在燃料电池领域获得广泛的应用。

### 参考文献

- [1] 衣宝廉,燃料电池和燃料电池车发展历程及技术现状[M].北京:科学出版社,2018.
- [2] Zhang T, Asefa T. Heteroatom-doped carbon materials for hydrazine oxidation[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(13): 1804394.
- [3] 温禾. 直接肼燃料电池阳极镍基电催化剂的制备与催化性能研

究[D]. 广州:华南理工大学,2019.

- [4] Asazawa K, Yamada K, Tanaka H, *et al.* Electrochemical oxidation of hydrazine and its derivatives on the surface of metal electrodes in alkaline media[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191(2): 362-365.
- [5] Ma Y, Li H, Wang R, *et al.* Ultrathin willow-like  $\text{CuO}$  nanoflakes as an efficient catalyst for electro-oxidation of hydrazine[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 289: 22-25.
- [6] Ding J, Kannan P, Wang P, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped  $\text{MnO}/\text{carbon}$  network as an advanced catalyst for direct hydrazine fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 413: 209-215.
- [7] Radwan A, Jin H, He D, *et al.* Design engineering, synthesis protocols, and energy applications of MOF-derived electrocatalysts[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 1-32.
- [8] Ge L, Yang Y, Wang L, *et al.* High activity electrocatalysts from metal-organic framework-carbon nanotube templates for the oxygen reduction reaction[J]. *Carbon*, 2015, 82: 417-424.
- [9] Qian Y, Hu Z, Ge X, *et al.* A metal-free ORR/OER bifunctional electrocatalyst derived from metal-organic frameworks for rechargeable Zn-Air batteries[J]. *Carbon*, 2017, 111: 641-650.
- [10] Kim H S, Kang M S, Yoo W C. Boost-up electrochemical performance of MOFs via confined synthesis within nanoporous carbon matrices for supercapacitor and oxygen reduction reaction applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5561-5574.
- [11] Zhang J, Liu H, Dou M, *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{multiwalled carbon nanotubes}$  nanocomposite for amperometric sensing of hydrazine[J]. *Electroanalysis*, 2015, 27(5): 1188-1194.
- [12] Wang Q, Wu M, Meng S, *et al.* Hydrazine sensor based on  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}/\text{carbon cloth}$  electrochemical electrode[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(12): 1500691.
- [13] Dai G, Xie J, Li C, *et al.* Flower-like  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphitic carbon nitride}$  nanocomposite based electrochemical sensor and its highly sensitive electrocatalysis of hydrazine[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 43-51.
- [14] Liang S, Zhou T, Gao Y, *et al.* Facile synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-doped carbon nanocomposites}$  as efficient electrode material for sensitive determination of hydrazine[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 816: 152574.
- [15] Huang G, Zhang F, Du X, *et al.* Metal organic frameworks route to in situ insertion of multiwalled carbon nanotubes in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  polyhedra as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1592-1599. ■

(上接第 135 页)

- [30] Carrettin S, Mcmorn P, Johnston P, *et al.* Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide[J]. *Cheminform*, 2002, 7: 696-697.
- [31] Tsunoyama H, Sakurai H, Negishi Y, *et al.* Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(26): 9374-9375.
- [32] Tsunoyama H, Ichikuni N, Sakurai H, *et al.* Effect of electronic structures of Au clusters stabilized by poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) on aerobic oxidation catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(20): 7086-7093.

- [33] Yamazoe S, Koyasu K, Tsukuda T. Non-scalable oxidation catalysis of gold clusters[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 47(3): 816-824.
- [34] 孟焱. Au 催化剂选择性氧化甘油的应用及反应机理研究[D]. 杭州:浙江大学,2018.
- [35] Liu P, Li T, Chen H, *et al.* Optimization of  $\text{Au}^0\text{-Cu}^+$  synergy in  $\text{Au}/\text{MgCuCr}_2\text{O}_4$  catalysts for aerobic oxidation of ethanol to acetaldehyde[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 347: 45-56.
- [36] Wang Y, Pu Y, Yuan D, *et al.* Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over  $\text{Au}/\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$  catalysts in base-free conditions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 44058-44068. ■