

不同制备条件对合成绿铜锌矿的影响研究

邱诗铭^{1,2,3}, 蒙建成^{1,2,3*}, 王胜杰^{1,2,3}, 黄莹莹^{1,2,3}, 黄智伟^{1,2,3}

(1.广西民族师范学院,广西崇左532200; 2.广西锰资源高值化利用重点实验室,广西崇左532200;
3.崇左市锰资源综合利用技术重点实验室,广西崇左532200)

摘要:采用共沉淀法制备绿铜锌矿晶体,考察了沉淀剂质量浓度、真空度、铜锌摩尔比和铜离子浓度对绿铜锌矿晶体合成的影响。利用化学吸附、BET、扫描电镜和XRD对晶体进行表征。结果表明,沉淀剂质量浓度、真空度和铜离子浓度对合成绿铜锌矿晶体的物相影响较小,铜锌摩尔比对物相的组成影响较大,制备得到的晶体主要为棒状或块状的孔雀石和针状的绿铜锌矿,所制备的晶体为介孔材料。

关键词:前驱体;真空度;共沉淀;绿铜锌矿

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)01-0159-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.029

Study on influence of different preparation conditions on synthesis of aurichalcite

QIU Shi-ming^{1,2,3}, MENG Jian-cheng^{1,2,3*}, WANG Sheng-jie^{1,2,3},
HUANG Ying-ying^{1,2,3}, HUANG Zhi-wei^{1,2,3}

(1.Guangxi Normal University for Nationalities, Chongzuo 532200, China; 2.Guangxi Key Laboratory for High-value Utilization of Manganese Resources, Chongzuo 532200, China; 3.Chongzuo Key Laboratory for Comprehensive Utilization Technology of Manganese Resources, Chongzuo 532200, China)

Abstract: Aurichalcite crystal is prepared via co-precipitation method. The effects of precipitant mass concentration, vacuum degree, the molar ratio of copper to zinc, and copper ion concentration on the synthesis of aurichalcite crystal are investigated. The crystal is characterized by means of chemical adsorption, BET, scanning electron microscopy and XRD. It is indicated that the mass concentration of precipitant, vacuum degree and copper ion concentration have little influence on the phase of aurichalcite crystal. The molar ratio of copper to zinc has a great influence on the composition of the phase of the crystal. The prepared crystal is mainly rod-like or block-like malachite and needle-like aurichalcite, and belongs to mesoporous material.

Key words: precursor; vacuum degree; co-precipitation; aurichalcite

铜锌催化剂广泛应用于化工、食品、制药等工业生产中^[1]。前驱体晶体类型是铜锌催化剂稳定性的关键因素^[2];绿铜锌矿是铜锌催化剂最重要的前驱体,其在高温焙烧后生成CuO-ZnO单相固溶体^[3],铜锌协同作用强,还原后活性组分Cu晶粒会高度分散结合在ZnO晶格中,形成表面铜含量高且分散性好的催化剂,既具有较高活性,又不易团聚长大导致热失活^[4]。随着对Cu/ZnO催化剂前驱体的深入研究,绿铜锌矿的合成工艺成为国内外研究者关注的焦点^[5-6]。杨浩等^[7]采用同晶取代法制备绿铜锌矿,其制备工艺复杂且晶体分散不均匀、结构不稳定。因此,开发高效合成绿铜锌矿的技术迫在眉睫。

绿铜锌矿晶体合成中会出现多种不同的晶体物相^[8]:孔雀石 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、水锌矿 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2$

($\text{OH})_6$ 、锌孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和绿铜锌矿 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$,其中绿铜锌矿是提供稳定性、活性及催化剂寿命最关键的前驱体物相^[9]。为制备单一的绿铜锌矿晶体,研究人员对制备方法以及反应条件进行探索,得到绿铜锌矿晶体的物相比较多^[10],往往含有较多孔雀石相,导致催化剂的活性和稳定性不高。因此,控制好晶体的合成条件尤为重要。

根据前期实验,笔者研究了反应真空度、沉淀剂的浓度、铜含量及铜锌摩尔比对合成绿铜锌矿晶体的影响。

1 实验部分

1.1 原料

硝酸铜(分析纯)、硝酸锌(分析纯)、氨水

收稿日期:2023-09-05;修回日期:2023-11-14

基金项目:崇左市科技计划项目(崇科20220608);广西重点研发计划(桂科AB21220027);广西自然科学基金(2020JJB120001)

作者简介:邱诗铭(1983-),男,硕士,副教授,主要研究方向为能源催化,qiushiming08@mails.ucas.ac.cn;蒙建成(1993-),男,硕士,助教,研究方向为催化材料理论计算,通讯联系人,475328834@qq.com。

(25%)、硝酸铝(分析纯)。

1.2 设备仪器

固液混合反应釜、循环水式真空泵、超声波清洗仪、恒温干燥箱、JW-DTP100 动态化学吸附仪。

1.3 绿铜锌矿的制备

氨水与蒸馏水按一定配比分别溶解硝酸铜和硝酸锌,2 种溶液在反应釜内混合均匀。温度升至 85℃后,通入流量为 40 mL/min 的二氧化碳,同时使反应釜内的压力保持在 0.004 MPa 左右。反应釜内产生的水蒸汽、二氧化碳和氨进入冷凝装置,反应溶液 pH 为 7.5 时,停止反应。沉淀经过滤后放入恒温干燥箱内 110.0℃干燥 10.0 h。通过控制真空度、铜锌摩尔比和铜离子质量分数等进行共沉淀实验。选择 1 组的条件为参照变量,其余的按照实验设计进行实验。

(1)真空度分别为 0.004、0.008、0.012、0.016、0.020 MPa。

(2)铜锌摩尔比分别为 1:0、1:1、2:1、1:2、1:4、4:1、0:1。

(3)铜离子质量分数分别为 7.19%、7.03%、6.71%、6.54%、6.36%、6.18%。

1.4 晶体的表征测试方法

1.4.1 扫描电镜分析

利用 EVO18 蔡司扫描电子显微镜进行 SEM 分析,加速电压为 12 kV。

1.4.2 XRD 测试

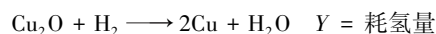
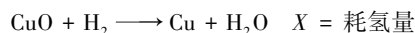
利用德国 Bruker Advanc-D8 型 X 射线衍射仪(XRD)对晶体进行表征,扫描范围为 10~75°,电压为 40 kV,电流为 40 mA。

1.4.3 铜表面积和分散度

利用 JW-DTP100 动态化学吸附仪进行程序升温还原(TPR)分析,每运行 1 次,称取 0.030 g 样品。将晶体装入 U 型石英管中,并在通入氩气的条件下,在 150℃中预处理 30 min,冷却至室温(RT)。然后,在 10%的 H₂/Ar 的条件下以 10℃/min 的升温速率从室温到 300℃启动 H₂-TPR,用热导检测器(TCD)监测 H₂ 的消耗。

利用游离 N₂O 吸附法测定了金属铜分散度及表面积^[11]。首先,采用上述的 H₂-TPR 工艺,在 150℃下将催化剂还原 30 min,在这一步骤中,氢耗量为 X;第 2 步,在 10%的 H₂/Ar 中冷却到室温,然后切换到 N₂O(10 mL/min)氧化 30 min,然后将温度降低到 RT;最后,用第 1 步相同的 H₂-TPR 程序还原绿铜锌矿,并且氢耗量为 Y,根据上述结果,铜

的分散度(D)和表面积(S)计算式为:



$$D = (2Y/X) \times 100\%$$

$$S = [1.353 \times Y \times w(\text{Cu})\%] / X$$

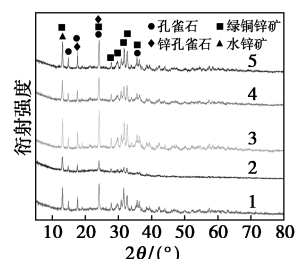
其中:w(Cu)%为样品中铜的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 晶体的 XRD 分析

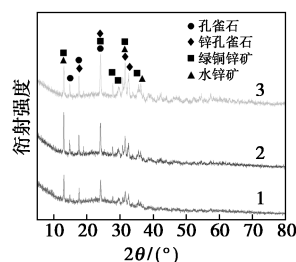
根据文献[12]可知,2θ 在 14.827、17.582、24.098°为孔雀石的衍射峰(JCPDS NO.41-1390),2θ 为 24.075、30.143、34.467°出现的是锌孔雀石的衍射峰(JCPDS NO.36-1475),2θ 在 13.043、24.055、34.118°均出现了绿铜锌矿的衍射峰(JCPDS NO.82-1253),同样 2θ 在 13.066、32.902、36.190°出现水锌矿的衍射峰(JCPDS NO.19-1458)。其中 2θ=34.5°为锌孔雀石的特征峰,而没有孔雀石的特征峰。

不同条件下合成的晶体的 XRD 谱图如图 1 所示。



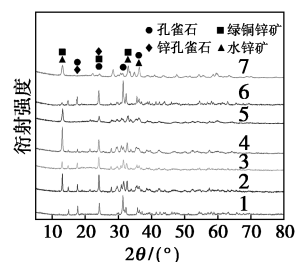
1—40 g/L;2—45 g/L;3—50 g/L;4—55 g/L;5—63.48 g/L

(a)不同沉淀剂质量浓度下晶体的 XRD 谱图



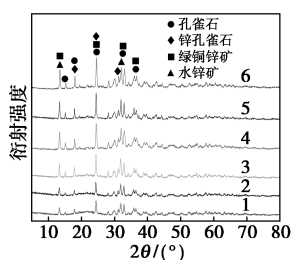
1—0.004 MPa;2—0.008 MPa;3—0.016 MPa

(b)不同真空度下晶体的 XRD 谱图



1—1:0;2—1:1;3—2:1;4—1:2;5—1:4;6—4:1;7—0:1

(c)不同铜锌摩尔比下晶体的 XRD 谱图



1—7.19%; 2—7.03%; 3—6.71%; 4—6.54%;
5—6.36%; 6—6.18%
(d) 不同铜离子质量分数下晶体的 XRD 谱图

图 1 不同条件下合成的晶体的 XRD 谱图

从图 1(a)可知,不同沉淀剂质量浓度下晶体曲线中未出现 $2\theta=34.5^\circ$ 的锌孔雀石的特征峰,晶体中主要含有孔雀石与绿铜锌矿。整个峰型相差很小,可见,沉淀剂的质量浓度对合成晶体的 XRD 谱图影响较小。

从图 1(b)可知,不同真空度下晶体曲线中未出现 $2\theta=34.5^\circ$ 的锌孔雀石的特征峰,因此生成的晶体中主要含有孔雀石和绿铜锌矿。

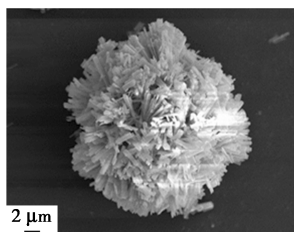
由图 1(c)可知,晶体曲线 7 中未出现孔雀石的衍射峰,而出现了水锌矿的衍射峰;曲线 1、3、6 中绿铜锌矿的衍射峰较低,孔雀石的衍射峰较高,说明铜锌摩尔比为 1:0、2:1 和 4:1 时生成的晶体中主要含有孔雀石;曲线 2、4、5 中主要存在绿铜锌矿的衍射峰。

从图 1(d)可知,不同铜离子质量分数下生成的晶体中均含有绿铜锌矿与孔雀石,铜离子质量分数越低,绿铜锌矿的衍射峰越高。

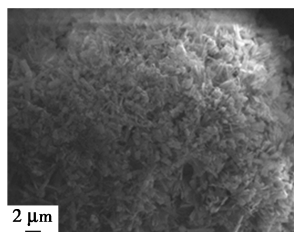
2.2 晶体的形貌分析

2.2.1 不同沉淀剂质量浓度下合成的晶体 SEM 图

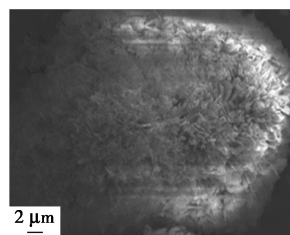
真空度为 0.004 MPa、 CO_2 流量为 40 mL/min、温度为 85℃、铜锌料液比保持不变,沉淀剂质量浓度分别为 40.00、45.00、50.00、55.00、63.48 g/L 制得的晶体粉末的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(d)、图 2(e)、图 2(f)、图 2(i)、图 2(j)中可以看出,晶体的颗粒尺寸集中在 5~23 μm ,图 2(a)、图 2(b)、



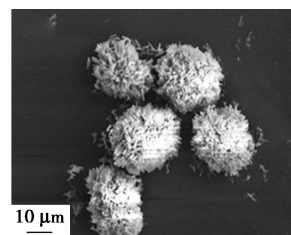
(a) 40 g/L 放大 3 000 倍



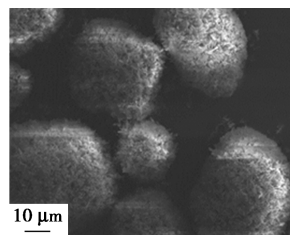
(b) 45 g/L 放大 3 000 倍



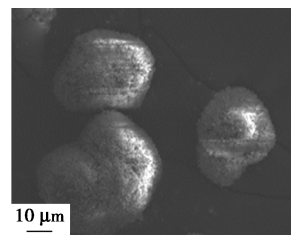
(c) 50 g/L 放大 3 000 倍



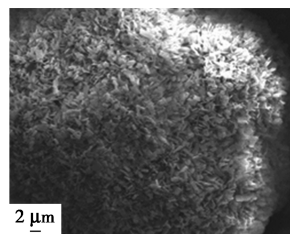
(d) 40 g/L 放大 1 000 倍



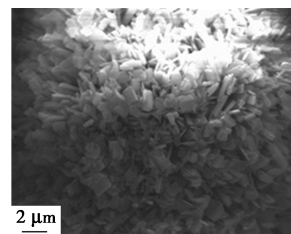
(e) 45 g/L 放大 1 000 倍



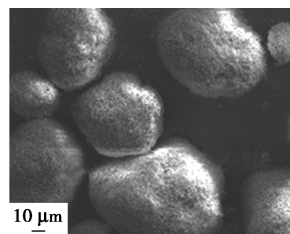
(f) 50 g/L 放大 1 000 倍



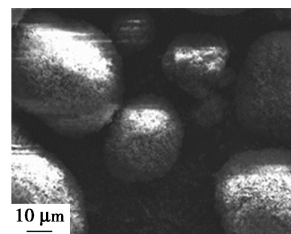
(g) 55 g/L 放大 2 000 倍



(h) 63.48 g/L 放大 5 000 倍



(i) 55 g/L 放大 500 倍



(j) 63.48 g/L 放大 1 000 倍

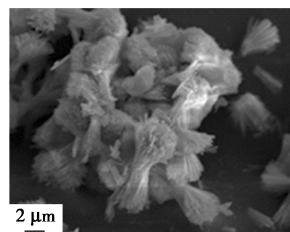
图 2 不同沉淀剂浓度下晶体的 SEM 谱图

图 2(c)中均存在棒状与针状晶体,而图 2(g)、图 2(h)中片状居多,其主要成分为孔雀石,这与图 1 的 XRD 谱图的结果相对应。

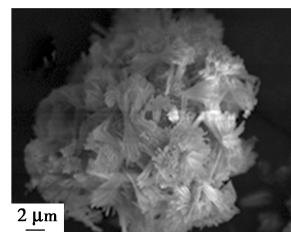
2.2.2 不同真空度下晶体的 SEM 图

真空度分别为 0.004、0.008、0.012、0.016、0.020 MPa 制得的晶体的 SEM 图如图 3 所示。

由图 3 可知,颗粒直径主要集中在 16~90 μm 。图 3(a)、图 3(c)、图 3(h)均为大量片状的孔雀石,



(a) 0.004 MPa 放大 4 000 倍



(b) 0.008 MPa 放大 4 000 倍

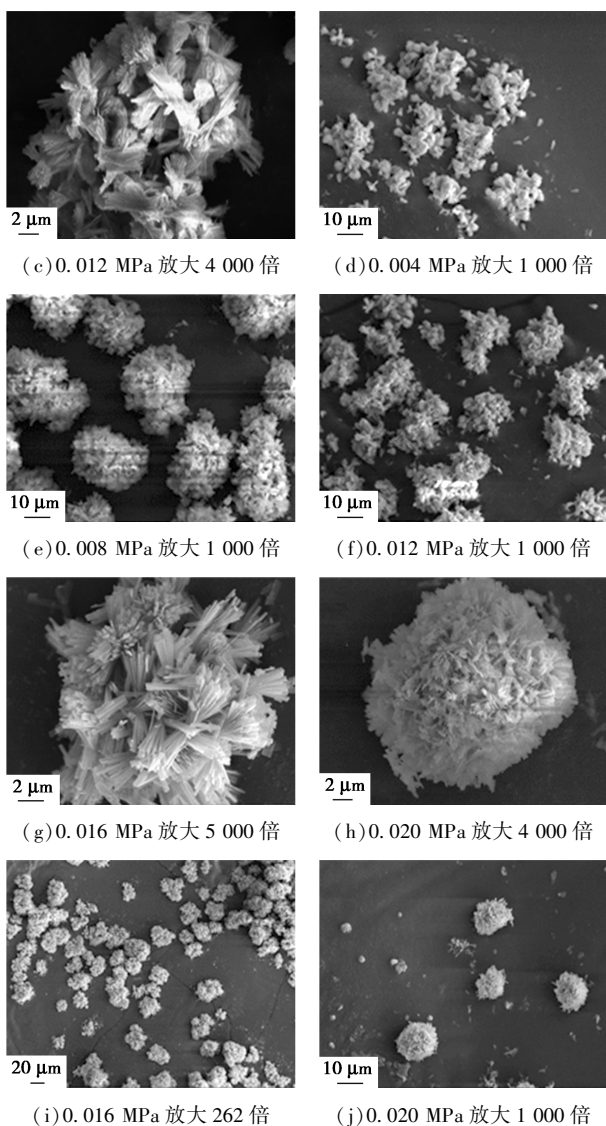


图 3 不同真空度下晶体的 SEM 谱图

有少许针状的绿铜锌矿。这与图 1 的 XRD 谱图中衍射峰相一致。说明真空度对晶体形貌的影响不大,而对反应速率的影响较大,真空度越大,溶剂蒸发越快,生成沉淀的反应速率就越快。

2.2.3 不同铜锌摩尔比下晶体的 SEM 图

铜锌摩尔比分别为 1:0、4:1、2:1、1:1、1:2、1:4、0:1 制得的晶体的 SEM 图如图 4 所示。

由图 4 可知,晶体的粒径集中在 11~44 μm 之间,其中图 4(e)、图 4(f)、图 4(g)、图 4(h)、图 4(m)

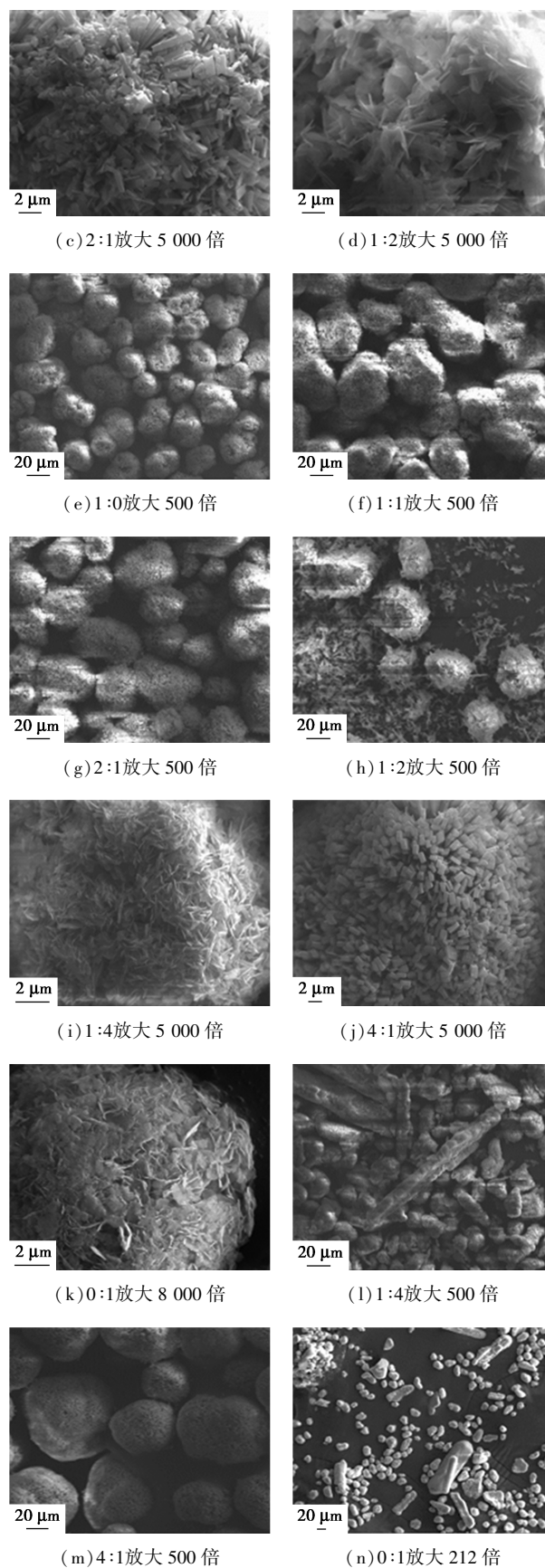
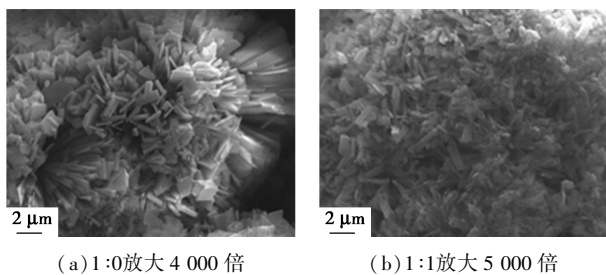


图 4 不同铜锌摩尔比下晶体的 SEM 图
均为类球形的晶体结构,图 4(l)、4(n) 中夹杂着些

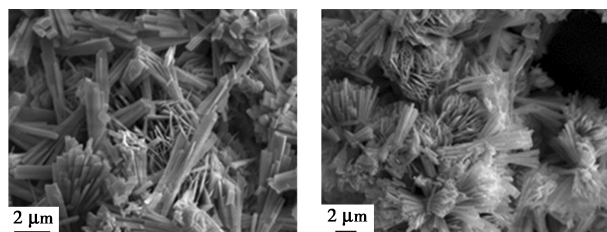
许条状的晶体;图4(a)、图4(j)中的晶形为块状的孔雀石;图4(b)、图4(c)主要为棒状的孔雀石,夹杂着少量针状的绿铜锌矿;图4(d)、图4(i)中主要为薄片状的绿铜锌矿^[13];图4(k)中主要为大片状堆积的水锌矿。在图1(c)的XRD谱图中出现的绿铜锌矿的衍射峰峰值较高,与图4(d)、图4(i)中出现的绿铜锌矿晶体相一致。

铜锌摩尔比是影响晶体形貌的主要因素,不同摩尔比下的形貌大不相同,且摩尔比在1:2、2:1、1:4的情况下的颗粒较为均匀,粒径集中在11~44 μm之间。

2.2.4 不同铜离子质量分数下晶体的SEM图

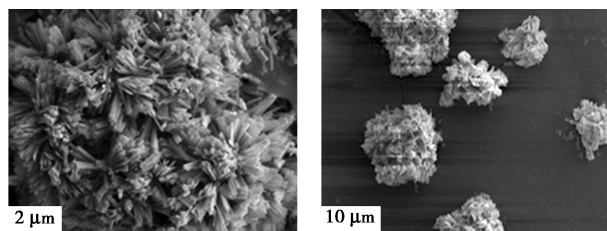
不同铜离子质量分数的晶体的SEM图如图5所示。

从图5(a)、图5(b)、图5(c)、图5(g)、图5(h)、图5(i)中可以看出,不同铜离子质量分数所形



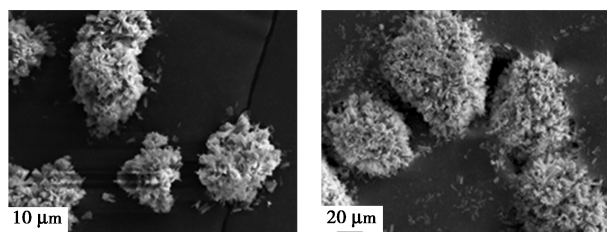
(a) 7.19%放大7 000倍

(b) 7.03%放大4 000倍



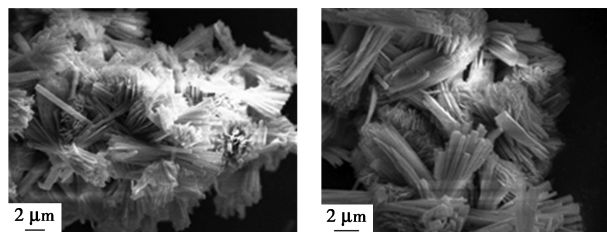
(c) 6.71%放大3 000倍

(d) 7.19%放大1 000倍



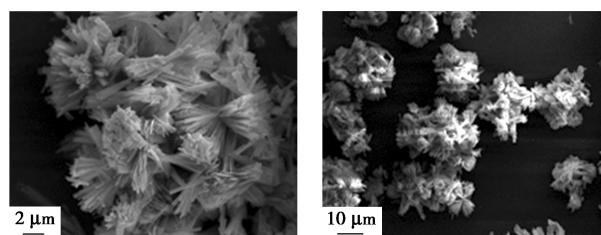
(e) 7.03%放大1 000倍

(f) 6.71%放大1 000倍



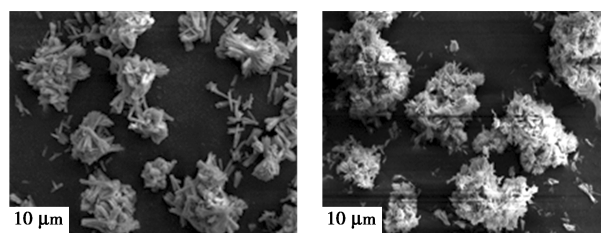
(g) 6.54%放大4 000倍

(h) 6.36%放大5 000倍



(i) 6.18%放大4 000倍

(j) 6.54%放大1 000倍



(k) 6.36%放大1 000倍

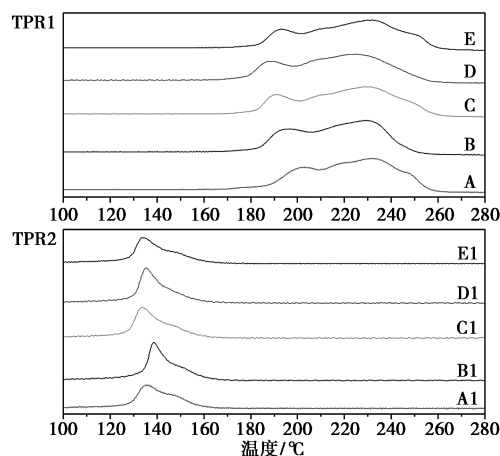
(l) 6.18%放大1 000倍

图5 不同铜离子质量分数下晶体的SEM图

成的铜锌化合物的颗粒粒径不同,其中图5(f)中的粒径最大,约为45 μm,颗粒较为均匀,而图5(k)中的颗粒较小的约为5 μm,较大的约为23 μm;整体上,颗粒堆积的形态基本一致,均为棒状的孔雀石中夹杂着针状的绿铜锌矿,再由扇形的晶落堆积而成的小颗粒。图5(d)的XRD图中出现的绿铜锌矿与孔雀石的衍射峰与电镜图中出现的晶相相匹配。

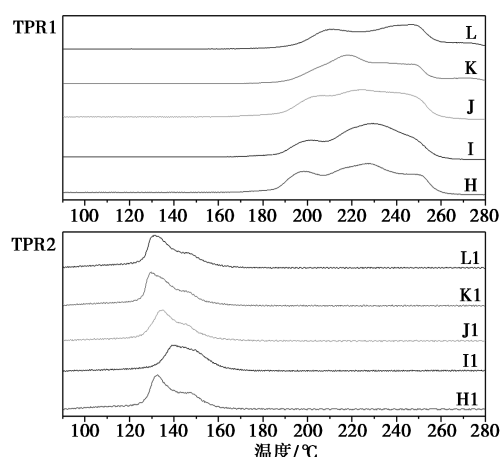
2.3 铜表面积和分散度

不同条件下合成的晶体的TPR谱图如图6所示。从图6(a)中可以看出,TPR1的还原峰基本出现在190~250℃之间,据文献[14]可知,190~200℃的还原峰是由绿铜锌矿分解产生的CuO-ZnO固溶体中的CuO的还原峰;220℃的还原峰可归为锌孔雀石分解产生的CuO-ZnO固溶体中的CuO的还原峰,其中TPR2的还原峰温度在130~160℃之间,TPR2就是表面不定形的CuO还原峰。因此可以得



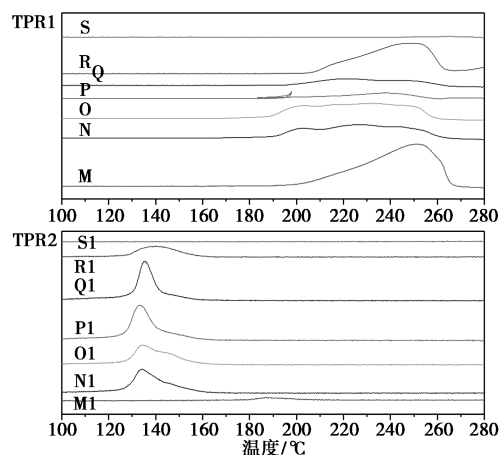
A—40 g/L; B—45 g/L; C—50 g/L; D—55 g/L; E—63.48 g/L

(a) 不同沉淀剂质量浓度下晶体的H₂-TPR图



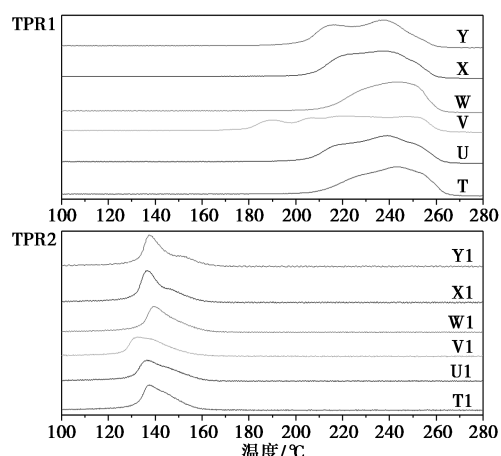
H—0.004 MPa; I—0.008 MPa; J—0.012 MPa;
K—0.016 MPa; L—0.020 MPa

(b) 不同真空度下晶体的 H₂-TPR 图



M—1:0; N—1:1; O—2:1; P—1:2; Q—1:4; R—4:1; S—0:1

(c) 不同铜锌摩尔比下晶体的 H₂-TPR 图



T—7.19%; U—7.03%; V—6.71%; W—6.54%;
X—6.36%; Y—6.18%

(d) 不同铜离子质量分数下晶体的 H₂-TPR 图

图 6 不同条件下合成的晶体的 TPR 谱图

出晶体的铜分散度及表面积如表 1 所示。由表 1 可见,沉淀剂质量浓度越大,所制备的晶体的铜分散度

越小,铜表面积越小,沉淀剂浓度在 45 g/L 时达到最大。从图 6(b) 中可以看出,TPR1 的还原峰基本出现在 190~250°C 之间,据文献[14]可知,这是绿铜锌矿与锌孔雀石分解产生的氧化铜的还原峰,在经过 N₂O 氧化后进行 TPR2 还原,其中 TPR2 的还原峰表面不定形的 CuO 被还原的温度就在 130~150°C 之间,铜的分散度及表面积如表 2 所示。由表 2 可知,真空度在 0.020 MPa 时所得到的晶体的铜表面积和分散度最大。

表 1 不同沉淀剂浓度下铜表面积和分散度

晶体编号	沉淀剂质量浓度/(g·L ⁻¹)	TPR1 峰面积	TPR2 峰面积	铜质量分数/%	铜分散度 D/%	铜表面积 S/(m ² ·g ⁻¹)
B/B1	63.8	5095.77	602.51	46.2	23.64	73.91
D/D1	40.0	4890.47	716.21	46.7	29.29	92.54
F/F1	45.0	4591.12	727.42	46.5	31.68	99.68
H/H1	50.0	4634.83	675.01	46.6	29.13	91.83
J/J1	55.0	4707.16	561.77	46.1	23.86	74.44

表 2 不同真空度下铜表面积和分散度

晶体编号	真空度/MPa	TPR1 峰面积	TPR2 峰面积	铜质量分数/%	铜分散度 D/%	铜表面积 S/(m ² ·g ⁻¹)
B/B1	0.004	4941.29	572.20	46.2	23.16	72.38
D/D1	0.008	5067.44	568.00	46.3	22.42	70.21
F/F1	0.012	4993.68	498.48	46.2	19.96	62.40
H/H1	0.016	4607.22	606.87	46.2	26.34	82.34
J/J1	0.020	4480.46	622.03	46.7	27.76	87.72

由图 6(c) 可见,由于铜锌摩尔比不同,M 与 R 的还原峰在 220~260°C,说明存在的孔雀石较多,S 没有还原峰,与所对应的 0:1 的铜锌摩尔比相符。由表 3 可知,铜摩尔分数越高,铜分散度越小,铜表面积也越小;锌摩尔分数越高,铜表面积就越大,铜分散度也越大。

表 3 不同铜锌摩尔比下铜表面积和分散度

晶体编号	铜锌摩尔比	TPR1 峰面积	TPR2 峰面积	铜质量分数/%	铜分散度 D/%	铜表面积 S/(m ² ·g ⁻¹)
M/M1	1:0	9219.15	51.88	54.6	1.13	4.16
N/N1	1:1	4268.31	588.35	33.9	27.57	63.22
O/O1	2:1	5022.02	578.84	42.1	23.05	65.65
P/P1	1:2	3187.19	740.68	28.7	46.47	90.24
Q/Q1	1:4	2681.35	676.95	21.4	50.49	73.10
R/R1	4:1	7110.05	364.05	48.7	10.24	33.74
S/S1	0:1	0	0	0	0	0

从图 6(d) 可知,TPR1 的还原峰基本出现在 210~260°C 之间,这是由绿铜锌矿与锌孔雀石分解产生的氧化铜的还原峰,其中图 6(c) 中曲线 3 较缓,说明其含有的绿铜锌矿与锌孔雀石较少。由表

4可知,铜离子的质量分数从T~W的铜分散度与铜表面积是递减的趋势,说明铜离子质量分数越低,其分散度越大,铜表面积也相对较大。

表4 不同铜离子浓度下铜表面积和分散度

晶体编号	铜离子质量分数/%	TPR1峰面积	TPR2峰面积	铜质量分数/%	铜分散度D/%	铜表面积S/(m ² ·g ⁻¹)
T/T1	7.19	4822.30	608.40	46.7	25.23	79.72
U/U1	7.03	4802.81	559.75	46.5	23.31	73.32
V/V1	6.71	4750.02	524.21	46.4	22.07	69.28
W/W1	6.54	4815.59	515.57	46.2	21.41	66.92
X/X1	6.36	4708.29	635.71	46.8	27.00	85.49
Y/Y1	6.18	4926.82	641.80	46.2	26.05	81.43

2.4 晶体的BET测试

晶体的氮气吸脱附曲线如图7所示。从图7可知,在低压段吸附量平缓增加,此时N₂分子以单层到多层吸附在介孔的内表面,在 p/p_0 为0.6~0.8左右吸附量有一突增,该位置反应了样品孔径的大小,明显具有介孔的特征。另外,测定其比表面积为84 m²/g,孔容为0.201 298 cm³/g,平均孔径为9.573 4,适合作为铜催化剂的前驱体。

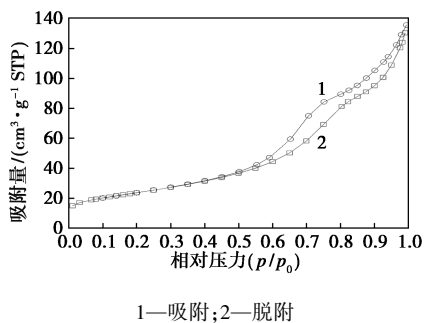


图7 晶体的氮气吸脱附曲线

3 结论

通过对沉淀剂的不同质量浓度下制备的晶体进行TPR还原、电镜扫描、XRD等测试表征,结果如下:

(1)沉淀剂的质量浓度、真空度和铜离子质量分数对合成绿铜锌矿晶体的物相影响较小;铜锌摩尔比对物相的组成影响较大,铜锌摩尔比为0:1下只有水锌矿相生成,铜锌摩尔比为1:0下只有孔雀石相生成,铜锌摩尔比1:2和1:4生成的绿铜锌矿物相最多,基本没有其他晶体生产。

(2)制备得到的晶体主要为棒状或块状的孔雀石和针状的绿铜锌矿;铜锌摩尔比是影响晶体合成的主要因素,在1:2、2:1、1:4摩尔比下,颗粒较为均

匀,粒径集中在11~44 μm之间。真空度对晶体形貌的影响不大,而对反应速率的影响较大,真空度越大,溶剂蒸发越快,生成沉淀的反应速率就越快。

(3)当真空度为0.004 MPa、CO₂流量为40 mL/min、合成温度为85℃、沉淀剂质量浓度为45 g/L时,得到晶体的铜分散度和铜表面积最大,其分散度为31.68%,铜表面积为99.68 m²/g。其SEM图也呈现出颗粒粒径较小、分散均匀形态;BET表征可知,所制备的晶体为介孔材料。

参考文献

- [1] Yan Wenrui, Zhang Jin, Wang Haining, *et al.* Advancement toward reforming methanol high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(6): 2980-2992.
- [2] 李忠, 刘岩, 范辉, 等. Zr对CuO/ZnO/Al₂O₃前驱体物相、催化剂结构及其合成甲醇性能的影响[J]. 无机化学学报, 2010, 26(7): 1245-1251.
- [3] San Xiaoguang, Zhao Guodong, Wang Guosheng, *et al.* Synthesis of Cu/ZnO flower-like hierarchical porous structures and investigation of their catalytic performance for dimethyl oxalate hydrogenation[J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2017, 19(2): 40-47.
- [4] Minyukova T P, Khassin A A, Khasin A V, *et al.* Formation of effective copper-based catalysts of methanol synthesis[J]. Kinetics and Catalysis, 2020, 61(6): 886-893.
- [5] Bhatta L, Gundanna S K, Mitra A, *et al.* Structural and morphological aspects of transformation of aurichalcite precursor into zinc copper mixed metal oxide: An experimental investigation[J]. Materialia, 2021, 18(101173): 1-5.
- [6] B Jagannadha Reddy, Ray Leslie Frost, Ashley Locke. Synthesis and spectroscopic characterisation of aurichalcite (Zn, Cu²⁺)₅(CO₃)₂(OH)₆; implications for Cu-ZnO catalyst precursors[J]. Transition Metal Chemistry, 2008, 33(3): 331-339.
- [7] 杨浩. 绿铜锌矿和锌孔雀石的合成与过程研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [8] Farahani B V, Rajabi F H, Bahmani M, *et al.* Influence of precipitation conditions on precursor particle size distribution and activity of Cu/ZnO methanol synthesis catalyst[J]. Applied Catalysis A General, 2014, 482: 237-244.
- [9] Behrens M, Schlögl R. How to prepare a good Cu/ZnO catalyst or the role of solid state chemistry for the synthesis of nanostructured catalysts[J]. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2013, 639(15): 2683-2695.
- [10] Klokishner S, Behrens M, Reu O, *et al.* Cation ordering in natural and synthetic (Cu_{1-x}Zn_x)₂CO₃(OH)₂ and (Cu_{1-x}Zn_x)₅(CO₃)₂(OH)₆[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2011, 15(35): 9954-9968.
- [11] Yuan Z, Wang L, Wang J, *et al.* Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101(3/4): 431-440.
- [12] 李忠, 刘岩, 范辉, 等. Zr对CuO/ZnO/Al₂O₃前驱体物相、催化剂结构及其合成甲醇性能的影响[J]. 无机化学学报, 2010, 26(7): 1245-1251.
- [13] Consuelo Ivarez Galván, Schumann J, Behrens M, *et al.* Reverse Water-Gas Shift Reaction at the Cu/ZnO interface: Influence of the Cu/Zn ratio on structure-activity correlations[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 195: 104-111.
- [14] 房德仁, 刘中民, 徐秀峰, 等. 老化时间对Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, (1): 96-99. ■