

纳米复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的制备和表征

林德娟^{a,b} 沈水发^a 潘海波^a 陈耐生^{*a} 黄金陵^a

(^a 福州大学功能材料研究所, 福州 350002)

(^b 福建漳州师范学院化学系, 漳州 363000)

采用纳米化学制备技术合成了新型的纳米复合固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 。用 XRD、TEM、XPS、红外光谱和比表面测定等技术研究了该催化剂的结构形态, 结果表明: 所研制的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 催化剂为晶态纳米粒子 (< 50nm), 比表面积很大 ($157\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), SO_4^{2-} 与氧化物的金属离子呈无机双齿螯合状配位化合物的结合形式。以乙酸乙酯合成为模型反应考察了该催化剂的催化活性, 比较了酸性和酸强度, 推断出该催化剂的酸强度 $H_0 < -14.5$ 。

关键词: $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合固体超强酸 结构形态 催化活性
乙酸乙酯
分类号: O641.81

0 前言

固体超强酸催化剂作为一类新的催化剂材料已成为人们研究的热点^[1], 其中: $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_n\text{O}_m$ 型的超强酸催化剂由于制备方法简单、热稳定性好、具有很高的酸催化活性, 且易与产物分离、不腐蚀设备及不污染环境等优点, 在异构化、烷基化、酯化等有机合成工业中引起很大的兴趣^[2-5], 是很有应用前景的绿色工业催化剂。在此类催化剂中, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 被认为是最强的固体超强酸^[6], $H_0 \geq -16.04$, 比 100% 的 H_2SO_4 强 1 万倍, 相比之下, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的超强酸度显得较低, $H_0 = -13.0$ 。为了提高 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的超强酸度, 通常的方法有: 引进其它金属氧化物制成多组分复合型固体超强酸^[7,8]。这种方法主要的特点是调节表面酸中心强度和密度从而显示出更强的酸性。把纳米制备技术用于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_n\text{O}_m$ 型固体超强酸的制备将可以大大提高超强酸的表面, 但目前有关这方面的报道很少^[5], 纳米复合金属氧化物用作固体超强酸未见文献报道。为此, 本文采用了合成纳米材料的方法, 在合成了纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的基础上, 引入了第三组分 Co^{2+} , 制备了纳米复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, 用 XRD 法、TEM 法、XPS 法和比表面测定分析了催化剂的物相组成、粒子尺寸; 用红外光谱、乙酸乙酯合成模型反应表征了催化剂的超强酸性; 并与 CoFe_2O_4 、 Fe_2O_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂进行比较, 得出了有意义的研究结果。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

收稿日期: 2000-02-22。收修改稿日期: 2000-06-23。

福建省科委资助课题(No. 98-H-13)。

* 通讯联系人。

第一作者: 林德娟, 女, 41 岁, 副教授, 在职博士; 研究方向: 材料物理化学。

将一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制成 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (摩尔比按: $\text{Fe}:\text{Co}=2:1$) 和一定量的有机醇分散剂, 用 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ 调制 $\text{pH}=9$ 。沉淀后经陈化, 抽滤和洗涤至中性, 将沉淀物在 120°C 烘干, 得纳米铁酸钴前驱体 $\text{CoFeO}(\text{OH})_2$ (混合氢氧化物), 把前驱体研细分成两部分, 一部分加入 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (按 $14\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 前驱体) 浸泡 12 小时, 红外灯下烘干后研细, 与另一部分一起 (分装) 放入马弗炉于 400°C 下焙烧 3 小时, 得所需的纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和纳米固体粉末 CoFe_2O_4 样品。纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和纳米固体粉末 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备除了不加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液外, 其余步骤均与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和 CoFe_2O_4 的制备方法相同。所用的试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 表征

用 D/max-III C 型 X 射线粉末衍射仪 (日本理学电机公司), 在室温下录取样品的 XRD 谱, (Co 靶, $\lambda_{\text{Cu}}=0.178\text{nm}$) 以确定物相。用 TEM-2000EX 型透射电子显微镜 (日本电子公司) 观测样品的形貌, 大小并拍摄相片和计算粒径。用 ST-03 型比表面测定仪 (北京分析仪器厂) 测定样品的比表面, 测定方法: 双气路法 (H_2 为载气, N_2 为吸附质)、液氮温度。用 SPECTRUM-2000FT-IR 红外分析仪 (德国 Perkin-Elmer 公司) 测定 IR 谱, KBr 压片。XPS 谱由 VG ESCA-LABMK-II 型光电能谱作记录, 以污染碳 $\text{C}(1s)$ 电子结合能 284.7eV 作为内标。

1.3 乙酸乙酯合成模型反应

实验方法一^[9]: 在三颈瓶中, 加入冰醋酸和乙醇 (1/3) 及一定量的催化剂, 磁子, 水浴装置上加热回流反应, 从出现第一滴回流液起, 半小时后, 改为蒸馏装置, 在水浴上加热收集至 78°C 馏分, 用气相色谱法测其馏分中各成分的质量百分含量, 设酯的含量为 A , 则酯的质量为 $M \cdot A$, 酯的理论质量为 m , 则酯产率 $= (M \cdot A / m) 100\%$ 。

实验方法二^[10]: 在三颈瓶中, 加入冰醋酸和乙醇 (1/3) 及一定量的催化剂, 磁子。在水浴装置上加热回流反应, 从出现第一滴回流液起计时, 每隔 1h 取 0.5mL 反应液, 用 NaOH 滴定, 以酚酞为指示剂由计算式: $G = (1 - V/V_0) \times 100\%$ 计算反应过程中乙酸的转化率。

催化剂用量为每 100mL 乙酸用 4.2g 。催化反应产物采用 GC-9A 气相色谱仪 (日本岛津制造), 担体白色硅藻土 -102, 固定液 GDX-104 ($0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 热导池温度 120°C , 桥电流 150mA , 载气 (H_2) 流速 $60\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 $0.2\mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构研究

2.1.1 XRD 分析结果

由 400°C 下焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和 CoFe_2O_4 的 XRD 谱图 (见图 1) 可看出, 未加入 SO_4^{2-} 的样品均有很好的晶相, 符合 CoFe_2O_4 反尖晶石结构 (JCPPS; $22 \sim 1086$) 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 刚玉结构 (JCPPS; $33 \sim 664$)。经 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液处理后, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 分别与对应的 CoFe_2O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不同, 除了显示出焙烧后残余 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 成份的衍射谱峰 (JCPPS; $40 \sim 660$) 外, 衍射峰强度均有减弱, 显示 CoFe_2O_4 衍射峰的位置出现宽化现象, 显示 $\alpha\text{-}$

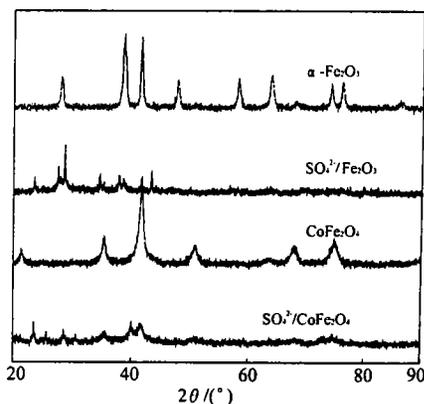


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of catalyst

Fe_2O_3 衍射峰的位置不明显。表明两种样品为不完整晶态超微粒子。说明了 SO_4^{2-} 的存在均可阻止晶相成长, 使粒度更加细化, 从而使比表面积大幅度的增加(见表1)。这与文献^[5]的报道相一致。

表1 催化剂的比表面积和颗粒粒径

Table 1 Specific Surface Area and Particle Sizes of Catalyst

catalyst	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	CoFe_2O_4	$\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$
$\sigma/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	43	124	48.5	157
D_{TEM}/nm	< 50	< 20	≤ 50	≤ 35

2.1.2 TEM 和比表面分析结果

图2是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 CoFe_2O_4 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 在 400°C 焙烧的 TEM 照片, 从电镜观测到样品的颗粒很小, 粒径小于 50nm 。均属于纳米材料范畴。加入 SO_4^{2-} 引起颗粒细化从这一实验得到了进一步的证实。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的颗粒比起 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 虽然较大, 但二次颗粒团聚性较小, 分散性比较好, 因此表现在比表面积测定数据上 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (见表1), 高的比表面积有利于催化剂催化活性的提高, 这与2.3节中催化活性的测定结果一致。

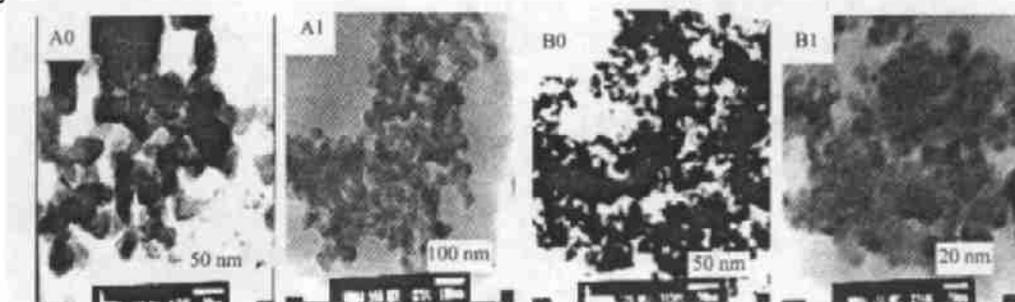


图2 催化剂的 TEM 图谱

Fig. 2 TEM spectra of catalyst A0: CoFe_2O_4 , B0: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, A1: $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, B1: $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

2.1.3 FT-IR 分析结果

根据文献^[12]水合 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 有4个红外特征吸收峰, 即 $1240, 1140, 1020$ 和 924cm^{-1} , 而纳米固体样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的红外光谱正好存在这4个峰, 即 $1236, 1109, 1056, 987\text{cm}^{-1}$, 显然呈超强酸性, 见图3的A1和B1。 SO_4^{2-} 和复合氧化物的表面结合形式根据 $\text{S}=\text{O}$ 的振动频率与结构式的报道^[13](如图4), 可知催化剂样品符合这一组红外吸收频率, 故此推论 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表面与 SO_4^{2-} 的结合构型是无机双齿螯合状配位型。由于双配位中的 $\text{S}=\text{O}$ 有很强的吸电子诱导效应, 强烈地增强了金属离子的 Lewis 酸性, 从而表现出超强酸的性质。

2.1.4 XPS 分析

XPS 研究结果见表2, 从表2中得出了三个推论:

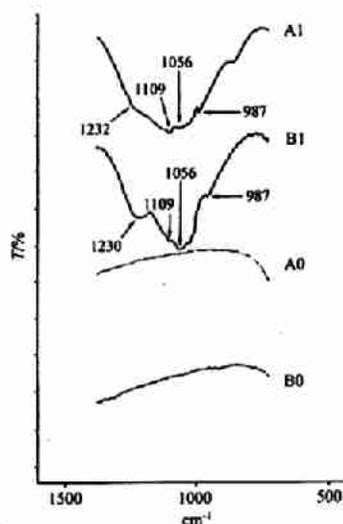


图3 催化剂的 IR 谱

Fig. 3 IR spectra of catalyst

A1, B1, A0, B0 see Fig. 2

表 2 电子结合能
Table 2 Binding Energy eV

catalysts	Fe2p _{3/2}	O1s	S2p
α-Fe ₂ O ₃	710.53	529.77	
SO ₄ ²⁻ /Fe ₂ O ₃	712.40	532.09	168.98
CoFe ₂ O ₄	711.00	532.17	
SO ₄ ²⁻ /CoFe ₂ O ₄	712.53	532.03	169.61

(1) SO₄²⁻/CoFe₂O₄ 和 SO₄²⁻/Fe₂O₃ 化合物表面硫元素的 S2p 电子结合能分别是 169.61eV 和 168.98eV, 对照标准硫元素为 S⁶⁺ 态时在 2p 处的电子结合能 (168eV) (HPS-16S), 说明表面上的硫为高价氧化态 (S⁶⁺)。符合文献^[13]报道, 即氧化物表面上硫为高价氧化态 (S⁶⁺) 是形成超强酸中心的必要条件, 本结果进一步说明了催化剂表面与 SO₄²⁻ 形成了具有无机双齿螯合状配位结合构型。

(2) CoFe₂O₄ 和 α-Fe₂O₃ 表面的 Fe2p_{3/2} 电子结合能分别为 711.00eV 和 710.53eV, 其结合能显示出该化合物表面铁元素的价态为 Fe³⁺。负载 SO₄²⁻ 后, Fe2p_{3/2} 电子结合能分别提高了 1.53eV 和 1.87eV, 分别达到 712.53eV 和 712.40eV, 说明 Fe³⁺ 的正电性被提高。同时, 把 SO₄²⁻/CoFe₂O₄ 和 SO₄²⁻/Fe₂O₃ 的 Fe2p_{3/2} 电子结合能与 XPS 标准手册中六配位 K₃FeF₆ (HPS-26Fe-CSC) 的 Fe2p_{3/2} 结合能一样, 说明表面 Fe 是处于高配位的状态。这可能正是该催化剂表现出较强催化能力的主要原因。

(3) SO₄²⁻/CoFe₂O₄ 表面的 Fe、O、S 元素的电子结合能均高于 SO₄²⁻/Fe₂O₃ 表面相应的元素的结合能, 说明 Co²⁺ 的复合加入有利于 Fe³⁺ 的正电性的提高, 表面上各元素能态的协同作用结果, 导致 SO₄²⁻/CoFe₂O₄ 的催化活性高于 SO₄²⁻/Fe₂O₃。这与 2.3 节的催化活性结果相一致。

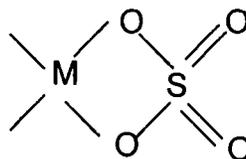
2.2 气相色谱分析结果

以乙酸乙酯合成为模型反应 (实验方法一) 所得的产物经气相色谱分析, 无副产物生成, 只有乙醇、乙酸、乙酸乙酯和水的色谱特征曲线, 说明 SO₄²⁻/CoFe₂O₄ 和 SO₄²⁻/Fe₂O₃ 对乙酸乙酯的选择性为 100%, 因此可用乙酸的转化率来表征乙酸乙酯的酯化率^[10]。

2.3 催化活性与性能分析

2.3.1 用酯化合成实验方法二对催化剂进行活性评价

从图 5 可见用 SO₄²⁻/CoFe₂O₄ 催化的酯产率最高达 83.35%, SO₄²⁻/Fe₂O₃ 次之, 但也高达 72.00%。空白曲线 (0) 说明: 乙酸和乙醇的酯化反应存在自催



1230 ~ 1240cm⁻¹ (ν₃)
1090 ~ 1125cm⁻¹ (ν₃)
995 ~ 1035cm⁻¹ (ν₃)
940 ~ 960cm⁻¹ (ν₁)

图 4 螯合状双配位
Fig. 4 Chelating bidentate complex^[10]

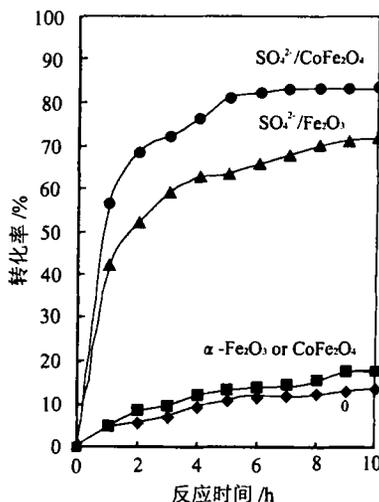


图 5 催化剂的反应活性比较
Fig. 5 Compared activities of catalysts

化现象,其转化率为 13%。而 CoFe_2O_4 和 Fe_2O_3 与空白曲线几乎重合,说明其对乙酸乙酯无催化作用。这两种催化现象进一步说明:(1) SO_4^{2-} 的引入改变了复合氧化物 CoFe_2O_4 和氧化物 Fe_2O_3 的结构,使得金属离子显示出更强的 Lewis 酸性,起着与浓 H_2SO_4 催化剂一样的作用效果;(2)当加入第三组分 Co^{2+} 离子后,增强了金属离子吸电子的能力,即提高了 Lewis 酸性。因而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的催化性大于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

2.3.2 催化剂活性评价结果

以乙酸乙酯为模型反应,各种催化剂的酯产率列于表 3。结果表明: $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的酯产率比 H_2SO_4 高,说明它们的催化能力比浓 H_2SO_4 强。已知 100% 硫酸的强度用哈默特 (Hammett) 酸函数 H_0 表示为: $H_0 = -11.93^{[12]}$, 所以它们的表面酸强度应为 $H_0 < -11.93$, 是一类新型的固体超强酸。

表 3 几种催化剂的酯产率

Table 3 Conversion of Esterification on the Catalysts (acetic acid/ethanol = 1/3)

catalyst	conc. H_2SO_4	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$
conversion/%	55.12	59.07	71.96

参照文献^[8]的 $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2)$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 最高酯化率为 80%, 酸强度均为 $H_0 = -14.5$, 本文用与文献^[8]相同的方法进行评价, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的酯产率为 83.35%, 说明相应的酸强度理应更强, 即 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 $H_0 \leq -14.5$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 酯化率较小为 71.68%, 说明相应的酸度则在 100% 硫酸和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 之间, 即: $-11.93 < H_0 < -14.5$ 。

2.3.3 催化剂的使用寿命

用实验方法一进行催化剂的重复使用性能考察, 催化剂的第二次使用是将使用一次后的试样蒸干, 再加入反应体系, 而后反复之。表 4 是不同使用次数的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 催化剂的酯化反应结果。从反应的酯化率看, 随着反应次数的增加, 活性缓慢下降, 但使用第 5 次的催化活性仍比浓 H_2SO_4 的催化性好。

表 4 催化剂反复使用对酯化率的影响

Table 4 Effect of Repeatedly Used Catalysts

time	1	2	3	4	5
conversion/%	84.21	81.31	81.29	78.96	74.45

3 结 论

(1) 合成了新型的纳米复合氧化物固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, 并用 XRD、TEM、IR、XPS 和比表面积测定进行了表征。

(2) 通过对 IR 和 XPS 测定结果的分析, 探讨了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 具有高催化活性的原因。

(3) 以乙酸乙酯的合成作为模型反应, 比较了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的催化性能, 得出酯产率高达 83.35%, 酸强度为 $H_0 \leq -14.5$ 。催化剂可反复使用 5 次。

参 考 文 献

- [1] SUN Lu-Hou(孙履厚) *Fine Chemical New Material and Technology*(精细化工新材料与技术), Beijing: China Petrochemistry Press, 1998, p259.

- [2] Kaya A., Yamaguchi T., Tanabe K. *J. Catal.*, **1983**, **83**, 99.
- [3] Takahashi N., Arakawa H., Kano et al *Chem. Lett.*, **1990**, 205.
- [4] GAO Zi(高 滋), CHEN Jian-Ming(陈建民) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (J. Chem. of Chinese Univ.)*, **1992**, **13**(12), 1498.
- [5] ZENG Jian-Qing(曾健青), ZHONG Ping(钟 炳), LUO Qing-Yun(罗庆云) et al *Fenzi Cuihua (Chinese J. Molecular Catalysis)*, **1993**, **7**(6), 453.
- [6] Airo M., Arata K. *Chem. Lett.*, **1979**, 1259.
- [7] WANG Xin-Ping(王新平) *Shiyou Huagong (China Petrochemistry)*, **1993**, **22**(3), 145.
- [8] YIN Xi-Lin(尹喜林), HAN Huan-Mei(韩焕梅), GUO Lin-Gji(郭灵姬) et al *Shiyou Huagong (China Petrochemistry)*, **1994**, **23**(1), 22.
- [9] WANG Qing-Lian(王清廉) et al *Organic chemistry experiment, Vol. 3 (有机化学实验)*, Beijing: Education Press, **1996**.
- [10] WANG Yang(王 艳), KE Jia-Jun(柯家骏) *Shiyou Huagong (China Petrochemistry)*, **1995**, **24**(5), 324.
- [11] Hino M. et al *Appl. Catal.*, **1990**, **59**, 197.
- [12] TIANBUHAOSAN(田部浩三), XIAOYEJIAFU(小野嘉夫) et al, Translated by ZHENG Lu-Bin(郑禄彬) *New Solid Acids and Bases (新固体酸和碱及其催化作用)*, Beijing: Chem. Industry Press, **1992**, p10, p222.
- [13] Yamaguchi T., Jin T., Tanabe K. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**, 3148; Yamaguchi T. *Appl catal*, **1990**, **61**(1), 4.

Preparation and Characterization of Nano Solid Superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

LIN De-Juan^{a,b} SHE Shui-Fa^a PAN Hai-Bo^a CHEN Nai-Sheng^a HUANG Jin-Ling^a

(^a Institute of Research on the Functional Materials, Fuzhou Universty, Fuzhou 350002)

(^b Department of Chemistry, Fujiang Zhangzhou Teachers College, Zhangzhou 363000)

The new nanosolid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ is prepared by using nanometer chemical technology. The structure of catalysis has been studied by XRD, TEM, IR, XPS and BET methods. The results show that $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ is superfine solid (< 50nm) belong to nanocrystal and has high specific surface area ($157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). SO_4^{2-} is combined with metal ions of catalysis in a bidentate state. The catalytic activity and strength of acid ($H_0 < -14.5$) is measured by the model reaction of the synthesis of ethyl acetate.

Keywords: $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanosolid superacid structural characterization
catalytic activity ethyl acetate