

磁性固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 的制备与性能研究

王 君¹ 范美青² 杨飘萍¹ 景晓燕¹ 张密林^{*,1}

(¹ 哈尔滨工程大学材料科学与化工学院, 哈尔滨 150001)

(² 吉林工业职业技术学院化工系, 吉林 132001)

摘要: 利用化学共沉淀法将磁性基质与固体酸组装制备磁性纳米固体超强酸催化剂, 利用 XRD、Raman、TG-DSC、Mössbauer、TEM、HRTEM 等手段对样品性质进行表征。结果表明: 磁性基质的引入赋予固体超强酸以超顺磁性; Fe_3O_4 、 Al_2O_3 粒子弥散在 ZrO_2 基质中, 烧结过程中阻碍了扩散传质的进行以及晶界移动, 抑制了 ZrO_2 晶体生长, 稳定了四方晶相(T- ZrO_2); 样品粒径分布集中, 平均约为 32 nm; HRTEM 显示 T- ZrO_2 晶体生长取向于(101)方向, 晶面间距 $d(101)=0.29$ nm; Hammett 指示剂法测得经 600 °C 焙烧后产物的酸强度 $H_0<-13.8$, 酸强度大于浓硫酸($H_0=-11.93$)。以柠檬酸三丁酯的合成作为磁性固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的探针反应, 结果表明外磁场的引入提高了柠檬酸的转化率。

关键词: 化学共沉淀法; 固体酸; 超顺磁性; 酯化反应

中图分类号: O643.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1137-06

Preparation and Properties of Magnetic Solid Superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$

WANG Jun¹ FAN Mei-Qing² YANG Piao-Ping¹ JING Xiao-Yan¹ ZHANG Mi-Lin^{*,1}

(¹College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

(²College of Chemical Engineering Jilin Technology Institute of Industry, Jilin 132001)

Abstract: Magnetic $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ solid superacids were prepared by introduction of Al_2O_3 and magnetic substrates via the chemical co-precipitation method. The physicochemical properties of the materials were characterized by XRD, Raman, TG-DSC, Mössbauer, TEM, and HRTEM. The results indicate that the introduction of magnetic substrates endows the material with the superparamagnetism property. Additionally, the introduced Al_2O_3 and Fe_3O_4 are finely dispersed throughout the matrix of the ZrO_2 , which plays an important role in hampering the development of diffusion mass transfer and movement of the grain boundaries. Furthermore, the introduction of Al_2O_3 and Fe_3O_4 also delays the phase transition from tetragonal zirconia to monoclinic zirconia, which improves the sintering temperature. The TEM image indicates that the samples show well-defined crystallographic faces with average size of 32 nm. The HRTEM shows that the interplanar spacing is $d_{(101)}=0.29$ nm. The sample calcined at 600 °C is estimated to have $H_0<-13.8$, which is stronger than that of H_2SO_4 ($H_0=-11.93$). Furthermore, the introduction of magnetic field improves the conversion of citric acid in the synthesis of tributyl citrate over magnetic $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ solid superacids.

Key words: chemical co-precipitation; solid acid; superparamagnetism; esterification reaction

收稿日期: 2006-09-11。收修改稿日期: 2007-04-24。

国家自然科学基金(No.20076003)、黑龙江省科技攻关资助项目(No.G202A423)、哈尔滨市科学研究基金(No.2004AFQXJ038)和哈尔滨工程大学基础研究基金(No. HEUF04072)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhqw1888@sohu.com

第一作者: 王 君, 男, 34 岁, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 无机功能材料。

目前,工业上烷烃异构化、烷基化、酯化等反应主要采用液体酸(如 H_2SO_4 、 HF 等)作为催化剂,这类液体酸催化剂存在着生产工艺复杂、腐蚀设备、污染环境、选择性低等缺点。金属氧化物固体超强酸因具有较高的酸强度、催化活性和选择性而备受人们青睐^[1-3]。在金属氧化物中, ZrO_2 是具有代表性的一类固体酸^[4,5]。但单组分 ZrO_2 难以获得纯的四方晶相 T-ZrO_2 ,因其热稳定性差、比表面积小,大大降低其作为固体酸的酸强度。近年来,人们借助于迅速发展的纳米技术,以 ZrO_2 为固体酸催化剂的主活性组分和载体,通过掺杂其它氧化物(如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SnO 、 Y_2O_3 、 WO_3 等)制备多元复合氧化物纳米固体酸,借助纳米粒子大的比表面积和高的比表面自由能,来改进单组分 ZrO_2 作为固体酸热稳定性差、比表面积小的缺陷^[6-11]。在高温焙烧过程中,多组分复相金属氧化物催化剂的各组分发生了氧化物在物相之间的迁移,导致多组分复合氧化物各个物种之间的协同作用,高温焙烧过程中延迟主活性组分 ZrO_2 的晶化温度,有效抑制 T-ZrO_2 向单斜晶相 M-ZrO_2 的转变,增强了催化剂的稳定性,形成比单组分体系多得多的活性中心^[12]。但纳米粒子存在分离和回收困难,在液相催化体系中易团聚等弊端。本工作针对纳米固体酸存在的缺陷,采用化学共沉淀法将磁性基质与固体酸组装制备了既具有超顺磁性又能够在较宽温度范围内稳定存在 T-ZrO_2 的磁性固体超强酸。利用超顺磁性固体酸在磁场存在时显示出磁性,撤掉磁场磁性消失这一特点,在产物的分离、洗涤和回收过程中,引入了磁分离技术,与离心、抽滤等传统分离方法相比具有省时、简捷、耗能低等优点。在催化反应过程中,通过在体系外设计旋转磁场,带动磁性纳米催化剂在磁场作用下旋转,可以避免具有高表面自由能的纳米粒子间的团聚。同时,催化剂的旋转可以起到搅拌作用,增大催化剂与反应物的接触面积。此外,微单元的搅动有利于多相体系的均相化。

1 实验部分

1.1 仪器

拉曼光谱在 Renishaw 1000 Micro-Raman 拉曼光谱仪上进行测试,物镜 50X,激光器为激发波长 514.5 nm 的氩离子激光器,扫描次数 5 次,测定功率为 20 mW;采用日本 Rigaku D/maxIIIb 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 石墨单色器滤波, $\lambda=0.15406$ nm)对产物的晶相结构进行表征,电压 40 kV,电流 150 mA,扫描速度

$5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,步进角度 0.02° , 2θ 为 $20^\circ\sim 80^\circ$;在德国耐驰仪器公司的 STA 409 PC 型 TG-DSC 上测定产物的晶型转变温度,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物,测试温度范围为 $40\sim 900^\circ\text{C}$,加热速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氩气流速为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;利用英国牛津公司 MS-500 型穆斯堡尔谱仪测定样品的磁性,以 $^{57}\text{Co}/\text{Pb}$ 源为放射源,以 $\alpha\text{-Fe}$ 为定标物,实验在相对湿度 85%、温度 300 K、额定电压为 220 V 的条件下进行;采用 FEI Tecnai G2 S-Twin 透射电镜对样品的形貌和晶格条纹相进行表征,加速电压为 200 kV,使用双倾台调整样品取向,制样时,先将样品研细,分散在无水乙醇溶液中,然后超声处理;再将所得悬浊液滴到铜网上,干燥后放到样品台上抽真空、观察;气相色谱采用日本岛津公司的 GC-2010,检测器为 FID,非极性毛细管色谱柱: $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$,检测器温度 280°C ;柱箱温度采用程序升温, 150°C 保持 2 min,再以 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 260°C 保留 10 min;进样方式采用分流进样,分流比 100:1,空气流量 $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, H_2 流量 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;载气为氮气(纯度 99.999%),流量 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样口温度为 270°C 。

1.2 磁性基质的制备

制备方法参考文献^[13]。分别称取 2.78 g FeSO_4 (0.01 mol)和 4 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.01 mol)加入到三颈瓶中,水浴中升温至 45°C ,然后滴加氨水调节 pH 值为 10~11,继续反应 0.5 h 后,用磁分离技术(磁场强度为 0.5 T)分离 Fe_3O_4 ,用蒸馏水反复洗涤至中性,以悬浮状态保存备用。

1.3 磁性固体酸的制备

在快速搅拌的三颈瓶中,向 50 g 的氯化锆($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)中分别加入 50 mL 的磁性基质,及与 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 物质的量的比为 1/50 的 $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O})$,然后滴加氨水至 pH 值大于 9,生成的产物用磁分离技术反复洗涤,调节至中性,直到溶液中没有 Cl^- (用 AgNO_3 检测),然后在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中浸泡 24 h,产物经烘干、焙烧,所得样品标记为 SZAF-M-V-T,式中 M 为 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量的比,V 为磁性基质的体积,T 为焙烧温度。

作为对比,另制备了纯的 ZrO_2 固体酸和无磁性的掺杂 Al_2O_3 的固体酸,制备方法同上,所得样品标记为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-T}$ (SZ-T)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SZA-M-T)。

1.4 磁性固体超强酸催化合成柠檬酸三丁酯

将 0.06 mol 柠檬酸、0.3 mol 正丁醇和 1.0 g 磁性催化剂加入到带回流冷凝管及分水器的三颈瓶中,外加磁场强度为 0.5~1 T 的自制旋转磁场(0~20 Hz 频率可调),从出现第一滴回流液起计时,反应时间为 4 h。用气相色谱分析分离出来的混合液,计算柠檬酸的转化率。

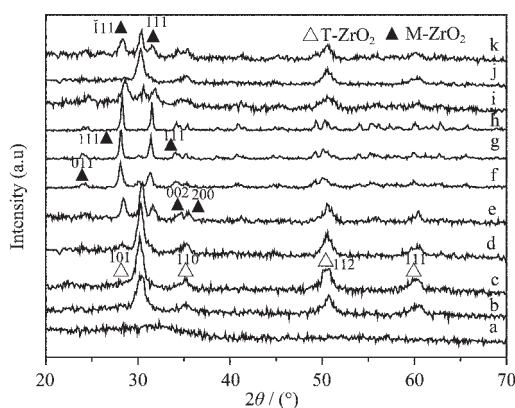
1.5 催化剂的分离和回收率

利用自制的磁分离装置分离催化剂与反应物,并用乙醇反复洗涤催化剂 5 次,将催化剂转移到烧杯中于 100 °C 烘箱中干燥 24 h 后取出称重,得到回收后催化剂的质量,计算催化剂的回收率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 SZAF-50-50 样品、SZ 样品和 SZA-50 样品焙烧产物的 XRD 图。由图可以看出 SZAF-50-50 经 300 °C 焙烧后的产物的衍射峰为一个弥散峰,说明样品呈无定形状态,450 °C 时转变为 ZrO_2 四方晶相 T- ZrO_2 (JCPDS No.791770),且随着温度的升高,特征衍射峰(101)的强度逐渐增强,晶化过程趋于完整,说明金属氧化物 Al_2O_3 及 Fe_3O_4 的引入,破坏了单斜晶相(M- ZrO_2)(JCPDS No.241165)结构的形成条件,从而有利于 T- ZrO_2 结构的稳定。焙烧温度在 600 °C 时形成的 T- ZrO_2 晶型最完整,无 M- ZrO_2 衍射峰。当温度达到 700 °C 时发生了由 T- ZrO_2 向 M- ZrO_2 的转变,而 SZ(样品 i)在焙烧温度达到 450 °C 时就已



a: SZAF-50-50-300; b: SZAF-50-50-450; c: SZAF-50-50-600; d: SZAF-50-50-700; e: SZAF-50-50-800; f: SZAF-50-50-900; g: SZAF-50-50-1000; h: SZAF-50-50-1200; i: SZ-450; j: SZA-50-450; k: SZA-50-600

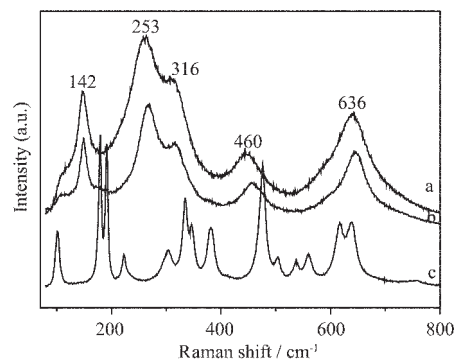
图 1 不同焙烧温度下产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the products calcined at different temperatures

经开始由 T- ZrO_2 向 M- ZrO_2 转化。SZA-50(样品 j)经 450 °C 焙烧后仍保持 T- ZrO_2 ,经 600 °C 焙烧(样品 k)后发生了由 T- ZrO_2 向 M- ZrO_2 转化。以上结果表明 Al_2O_3 的掺杂及磁性基质的引入延缓了 ZrO_2 由 T- ZrO_2 向 M- ZrO_2 转化的趋势。由相图^[14]可知, Al_2O_3 、 Fe_3O_4 与 ZrO_2 几乎不能共溶,且在 XRD 图中未见到 Al_2O_3 、 Fe_3O_4 的特征衍射峰,说明 Al_2O_3 、 Fe_3O_4 粒子弥散在 ZrO_2 基质中,高温烧结过程中起到钉扎^[15]的作用,阻碍了扩散传质的进行以及晶界的移动,从而抑制了 ZrO_2 晶体的生长,使得 ZrO_2 以亚稳状态(T- ZrO_2)存在。随着焙烧温度的继续升高,T- ZrO_2 的特征衍射峰强度逐渐减弱,而代表 M- ZrO_2 的特征衍射峰逐渐增强,是由于在高温焙烧条件下 Al_2O_3 、 Fe_3O_4 的抑制作用减弱,处于亚稳状态的 T- ZrO_2 从高能态转化为低能态的 M- ZrO_2 。

2.2 Raman 分析

图 2 为 SZAF-50-50 样品经不同温度焙烧后产物的拉曼光谱图,经 300 °C 和 700 °C 焙烧后,拉曼谱图记录到了 6 个拉曼活性振动模: $1\text{A}_g + 2\text{B}_g + 3\text{E}_g$, 频移分别为 142、253、316、460、607、636 cm^{-1} , 归属于 T- ZrO_2 的特征谱峰^[16,17],高温焙烧后的拉曼峰向高波数移动(红移),是因为高温下亚稳态的 T- ZrO_2 有向 M- ZrO_2 转化的趋势造成的。随着焙烧温度升高至 1000 °C,样品的拉曼谱图出现了 M- ZrO_2 的特征谱峰,频移分别为 176、183、220、305、333、380、475、510、536、558、613、635 cm^{-1} ,说明样品经 1000 °C 焙烧后完全转化为 M- ZrO_2 晶相;图中未见到 Al_2O_3 的特征峰(频移为 376、414、428、440、573、642、748 cm^{-1})说明 Al_2O_3 在样品中处于高度分散的状态,与 XRD 结论一致。



a: SZAF-50-50-300; b: SZAF-50-50-700; c: SZAF-50-50-1000

图 2 不同焙烧温度下产物的拉曼谱图

Fig.2 Raman spectra of the product calcined at different temperatures

2.3 TG-DSC 分析

由图 3a、b 可见, 在低温区都存在一个吸热峰, 对应一个较快的失重区, 是由于表面及骨架间物理吸附水蒸发所致, 此阶段的失重分别占样品总量的 13.59%、15.95%、19.03%。样品 a(纯的 ZrO_2) 于 420 $^{\circ}\text{C}$ 已经开始发生晶型转变; 而样品 b 在 440 $^{\circ}\text{C}$ 左右强的放热峰, 是非晶态的 ZrO_2 向 T- ZrO_2 转化所致。在 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右放热峰, 是磁性固体超强酸由 T- ZrO_2 向 M- ZrO_2 转化所致, 样品 c 与 b 相比, 其晶化温度及晶型转化温度都有不同程度的升高, 说明 ZrO_2 中 Al_2O_3 及 Fe_3O_4 的引入, 延缓了晶化及 T- ZrO_2 向 M- ZrO_2 转化的趋势。

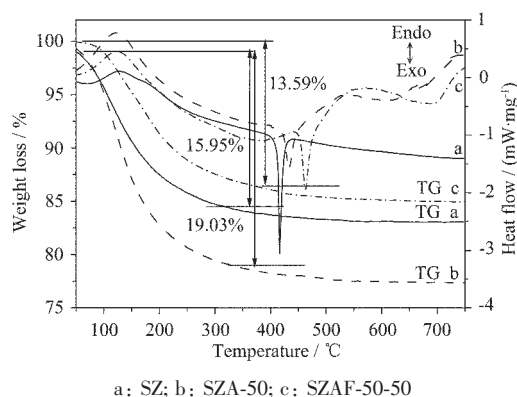


图 3 产物的 TG-DSC 图

Fig.3 TG-DSC of products

表 1 SZAF-50-50 经 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后产物的 Mössbauer 谱数据

Table 1 Mössbauer spectra data of SZAF-50-50 calcined at 600 $^{\circ}\text{C}$

	IS / ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	QS / ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Hin / kOe	HWHM / ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Area ratio / %
Doublet line	0.14±0.06	0.54±0.09		0.23±0.04	3.8
Sextet(1)	0.32±0	0.04±0.01	488.2±0.5	0.25±0	54.0
Sextet(2)	0.28±0.02	0.07±0.04	452.2±1	0.45±0.01	42.2

2.5 TEM 分析

如图 5、图 6 为 SZAF-50-50-600 的明场相及所对应的傅立叶变换图和高分辨晶格条纹相, 由图 5 可见该磁性固体超强酸粒径分布均匀, 由平均截距法测得粒径为 32 nm, ZrO_2 表面有大量的均匀细小的微孔和凹坑, 当磁性基质及 Al_2O_3 掺杂之后, 在活性中心点开始沉积并长大时, 由于凹坑和沟槽大小的限制, 在细小的凹坑内, 晶体的生长从空间上受到了限制^[20,21]。说明适量的 Al_2O_3 的加入一方面有抑制 ZrO_2 颗粒生长的作用, 同时 ZrO_2 也有抑制 Al_2O_3 颗粒生长的作用, 因而颗粒细小均匀。由图 6 可以看出, 晶粒生长取向于(101)晶面且晶面间距为 $d_{(101)}=0.29\text{ nm}$, 与傅立叶变换倒易空间及 XRD 结果相

2.4 Mössbauer 谱分析

图 4 为 SZAF-50-50 经 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后产物的 Mössbauer 谱, 谱图为四极分裂双峰和磁分裂六线峰的叠加, 图中 d 为拟合谱线, a、b、c 为亚谱线, 经计算机拟合得到的 Mössbauer 谱拟合结果如表 1 所示。且由表 1 可知该谱图有 2 组六线峰和 1 组双峰组成, 双线峰的存在是由于样品中 Fe_3O_4 超细粒子所产生的超顺磁性的结果。六线峰主要归因于小颗粒 Fe_3O_4 的表面组分及小颗粒的集体磁激发效果的共同作用^[18]。根据谱线 c 和谱线 d 两条亚谱所对应的面积值, 可知约有 54.0% 的 Fe 原子占据谱线 c, 约有 42.2 % 的 Fe 原子占据谱线 d^[19]。

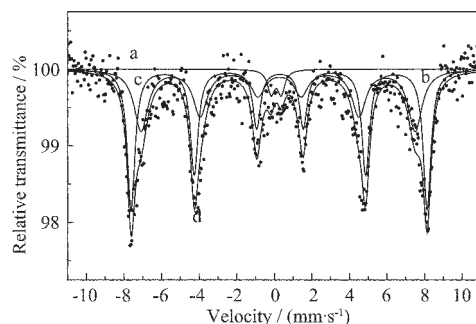


图 4 SZAF-50-50 经 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后产物的 Mössbauer 谱

Fig.4 Mössbauer spectra of SZAF-50-50 calcined at 600 $^{\circ}\text{C}$

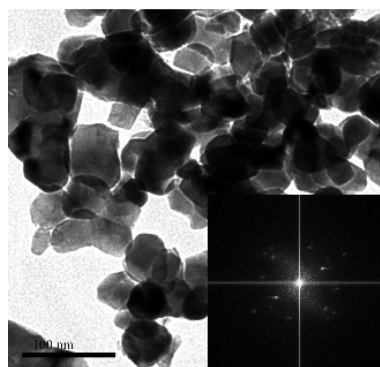


图 5 磁性固体超强酸 SZAF-50-50-600 的 TEM 照片及其傅立叶变换

Fig.5 TEM and Fourier diffractogram images of SZAF-50-50-600

吻合。

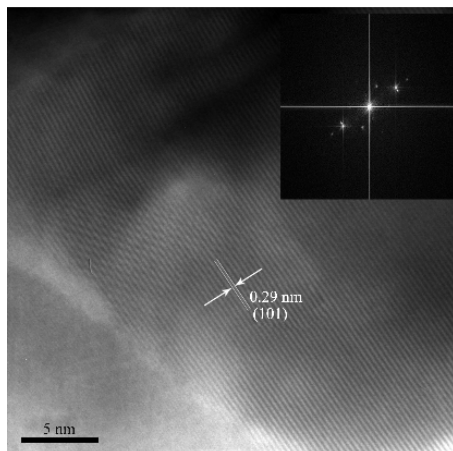


图 6 磁性固体超强酸 SZAF-50-50-600 的 HRTEM 及其傅立叶变换

Fig.6 HRTEM and Fourier diffractogram images of SZAF-50-50-600

2.6 酸性的测定

用 Hammett 指示剂法测定固体超强酸酸强度见表 2, 酸强度与焙烧温度有关, 焙烧温度高于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进入超强酸区域, 随着焙烧温度升高, ZrO_2 晶体不断生成和完善, 使酸强度有所增加, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时酸强度为 $H_0 < -13.8$, 酸性大于浓硫酸 ($H_0 = -11.93$), 说明该样品为超强酸^[22]。

表 2 为 SZAF-50-50 磁性固体酸的酸强度测定结果

Table 2 Acid strength of SZAF-50-50 magnetic solid acid

Temperature / $^{\circ}\text{C}$	$H_0 = -11.4$	$H_0 = -12.0$	$H_0 = -12.7$	$H_0 = -13.8$
300	—	—	—	—
450	+	±	—	—
500	+	+	±	—
600	+	+	+	+
700	+	+	+	±
800	+	+	±	—
900	+	±	—	—
1000	+	±	—	—
1200	+	±	—	—

+: Color changed; -: not changed; ±: color changed unclearly

2.7 磁性固体超强酸催化合成柠檬酸三丁酯

表 3 为 SZ-600、SZA-50-600 及 SZAF-50-50-600 固体酸催化剂连续使用 5 次, 催化合成柠檬酸三丁酯的平均转化率和回收率数据, 由表可以看出, 样品 SZ-600 用于催化合成柠檬酸三丁酯反应, 柠檬酸的转化率为 80.4%, 在 SZ 基础上引入 Al_2O_3 后制备的 SZA-50-600 样品, 对柠檬酸的转化率为 86.8%, 而既

引入 Fe_3O_4 又引入 Al_2O_3 的 SZAF-50-50-600 样品, 对柠檬酸的转化率最高, 可见 Fe_3O_4 及 Al_2O_3 的引入有助于固体酸催化活性的提高。从回收率数据来看, 磁性纳米催化剂的回收率可达到 97% 以上, 通过抽滤、离心等方式得到的无磁性催化剂的回收率要远远低于磁性固体酸催化剂。

表 3 固体酸催化剂催化合成柠檬酸三丁酯反应的转化率和回收率数据(平行实验次数 $n=5$)

Table 3 Conversion and recovery rate of butyl citrate synthesized over the solid acid catalyst ($n=5$)

Sample	Conversion / %	Recovery / % (for $n=5$)		
		Average	SD	RSD
SZ-600	80.4	88.2	1.5	0.7
SZA-50-600	86.8	88.5	2.1	0.9
SZAF-50-50-600	89.1	97.3	1.9	0.8

2.8 磁场对柠檬酸三丁酯酯化反应转化率的影响

表 4 为 SZAF-50-50-600 磁性固体酸在有无磁场下磁性固体酸催化剂催化合成柠檬酸三丁酯的转化率数据, 从表中可以看出, 外加旋转磁场后, 柠檬酸的转化率大于无磁场时的转化率。可见磁场在柠檬酸三丁酯的合成过程中起到了促进作用。这可能是因为磁性催化剂在外加磁场的作用下被磁化而拥有磁性, 在磁场力作用下分散到体系中, 从而在体系里形成了各种微小磁场源。随着外磁场的旋转及磁性微粒的运动, 大小磁场产生的洛伦兹力不断变换, 反应物分子不断受到扰动。使得磁性催化剂更容易进攻羰基形成碳正离子, 从而有利于正丁醇亲核试剂的进攻, 使得柠檬酸的转化率提高。

表 4 SZAF-50-50-600 磁性固体酸在有无磁场下催化合成柠檬酸三丁酯的转化率

Table 4 Conversion of butyl citrate synthesized by magnetic solid acid catalyst SZAF-50-50-600 with and without magnetic field

Reaction condition	Conversion / %	SD($n=5$) / %	RSD / %
With magnetic field	91.5	2.1	1.1
Without magnetic field	89.1	1.9	0.8

3 结 论

(1) Al_2O_3 、 Fe_3O_4 粒子弥散在 ZrO_2 基质中, 高温烧结过程中阻碍了扩散传质的进行以及晶界的移动, 抑制了 ZrO_2 晶体的生长, 延缓了 ZrO_2 由 T- ZrO_2 向 M- ZrO_2 转化的趋势。

(2) 磁性基质的引入赋予了固体酸以超顺磁性。

(3) 适量的 Al_2O_3 的加入一方面有抑制 ZrO_2 颗粒生长的作用, 同时 ZrO_2 也有抑制 Al_2O_3 颗粒生长的作用, 因而颗粒细小均匀。

(4) 样品 600 $^{\circ}\text{C}$ 处理时酸强度为 $H_0 < -13.8$, 酸强度大于浓硫酸($H_0 = -11.93$), 为超强酸。

(5) 磁性固体酸的回收率大于无磁固体酸催化剂的回收率, 外磁场的引入有利于柠檬酸转化率的提高。

参考文献:

- [1] Pradeep A, Chandra G. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**:371~374
- [2] Xu T, Barich D H, Torres P D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**(2):406~414
- [3] ZHU Jian-Fei(朱建飞), ZHU Yi-Qing(朱毅青). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(4):429~434
- [4] Matsubashi H, Miyazaki H, Kawamura Y, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:3038~3042
- [5] Katada N, Endo J, Notsu J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:10321~10328
- [6] Yadav G D, Murkute A D. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**:9557~9566
- [7] Lei T, Xu J S, Tang Y, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, **192**:181~188
- [8] Reddy B M, Sreekantha P M, Yamadab Y, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2005**, **227**:81~89
- [9] Rosenberg D J, Coloma F, Anderson J A. *J. Catal.*, **2002**, **210**:218~228
- [10] Xia Y, Hua W, Gao Z. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, **185**:293~300
- [11] Sarish S, Biju M, Devassy, et al. *J. Mole. Catal. A-Chem.*, **2005**, **240**:123~131
- [12] Zhao B Y, Wang X Y, Ma H R, et al. *J. Mole. Catal. A-Chem.*, **1996**, **108**:167~174
- [13] ZHANG Mi-Lin(张密林), WANG Jun(王 君), JING Xiao-Yan(景晓燕), et al. *Chinese patent* 00133474.3
- [14] Levin E M, McMurdie H F. *Am. Ceram. Soc.*, **1975**, **35**(8):89~101
- [15] YIN Yan-Sheng(尹衍生), Li Jia(李 嘉), *The Zirconia Ceramics and Its Composite Materials(氧化锆陶瓷及其复合材料)*, Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.71~79
- [16] Pieck C L, Banares M A, Vicente M A, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:1174~1180
- [17] Xie S B, Iglesia E, Alexis T B. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:2442~2447
- [18] JIANG Ji-Sen(姜继森), GAO Lian(高 濂), YANG Xie-Long(杨燮龙), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2000**, **16**(4):312~316
- [19] Liu D Y, Wang C, Zhang H F, et al. *Acta Metal Sin.*, **2005**, **41**(2):209~213
- [20] GAO Lian(高 濂), LE Xi-Hai(勒喜海), ZHENG Shan(郑 珊), *Nanocomposite Ceramics(纳米复相陶瓷)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**, **4**:128~132
- [21] CHANG Zheng(常 铮), DUAN Xue(段 雪), ZHANG Mi-Lin(张密林), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(3):366~372
- [22] Hua Y, Rong L, Shen L C, et al. *Mater. Lett.*, **2003**, **57**:2572~2579