

磁性碳基固体酸 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 制备及结构表征

喻红梅, 华平*, 李建华

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

Email: *yu.hm@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年6月30日; 录用日期: 2021年7月30日; 发布日期: 2021年8月6日

摘要

以氯化亚铁、三氯化铁和氨水为原料制备 Fe_3O_4 , 考察了分散剂种类、用量、分散方式, 超声功率、反应时间和反应温度等因素对 Fe_3O_4 分散性的影响。以自制 Fe_3O_4 、可溶性淀粉和对甲苯磺酸为原料, 采用一步法制得新型磁性碳基固体酸催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 。以辛基葡萄糖苷合成反应为探针, 考察 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{可溶性淀粉})$ 、 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{对甲苯磺酸})$ 、焙烧温度和焙烧时间对于催化剂活性的影响。并利用FT-IR、XRD、TG、SEM和VSM等表征手段对催化剂的结构进行分析。实验结果表明, 十二烷基硫酸钠作为表面活性剂, 用量为 $n(\text{氯化亚铁}):n(\text{十二烷基硫酸钠}) = 1:0.4$, 采用机械搅拌和超声波相结合的混合分散方式, 超声功率为50 W, 反应时间为1.5 h, 反应温度为70℃的条件下所制备的 Fe_3O_4 分散性最好, 其分散指数为0.209。在 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{可溶性淀粉}):m(\text{对甲苯磺酸}) = 1:6:2.5$ 、焙烧温度400℃、焙烧时间5 h的条件下得到的催化剂活性最佳, 催化剂酸含量为0.91 mmol/g, 在140℃下反应4 h葡萄糖的转化率可达到95.4%。结构分析表明, 催化剂为无定形颗粒物, 具备良好的热稳定性和磁学性能。

关键词

磁性催化剂, 固体酸催化剂, 辛基葡萄糖苷

Preparation and Structural Characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ Magnetic Carbon-Based Solid Acid

Hongmei Yu, Ping Hua*, Jianhua Li

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Email: *yu.hm@ntu.edu.cn

Received: Jun. 30th, 2021; accepted: Jul. 30th, 2021; published: Aug. 6th, 2021

*通讯作者。

Abstract

Fe_3O_4 was prepared from ferrous chloride, ferric chloride and ammonia. The effects of dispersant type, dosage, dispersion mode, ultrasonic power, reaction time and reaction temperature on the dispersion of Fe_3O_4 were investigated. A new magnetic carbon based solid acid catalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ was prepared by one-step method with self-made Fe_3O_4 , soluble starch and p-toluenesulfonic acid as raw materials. The synthesis of octyl glucoside was a probe reaction. The effects of m (Fe_3O_4): m (soluble starch), m (Fe_3O_4): m (p-toluenesulfonic acid), calcination temperature and calcination time on the activity of the catalyst were studied. The structure of the catalyst was analyzed by FT-IR, XRD, TG, SEM and VSM. The experimental results show that the dispersion of Fe_3O_4 is the best when sodium dodecyl sulfate is used as surfactant, the dosage is n (ferrous chloride):n (sodium dodecyl sulfate) = 1:0.4, the mixed dispersion mode of mechanical stirring and ultrasonic is adopted, the ultrasonic power is 50 W, the reaction time is 1.5 h, and the reaction temperature is 70°C, and the dispersion index is 0.209. Under the conditions of m (Fe_3O_4):m (soluble starch):m (p-toluenesulfonic acid) = 1:6:2.5, calcination temperature 400°C and calcination time 5 h, the activity of the catalyst is the best, the acid content of the catalyst is 0.91 mmol/g, and the conversion of glucose can reach 95.4% at 140°C for 4 h. The structure analysis shows that the catalyst is amorphous particles and has good thermal stability and magnetic properties.

Keywords

Magnetic Catalyst, Solid Acid Catalyst, Octyl Glucoside

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

烷基糖苷(以下简称 APG)作为新一代“绿色”表面活性剂,具有如表面活性高、配伍性能好、去污能力强、毒性低等许多优点,被广泛应用于各行各业,是关乎国民生计的一类重要精细化学品。生产企业出于成本、利润等多方面因素考虑,多采用无机酸[1]作为催化剂。尽管无机酸催化剂的催化能力强、成本低,但其对反应设备易造成腐蚀,而且对环境也会造成一定的影响,不符合我国的绿色可持续发展要求,于是固体酸催化剂在 APG 生产中的应用成为研究热点[2] [3] [4]。其中,碳基固体酸作为一种制备简单、催化活性高、廉价且环保的绿色催化剂越来越受到重视。这种催化剂可将稳定、可溶性好的对甲苯磺酸变成不溶性的固体酸,本课题组也制备了一系列用于合成磺基琥珀酸酯类表面活性剂的碳基固体酸催化剂[5] [6] [7]。由于 APG 粘度较大,与催化剂不易分离,所以普通的碳基固体酸催化剂回收困难,影响再生使用。而磁性碳基固体酸催化剂可利用磁分离技术[8]将催化剂和粘性较大的物质迅速分离,回收的催化剂进行简单处理即可重复使用。本文以 Fe_3O_4 为磁基体,淀粉和对甲苯磺酸为原料,采用一步法制备磁性碳基固体酸催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 。以直接糖苷化法催化合成辛基葡萄糖苷(以下简称 AOG)为探针,对催化剂的制备条件进行优化,为烷基糖苷的绿色化生产提供工艺简单、性优价廉的固体酸催化剂。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

四水合氯化亚铁、十二烷基硫酸钠、对甲苯磺酸: AR, 上海润捷化学试剂有限公司; 六水合三氯化铁、正辛醇: AR, 国药集团化学试剂有限公司; 氨水: AR, 上海凌峰化学试剂有限公司; 可溶性淀粉: AR, 西陇化工股份有限公司; 无水葡萄糖: AR, 上海麦克林生化有限公司。

D8-Advanced 型 X-射线衍射仪: 德国 Bruker 公司; AVATAR360 型红外光谱仪: 美国 Nicolet 公司; STA-449F3 型同步热分析仪: 德国 Netzsh 公司; S-4800 型场发射扫描电子显微镜: 日本日立公司; SQUID-MPMS3 型振动样品磁强计: 美国 Quantum Design 公司。

2.2. 催化剂的制备

2.2.1. Fe_3O_4 磁基体的制备

采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 [9]。先将 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按照摩尔比 1:2 的比例溶于超纯水中, 然后加入适量表面活性剂, 分别采用搅拌、超声波以及搅拌加超声波的混合分散方式, 同时利用恒压滴定漏斗将氨水缓慢滴加到 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的混合盐溶液中, 然后调节溶液 pH 至 11 左右, 恒温反应一段时间, 整个过程通入 N_2 保护。反应结束后, Fe_3O_4 磁性粒子可利用强力磁铁进行分离, 用乙醇和超纯水交替洗涤沉降物至滤液 pH 为中性且滤液为清液。80°C 下真空干燥得到 Fe_3O_4 磁基体。

2.2.2. 一步法 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的制备

按照一定质量比称取可溶性淀粉和对甲苯磺酸溶于超纯水中, 加入适量的 Fe_3O_4 磁基体, 在恒温振荡器中充分混合 30 min 后, 利用真空旋转蒸发仪除去水分, 然后把得到黏稠状液体转移至通入 N_2 保护的管式电阻炉中焙烧一定时间。将得到磁性碳基固体酸催化剂研磨过筛后置于干燥器中保存。

2.3. Fe_3O_4 分散性测试方法

采用 ZEN3600 型粒度分析仪测试 Fe_3O_4 磁性粒子的多分散指数(简称 PDI, 表示测试样品的粒径均一度, PDI 值越小则表明粒子大小分布越集中, 可反映出合成的 Fe_3O_4 的团聚情况)。样品制作: 先取 10 mg Fe_3O_4 粉末分散于 5 mL 去离子水中, 然后将其转移至特制样品池中, 并且在样品池中加入 1 cm^3 分散液, 利用超声波使粉末分散均匀, 最后将样品池置于分析仪中测试。

2.4. AOG 的合成

根据参考文献[10], 在配有搅拌、控温和分水装置的四口烧瓶中加入正辛醇和自制催化剂, 然后分批加入碾磨烘干的无水葡萄糖, 整个反应过程通入 N_2 保护。其中, 催化剂用量为 7 wt% 葡萄糖, $n(\text{正辛醇}):n(\text{葡萄糖}) = 9:1$, 反应温度为 140°C。每隔 1 h 测定反应体系的残糖量[11], 并计算葡萄糖的转化率, 转化率基本稳定时视为反应终点。

2.5. 催化剂酸含量测定

采用酸碱中和滴定法对催化剂的酸含量进行测定[12]。

3. 结果与讨论

3.1. Fe_3O_4 磁基体的制备工艺优化

3.1.1. 表面活性剂种类对分散性的影响

在 Fe_3O_4 磁性粒子的制备过程中, 可添加少量的表面活性剂对 Fe_3O_4 进行表面修饰, 减少 Fe_3O_4 分子

间团聚现象的发生,提高 Fe_3O_4 的分散性。在初定表面活性剂用量为摩尔比 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{表面活性剂}) = 1:0.5$, 分散方式为搅拌和超声波相结合的混合分散方式,超声功率为 50 W,反应时间为 0.5 h,反应温度为 60°C 的基础上,考察五种表面活性剂对于 Fe_3O_4 分散性的影响,所用表面活性剂分别为十二烷基硫酸钠(以下简称 SDS)、烷基糖苷(以下简称 APG)、溴化十六烷基三甲铵(以下简称 CTMAB)、脂肪醇聚氧乙烯醚(以下简称 AEO)、聚乙二醇(以下简称 PEG),结果见表 1。

Table 1. PDI values of different surfactants

表 1. 不同表面活性剂种类下的 PDI 值

Types of surfactants	SDS	APG	CTMAB	AEO	PEG	不添加
PDI values	0.276	0.382	0.496	0.551	0.587	0.634

由表 1 可知,不同的表面活性剂对于 Fe_3O_4 分散性的影响不同。若在合成过程中不添加任何表面活性剂,则 Fe_3O_4 磁性粒子的 PDI 值最大,团聚情况也最严重。添加表面活性剂有利于 Fe_3O_4 分散性提高,通过不同表面活性剂之间的对比发现,SDS 可显著提高 Fe_3O_4 磁性粒子的分散性,因此表面活性剂确定为 SDS。

3.1.2. 表面活性剂用量对分散性的影响

以 SDS 为表面活性剂,在初定分散方式为搅拌加超声波的混合分散方式,超声功率为 50 W,反应时间为 0.5 h,反应温度为 60°C 的基础上,考察不同 SDS 用量对于 Fe_3O_4 分散性的影响,结果见表 2。

Table 2. PDI values under different dosage of SDS

表 2. 不同 SDS 用量条件下的 PDI 值

$n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{SDS})$	1:0.2	1:0.3	1:0.4	1:0.5	1:0.6
PDI values	0.283	0.267	0.258	0.276	0.291

由表 2 可知,随着 SDS 的用量的增加, Fe_3O_4 磁性粒子的 PDI 值呈现先降低后升高的趋势。这表明在 Fe_3O_4 的制备过程中,适当增加 SDS 的用量可减小 Fe_3O_4 分子间的相互作用力,提高其分散性。但 SDS 用量继续增大后,PDI 值相应增大,这可能是表面活性剂的过量添加导致 Fe_3O_4 粒径增大,不利于缓解 Fe_3O_4 的团聚情况[13]。因此 SDS 最佳用量确定为 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{SDS}) = 1:0.4$ 。

3.1.3. 分散方式对分散性的影响

以上述确定的最优条件,在初定超声功率为 50 W,反应时间为 0.5 h,反应温度为 60°C 的基础上,考察搅拌、超声波以及搅拌和超声波相结合的三种混合分散方式对于 Fe_3O_4 分散性的影响,结果见表 3。

Table 3. PDI values under different dispersion modes

表 3. 不同分散方式条件下的 PDI 值

Dispersion mode	Ultrasonic	Ultrasonic+Stir	Stir
PDI values	0.374	0.258	0.601

由表 3 可知,不同的分散方式对 Fe_3O_4 分散性影响不同。采用超声和搅拌相结合的混合分散方式有利于提高 Fe_3O_4 磁性粒子的分散性。因此,分散方式确定为超声波加搅拌的混合分散方式。

3.1.4. 超声功率对分散性的影响

以上述确定的最优条件,在初定反应时间为 0.5 h,反应温度为 60°C 的基础上,考察超声功率对于 Fe_3O_4 分散性的影响,结果见表 4。

Table 4. PDI values under different ultrasonic power conditions**表 4.** 不同超声功率条件下的 PDI 值

Ultrasonic power/W	30	35	40	45	50
PDI values	0.332	0.314	0.286	0.272	0.258

由表 4 可知, 随着超声功率的增加, Fe_3O_4 的分散指数在不断降低。这可能是由于超声功率越大, 在相同反应时间内 Fe_3O_4 吸收的能量也就越多, 就能更快的达到最佳的分散状态[14]。因此, 在实验条件的限制下, 本次研究确定超声功率为 50 W。

3.1.5. 反应时间对分散性的影响

以上述确定的最优条件, 在初定反应温度为 60°C 的基础上, 考察反应时间对于 Fe_3O_4 分散性的影响, 结果见表 5。

Table 5. PDI values under different reaction time conditions**表 5.** 不同反应时间条件下的 PDI 值

Reaction time/h	0.5	1.0	2.0	2.5
PDI values	0.258	0.243	0.231	0.239

由表 5 可知, 适当延长反应时间可降低 Fe_3O_4 的 PDI 值, 提高分散性, 不过当反应时间过长后, 分散性降低。这是因为 Fe_3O_4 的制备主要涉及两个阶段, 一是达到一定程度过饱和度时的迅速成核, 二是晶核表面的缓慢生长[15], 反应时间越长则 Fe_3O_4 的粒径也越大, 分子间相互吸引力也随之增大, 团聚现象也越明显。因此, 反应时间确定为 1.5 h。

3.1.6. 反应温度对分散性的影响

在上述确定的最优表面活性剂及其用量、分散方式、超声功率和反应时间的基础上, 考察反应温度对于 Fe_3O_4 分散性的影响, 结果见表 6。

Table 6. PDI values at different reaction temperatures**表 6.** 不同反应温度条件下的 PDI 值

Reaction temperature/ $^\circ\text{C}$	50	60	70	80
PDI values	0.243	0.227	0.209	0.211

由表 6 可知, 适当反应温度可提高 Fe_3O_4 磁性粒子的分散性。这是因为温度的控制对于 Fe_3O_4 的粒径有很大的影响, 适当提高反应温度有利于降低 Fe_3O_4 的粒径, 并且获得的 Fe_3O_4 晶体结构良好[16]。因此, 反应温度确定为 70°C 。

3.1.7. 最优制备工艺下 Fe_3O_4 的粒径分布图

通过对 Fe_3O_4 制备工艺的探究, 确定其最优的制备条件为: 以十二烷基硫酸钠作为表面活性剂, 用量为 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{SDS}) = 1:0.4$, 分散方式为超声波加机械搅拌的混合分散方式, 超声功率为 5 档/50 W, 反应温度为 70°C , 反应时间为 1.5 h。对最优条件下制备的 Fe_3O_4 磁性粒子进行粒度分析, 测得 PDI 值为 0.209, 其粒径分布见图 1。

由图 1 可知, Fe_3O_4 的粒径分布图曲线较窄, 这表明 Fe_3O_4 磁性粒子大小比较均匀, 团聚情况不明显, 分散性较好。此外, 在合成过程中需通入 N_2 保护, 因为 Fe_3O_4 本身并不稳定, 通入 N_2 不仅可以防止 Fe_3O_4 转化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 而且还能在一定程度上减小 Fe_3O_4 的粒径[17]。

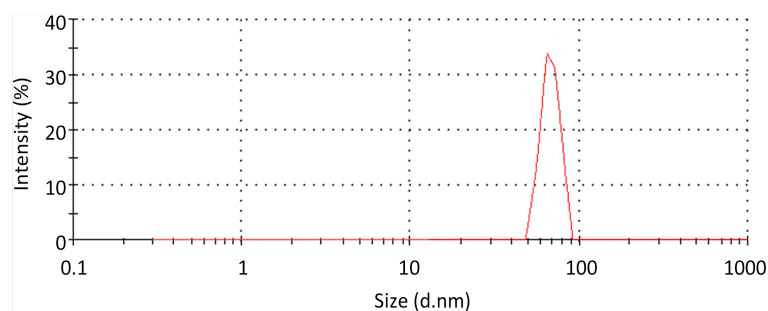


Figure 1. Particle size distribution of Fe_3O_4

图 1. Fe_3O_4 的粒径分布图

3.2. 一步法 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的制备优化

3.2.1. 淀粉用量的影响

在初定对甲苯磺酸用量为 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{对甲苯磺酸}) = 1:2$ ，焙烧温度为 300°C ，焙烧时间为 4 h 的基础上，考察淀粉用量对于葡萄糖转化率以及催化剂酸含量的影响，实验结果见图 2。

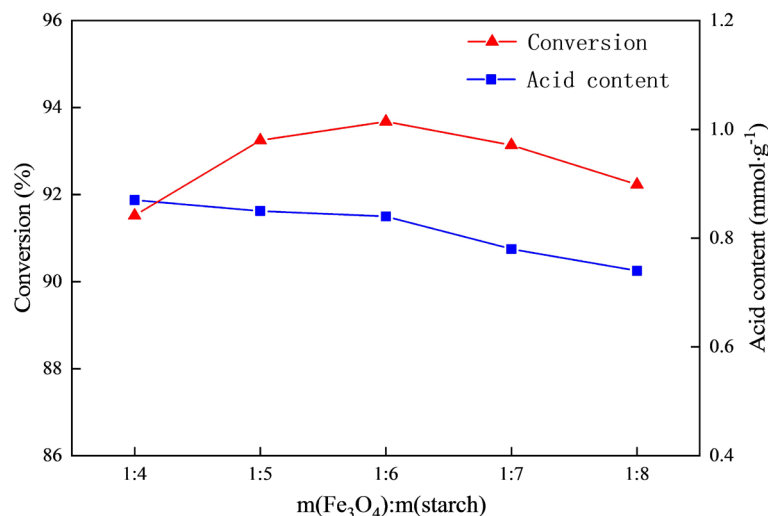


Figure 2. Effect of starch dosage on catalyst activity

图 2. 淀粉用量对于催化剂活性的影响

由图 2 可知，葡萄糖的转化率会随着淀粉用量的增加先升高然后降低，而催化剂的酸含量则随之持续降低。这表明淀粉用量的适当增加可能会有助于催化剂孔道结构的构建，增强催化剂的活性，提高葡萄糖转化率。但是，过量的淀粉则会使葡萄糖转化率和催化剂酸含量的降低，这可能是由于过量的淀粉使得 Fe_3O_4 的包裹层增厚，在焙烧过程中造成介孔堵塞，导致催化活性降低。因此，确定淀粉的最佳用量为： $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{淀粉}) = 1:6$ 。

3.2.2. 对甲苯磺酸用量的影响

以上述考察确定的最佳淀粉用量 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{淀粉}) = 1:6$ ，在初定焙烧温度为 300°C ，焙烧时间为 4 h 的基础上，考察对甲苯磺酸的用量对于葡萄糖转化率以及催化剂酸含量的影响，实验结果见图 3。

由图 3 可知，随着对甲苯磺酸用量的增加，葡萄糖的转化率也随之提高，并且逐渐趋于平缓，催化剂的酸含量也随着对甲苯磺酸用量的增加而不断增加。这表明增加对甲苯磺酸可增强催化剂的催化能力。但

是, 对甲苯磺酸的用量与葡萄糖转化率并不以线性关系存在, 当磺酸基团的负载量达到饱和, 添加过量的对甲苯磺酸对提高葡萄糖转化率的作用并不明显。对甲苯磺酸的过量使用不仅会造成原料浪费, 而且还会使反应的后处理过程更为复杂。因此, 确定对甲苯磺酸的最佳用量为: $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{对甲苯磺酸}) = 1:2.5$ 。

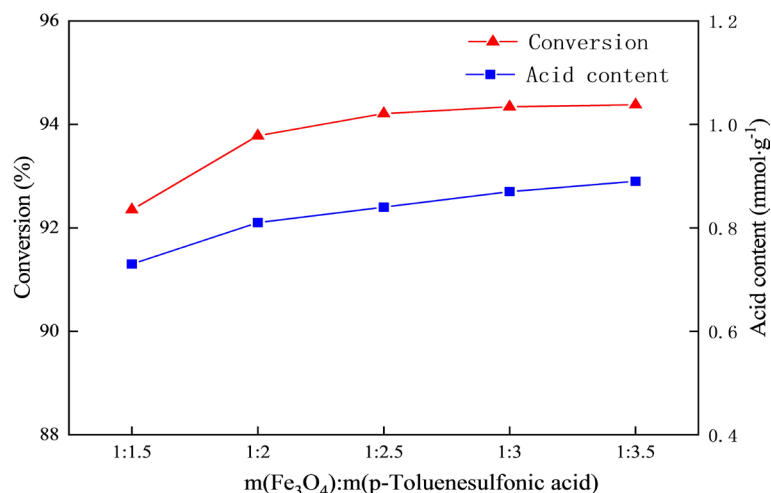


Figure 3. The effect of p-toluenesulfonic acid dosage on catalyst activity

图 3. 对甲苯磺酸用量对于催化剂活性的影响

3.2.3. 焙烧温度的影响

在 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{淀粉}) = 1:6$, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{对甲苯磺酸}) = 1:2.5$ 的基础上, 初定焙烧时间为 4 h, 考察焙烧温度对于葡萄糖转化率以及催化剂酸含量的影响, 实验结果见图 4。

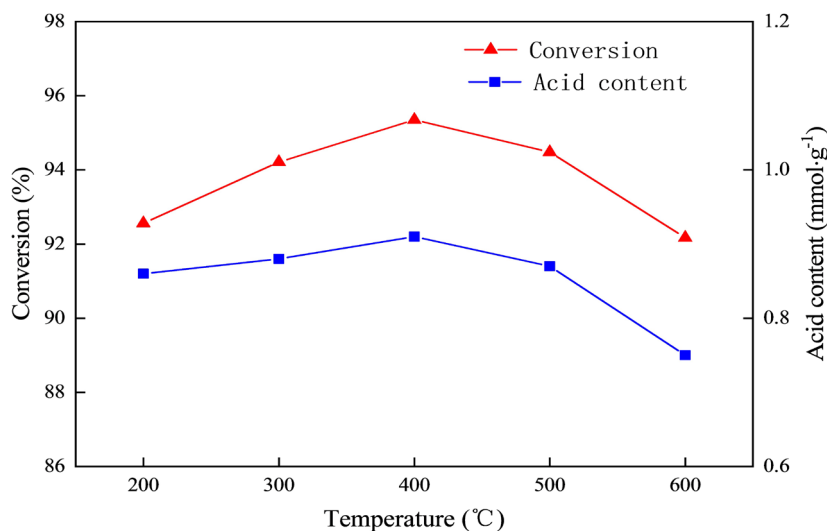


Figure 4. The effect of calcination temperature on catalyst activity

图 4. 焙烧温度对于催化剂活性的影响

由图 4 可知, 不断升高焙烧温度, 葡萄糖转化率和催化剂酸含量均呈现先升高后降低的趋势, 当超过 400°C 后, 葡萄糖的转化率有明显下降的趋势。这可能是由于过高的焙烧温度可能引起了催化剂的烧结, 使得催化剂的催化活性减弱。然而, 焙烧温度过低会使得淀粉碳化程度不够, 未能形成多孔的碳架结构, 不利于活性体的负载, 导致催化活性降低。因此, 最佳焙烧温度确定为 400°C。

3.2.4. 焙烧时间对于催化剂活性的影响

在上述考察确定的最优制备条件下，考察焙烧时间对于葡萄糖转化率以及催化剂酸含量的影响，实验结果见图 5。

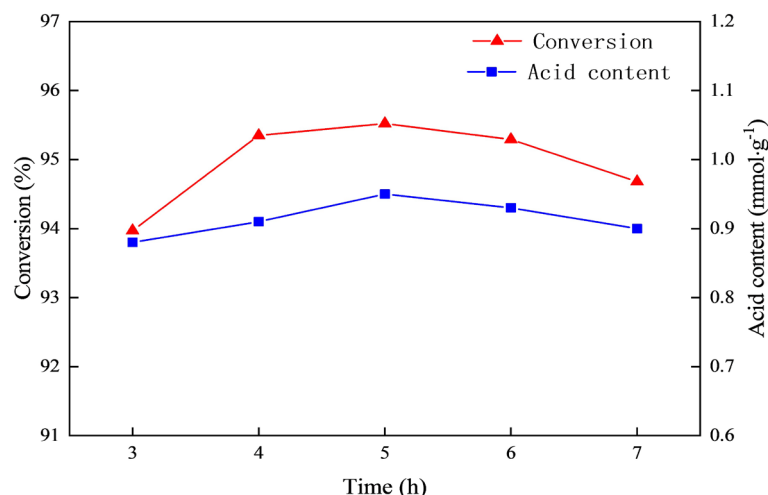


Figure 5. The effect of calcination time on catalyst activity
图 5. 焙烧时间对于催化剂活性的影响

由图 5 可知，随着焙烧时间的延长，葡萄糖的转化率提高，催化剂的酸含量也随之增加，但继续延长焙烧时间，葡萄糖转化率和催化剂酸含量则会缓慢下降。这主要是因为焙烧时间的延长，使得淀粉有充足的时间进行碳化，有助于形成多孔的碳架结构，使磺酸基能更好的与淀粉载体结合，提高催化剂的活性。但当焙烧时间继续延长后，可能会造成碳架结构的崩塌，导致磺酸基的脱落，催化剂活性也会相应减弱。因此，催化剂的最佳焙烧时间确定为 5 h。

3.3. 结构表征结果

3.3.1. SEM 表征

利用扫描电镜对 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的表面形貌进行观察分析，图 6(a)、(b)分别为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的 SEM 表征图。由图 6(a)可知，采用化学共沉淀法制备的 Fe_3O_4 磁性粒子为不规则的球状颗粒，粒径分布较为均匀，且存在一定的团聚情况。由图 6(b)可知，通过一步法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 为无定形颗粒物，具有一定的多孔结构，比表面积较大，这有利于磺酸基团的负载。 Fe_3O_4 磁性粒子埋藏于催化剂内部，使得催化剂具有磁性，能满足磁性分离的需求。

3.3.2. XRD 表征

图 7 为 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的 XRD 谱图以及标准 PDF 对比卡片(JCPDS, No.99-0073)。由图 7 可知， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 和 Fe_3O_4 分别在 2θ 为 30.1° 、 35.4° 、 43.1° 、 53.3° 、 57.0° 、 62.5° 处附近出现了 6 个特征衍射峰，这些峰的位置与 Fe_3O_4 标准 PDF 卡片上的位置基本一致，分别对应 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面，这表明在焙烧后 Fe_3O_4 的晶型结构没有发生改变，并且保留良好的磁学性能。

3.3.3. FT-IR 表征

Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的 FT-IR 谱图见图 8。由图 8 可知， 565 cm^{-1} 和 572 cm^{-1} 附近的峰属于 Fe-O 的伸缩振动峰， 1625 cm^{-1} 、 1638 cm^{-1} 处的峰归因于芳香环的骨架振动， 3398 cm^{-1} 和 3416 cm^{-1} 附近的峰属于 O-H 的伸缩振动峰。 Fe_3O_4 经焙烧后其特征峰的位置由 565 cm^{-1} 变成 572 cm^{-1} ，其位置偏移不大，

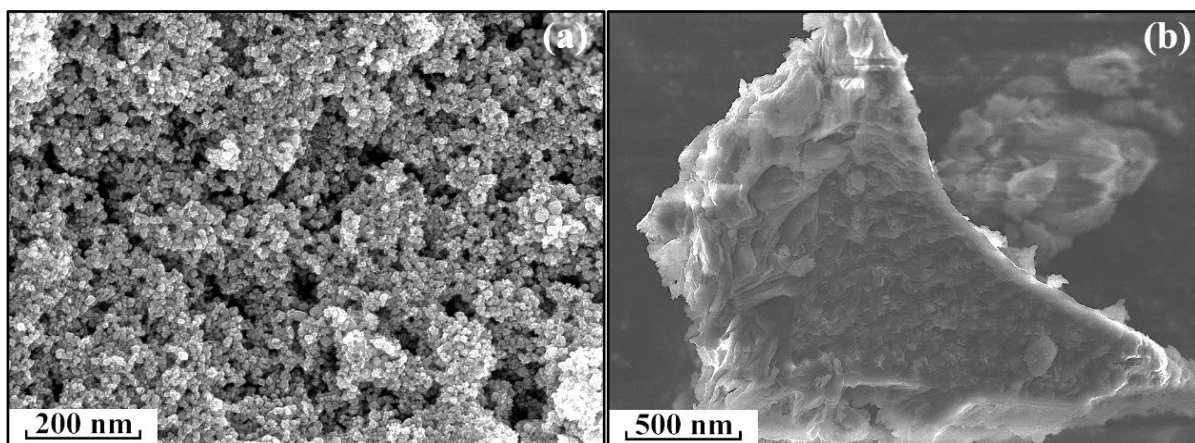


Figure 6. SEM image of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$
 图 6. Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ SEM 图

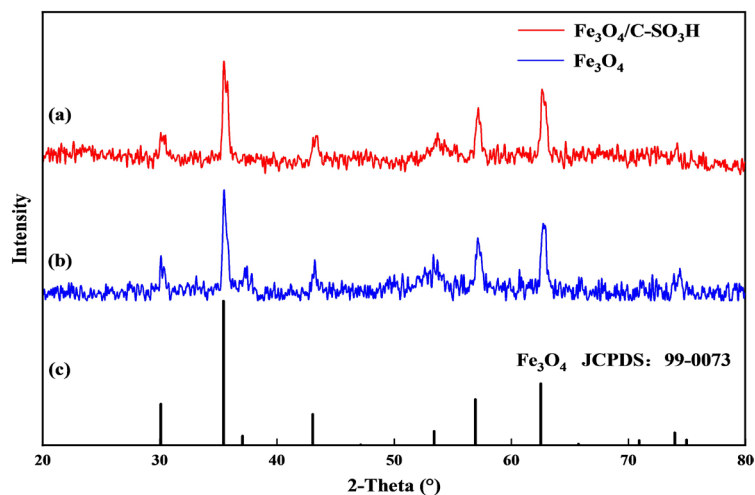


Figure 7. XRD spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ and Fe_3O_4
 图 7. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 和 Fe_3O_4 的 XRD 谱图

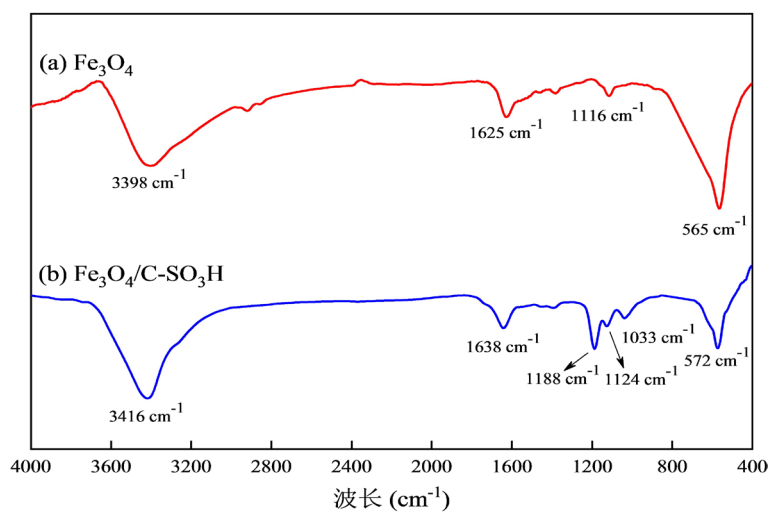


Figure 8. FT-IR spectra of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$
 图 8. Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的红外光谱图

这也表明 Fe_3O_4 的结构没有改变。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 在 1033 cm^{-1} 、 1124 cm^{-1} 和 1188 cm^{-1} 的位置出现 3 处明显的特征峰，这主要由磺酸基团上的 S=O 键弯曲振动导致的，这说明了催化剂中具有磺酸基团。

3.3.4. TG 表征

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的 TG 谱图如图 9 所示。由图 9 可知，催化剂在 $30^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 温度区间内失重缓慢，重量减少约 6%，这是由于催化剂受热释放出诸如水和气体之类小分子。而在 $400^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 温度区间催化剂重量损失超过 30%，失重明显。这是因为随温度不断升高，催化剂中的磺酸基团开始发生热分解，导致催化剂重量迅速下降。由此可见，在 400°C 以下催化剂具有良好的热稳定性。

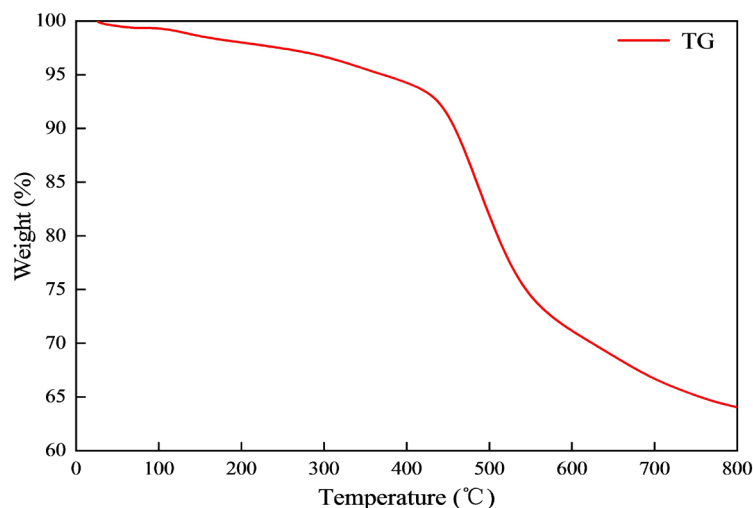


Figure 9. TG spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$

图 9. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的 TG 图

3.3.5. VSM 表征

Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的 VSM 谱图如图 10 所示。由图 10 可知， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 相比于 Fe_3O_4 的磁性强度要小，这主要是由于 Fe_3O_4 在焙烧过后被淀粉和对甲苯磺酸包裹，其裸露在外的晶面减少，磁化强

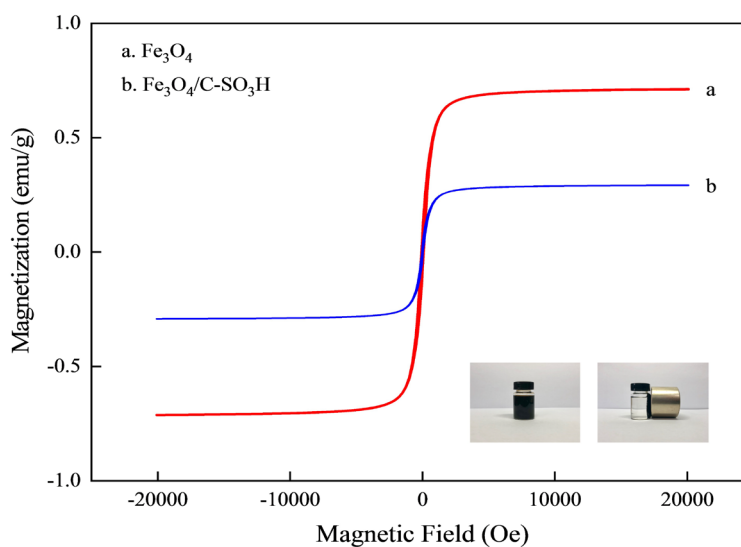


Figure 10. VSM spectrums of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$

图 10. Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 的 VSM 图

度有所下降。为了研究催化剂的分离性能,将 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$ 分散于辛醇溶液中,然后在其附近放置一块磁铁。由图 10 中照片可见:当没有外加磁场时,溶液呈现混浊状,当在溶液外部加入磁场后,催化剂迅速从溶液中分离出来,被吸引到有磁铁的一侧,溶液呈现透明状,当撤去磁铁后,可重新分散至初始状态。这种现象反映了通过施加磁场可以很好地分离并回收催化剂。

4. 结论

本文采用化学共沉淀法制备了 Fe_3O_4 磁性粒子,结果表明加入一定量表面活性剂 SDS 可有效提高 Fe_3O_4 的分散性,在超声波加搅拌的混合分散方式下所制备的 Fe_3O_4 分散性最好,分散指数 PDI 达 0.209。

一步法制备了磁性碳基固体酸催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-SO}_3\text{H}$,并以辛醇和葡萄糖的糖苷化反应为探针,实验结果发现,在 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{淀粉})=1:6$, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{对甲苯磺酸})=1:2.5$,焙烧温度为 400°C ,焙烧时间为 5 h 的条件下,催化剂的催化效果最好,葡萄糖转化率可达 95.4%。

通过 XRD、FT-IR、TG、SEM 和 VSM 等一系列表征手段对催化剂的结构进行分析,结果表明催化剂为无定形颗粒物,而且具有一定的多孔结构,酸含量为 0.91 mmol/g ,在 400°C 下具备良好的热稳定性。此外,在催化剂的制备过程中, Fe_3O_4 的晶体结构没有发生明显变化,依然保留着良好的磁学性能,在外加磁场的作用下能迅速从体系中分离出来。

参考文献

- [1] 雷自刚. 烷基糖苷 APG1214 的绿色合成及应用性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安石油大学, 2020.
- [2] Yu, Y. and Chen, M. (2014) A Protocol for the Synthesis of C_{8-16} Alkyl 2,3-Isopropylidene- α -L-Rhamnosides. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, **33**, 489-497. <https://doi.org/10.1080/07328303.2014.958159>
- [3] 吴文亮. 磺酸类离子液体催化合成烷基糖苷的研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- [4] 刘晓红, 付小琴, 代超. 生物质碳基固体酸催化剂的制备及其对酯化反应的催化性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2530-2536.
- [5] 华平, 喻红梅, 李建华, 等. 碳基固体酸在 1,4-丁二醇双琥珀酸二异辛酯合成中的催化性能[J]. 新型炭材料, 2016, 31(5): 539-544.
- [6] 张家骞, 喻红梅, 华平, 等. 碳基固体酸催化剂的制备及其催化酯化性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(8): 08031-08035.
- [7] 喻红梅, 华平, 张家骞, 等. 不同基质碳基固体酸催化剂制备及其催化酯化性能[J]. 化学世界, 2017, 58(2): 108-112.
- [8] 范乐明. Fe-Zr-Ti 基磁性固体酸催化的糖苷化反应研究[D]: [硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [9] 马晓利, 尚宏周, 赵艳琴, 等. 纳米四氧化三铁的制备及表面修饰研究[J]. 精细与专用化学品, 2012, 20(2): 26-31.
- [10] 王志良, 陈学梅. 非离子型表面活性剂烷基糖苷的合成[J]. 化学工业与工程技术, 1995, 16(4): 6-8.
- [11] 邱成成, 华平, 喻红梅, 等. 辛基葡萄糖苷的合成与性能[J]. 印染助剂, 2020, 37(3): 20-24+30.
- [12] Mbaraka, I.K., Radu, D.R., Lin, V., et al. (2003) Organosulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid. *Journal of Catalysis*, **219**, 329-336. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00193-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00193-3)
- [13] 宋庆峰. 纳米四氧化三铁的制备、修饰及磁场的影响[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北师范大学, 2008.
- [14] 徐春兰. 纳米粒子的分散与浓度检测技术标准化研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [15] Sugimoto, T. (2003) Formation of Monodispersed Micro-Particles Controlled in Size, Shape, and Internal Structure. *Chemical Engineering & Technology*, **26**, 313-321. <https://doi.org/10.1002/ceat.200390048>
- [16] Sun, S. and Zeng, H. (2002) Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 8204-8205. <https://doi.org/10.1021/ja026501x>
- [17] Gupta, A.K. and Wells, S. (2004) Surface-Modified Superparamagnetic Nanoparticles for Drug Delivery: Preparation, Characterization, and Cytotoxicity Studies. *IEEE Transactions on NanoBioscience*, **3**, 66-73. <https://doi.org/10.1109/TNB.2003.820277>