

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄/Al₂O₃ 磁性固体超强酸的制备与表征

王 君¹ 范美青¹ 杨飘萍¹ 于 微¹ 景晓燕¹
张密林^{1,*} 刘天孚¹ 段 雪²

¹哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001;

²北京化工大学可控化学反应科学与技术教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 用化学共沉淀法制备了一系列SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄/Al₂O₃ 磁性固体超强酸, 利用 XRD、IR、TG-DSC、VSM、TEM 及 HRTEM 等手段对样品结构进行了表征. 结果表明, 引入一定量的 Fe₃O₄ 和 Al₂O₃ 有利于四方晶相 ZrO₂(t) 结构的稳定; Fe₃O₄ 超细粒子的引入, 使固体超强酸具备了超顺磁性; HRTEM 结果显示 ZrO₂ 晶体生长趋向于 ZrO₂(t) 的[101]方向, 其(101)晶面间距为 $d_{(101)}=0.29$ nm, 与 XRD 衍射结果一致. Hammett 指示剂测得样品 SZA-20-200-800 酸强度($H_0 < -13.8$)最强, 酸性大于浓硫酸($H_0 = -11.9$).

关键词: 化学共沉淀法; 固体酸; 超顺磁性; 四方晶相

中图分类号: O643.1

Preparation and Characterization of Magnetic Solid Superacid SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄/Al₂O₃

WANG Jun¹ FAN Mei-Qing¹ YANG Piao-Ping¹ YU Wei¹
JING Xiao-Yan¹ ZHANG Mi-Lin^{1,*} LIU Tian-Fu¹ DUAN Xue²

¹School of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, P. R. China;

²Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

Abstract: A novel magnetic solid superacid SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄/Al₂O₃ was prepared by a co-precipitation method. The physiochemical properties of the materials were characterized by XRD, IR, TG-DSC, TEM, and HRTEM techniques. The results indicated that the crystallization temperature of the materials shifted to higher temperature with the increase of Al₂O₃ and Fe₃O₄ content. The introduction of Al₂O₃ and Fe₃O₄ increased the temperature corresponding to the phase transformation, Fe₃O₄ also endowed this solid superacid a super-paramagnetic feature. TEM results indicated that the crystal grew along [101] direction of ZrO₂(t). The superacid SZA-20-200-800 has a maximum acid strength ($H_0 < -13.8$) measured by Hammett indicator method, indicating that it is a stronger acid than concentrated H₂SO₄ ($H_0 = -11.9$).

Key Words: Co-precipitation; Solid acid; Superparamagnetism; Tetragonal phase

目前, 烷烃异构化、烷基化、酯化等反应主要采用液体酸(如 H₂SO₄、HCl 及 HNO₃ 等)作为催化剂. 液体酸虽然具有很高的催化活性, 但存在着生产工艺复杂、腐蚀设备、污染环境、选择性低等缺点, 因而限制了其工业应用. 与液体酸相比, 固体超强酸因对环境友好, 具有较高的酸强度及催化活性而引起

广泛关注^[1-3]. 几种新型的固体酸催化剂如氧化物、粘土、分子筛及离子交换树脂已见报道^[4-6]. 在氧化物固体酸中, ZrO₂ 因其极强的酸性而引起更多的关注. 但由于纯的 ZrO₂ 热稳定性很差, 增加处理温度会造成其表面积显著下降, 高温下很难获得具有高酸强度的四方晶相 ZrO₂(t)^[7]. 文献[8-10]报道了通过掺杂

Received: September 20, 2006; Revised: November 20, 2006; Published on Web: March 9, 2007.

*Corresponding author. Email: zhqw1888@sohu.com; Tel: +86451-82569890.

国家自然科学基金(20076003)、黑龙江省科技攻关资助项目(G202A423)、哈尔滨市科学研究基金(2004AFQXJ038)和哈尔滨工程大学基础研究基金(HEUF04072)资助

SiO₂、CaO、Y₂O₃ 及 MgO 等氧化物形成一种混合氧化物来提高四方晶相 ZrO₂(t)的热稳定性和酸强度, 在一些反应中表现出很高的催化活性. 但这些固体超强酸催化剂的回收和分离依然是个难题, 额外的回收和分离设备使生产成本大大增加. 为了使混合氧化物固体超强酸具有更好的工业化应用前景, 很有必要制备一种新型的、易于分离和回收的固体超强酸催化剂.

基于以上分析, 借鉴生物学领域磁分离技术的思想^[1], 张密林等将 Fe₃O₄ 引入到固体酸中制备了 SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄ 磁性固体超强酸^[12], 近几年来, SO₄²⁻/ZrO₂/Al₂O₃ 系列的固体超强酸因其具有较高的催化活性而备受人们关注^[13,14]. 本文在前期工作基础上, 再将 Al₂O₃ 引入到固体酸中, 制备了既具有磁性又具有较高的酸强度的新型双功能磁性固体超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄/Al₂O₃. 利用 XRD、IR、DSC-TG、VSM、TEM 及 HRTEM 等手段对样品结构进行了表征, 该磁性纳米固体超强酸有望成为一类很有应用潜力的新型催化材料.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃(北京化工厂), 氨水(天津化学试剂厂), ZrOCl₂·8H₂O(北京化工厂), Al(NO₃)₃·9H₂O(北京市中联特化工有限公司), (NH₄)₂SO₄(北京化工厂)等, 以上试剂均为分析纯.

红外光谱采用 Nicolet Impact 360 红外光谱仪, KBr 压片, 扫描次数 32 次; XRD 采用 Rigaku D/max-IIIB 衍射仪, Cu 的 K_α 辐射, 波长为 0.15406 nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 6 (°)·min⁻¹, 步进角度 0.1°; TG-DSC 分析采用 Neuzsch STA 409PC 热分析仪, 升温速率 10 °C·min⁻¹, Ar 作为保护气体; 磁性质测量采用 JDAW-2000 型变温振动样品磁强计(VSM), 磁矩量程 20.00 emu, 磁场量程 2.0 T, 磁场设定 10000 Oe, 时间常数 0.1 s; TEM 采用 FEI Tecnai G2 S-Twin 透射电镜, 使用双倾台调整样品取向, 加速电压 200 kV.

1.2 实验方法

磁性基质(Fe₃O₄)的制备: 分别称取 2.78 g FeSO₄ (0.01 mol)和 4.00 g Fe₂(SO₄)₃ (0.01 mol)加入三颈瓶中, 水浴中升温至 45 °C, 然后滴加氨水调节 pH 值范围为 10–11, 继续反应 0.5 h 后, 用磁分离技术分离得到 Fe₃O₄, 并用蒸馏水反复洗涤至中性, 以悬浮

状态保存备用.

磁性固体超强酸的制备: 在三颈瓶中加入 50 g ZrOCl₂·8H₂O, 快速搅拌下分别加入 25、50、100、200 mL Fe₃O₄ 悬浮液及摩尔比为 1:20 的 Al(NO₃)₃·9H₂O 与 ZrOCl₂·8H₂O 混合物, 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分离洗涤, 调节至中性, 直到溶液中没有 Cl⁻(AgNO₃ 检测), 然后烘干、焙烧. 所得样品用 1 mol·L⁻¹ 的 (NH₄)₂SO₄ 溶液浸泡 30 min 后, 100 °C 下过夜, 焙烧 6 h 得到磁性固体超强酸样品. 用同样的方法制备引入 Al(NO₃)₃·9H₂O 与 ZrOCl₂·8H₂O 摩尔比分别为 1:35、1:50 的磁性固体超强酸. 所得样品标记为 SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄/Al₂O₃-M-V-T(SZA-M-V-T), 式中 M 为 ZrOCl₂·8H₂O 与 Al(NO₃)₃·9H₂O 的摩尔比, V 为磁性基质的体积 (mL), T 为焙烧温度 (°C).

作为对比, 另制备了纯的 ZrO₂ 及只引入 Fe₃O₄ 的固体超强酸, 制备方法同上, 制得样品分别标记为 SO₄²⁻/ZrO₂-T(SZ-T)及 SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄-V-T(SCFZ-V-T).

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1a 为 SO₄²⁻/ZrO₂(SZ)样品及不同 Fe₃O₄ 负载量的 SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄(SCFZ)系列样品, 经 600 °C 焙烧后所得产物的 XRD 谱图. 由图可以看出, SZ 样品(纯的 ZrO₂)已完全转变为 ZrO₂(m), 随着 Fe₃O₄ 引入量的增多, ZrO₂(m)的特征衍射峰强度逐渐减弱, 而 ZrO₂(t)衍射峰强度逐渐增强, 可见 Fe₃O₄ 对 ZrO₂(t)有稳定作用. 图 1b 为 SZ-800、SCFZ-200-800 及 SZA-50-200-800 经 800 °C 焙烧后产物的 XRD 对比谱图. 只引入 Fe₃O₄ 的 SCFZ-200 样品与 SZ 相比, 谱图中既有 ZrO₂(t)又有 ZrO₂(m)的特征衍射峰, 且 ZrO₂(t)占绝对优势. 而在 SCFZ-200 基础上又引入 Al₂O₃ 的 SZA-50-200 样品, 完全稳定在 ZrO₂(t), 可见 Al₂O₃ 组分的存在对 ZrO₂(t)同样具有稳定作用.

图 1c 为不同 Fe₃O₄ 负载量的 SZA 系列固体酸经 800 °C 焙烧后产物的 XRD 谱图. 由图可见, 随着 Fe₃O₄ 引入量的增多, ZrO₂(t)衍射峰强度逐渐增强, 当 Fe₃O₄ 体积达到 200 mL 时, 样品 SZA-50-200-800 稳定在 ZrO₂(t), 这是由于受 Fe₃O₄ 纳米尺寸效应的影响, 晶粒的长程有序性和非对称因素减少, 破坏了 ZrO₂(m)结构的形成条件, 从而有利于 ZrO₂(t)的形成和稳定^[15]. 图 1d 为不同 Al₂O₃ 负载量的 SZA 系列磁性固体酸经 800 °C 焙烧后产物的 XRD 谱图. 由图可

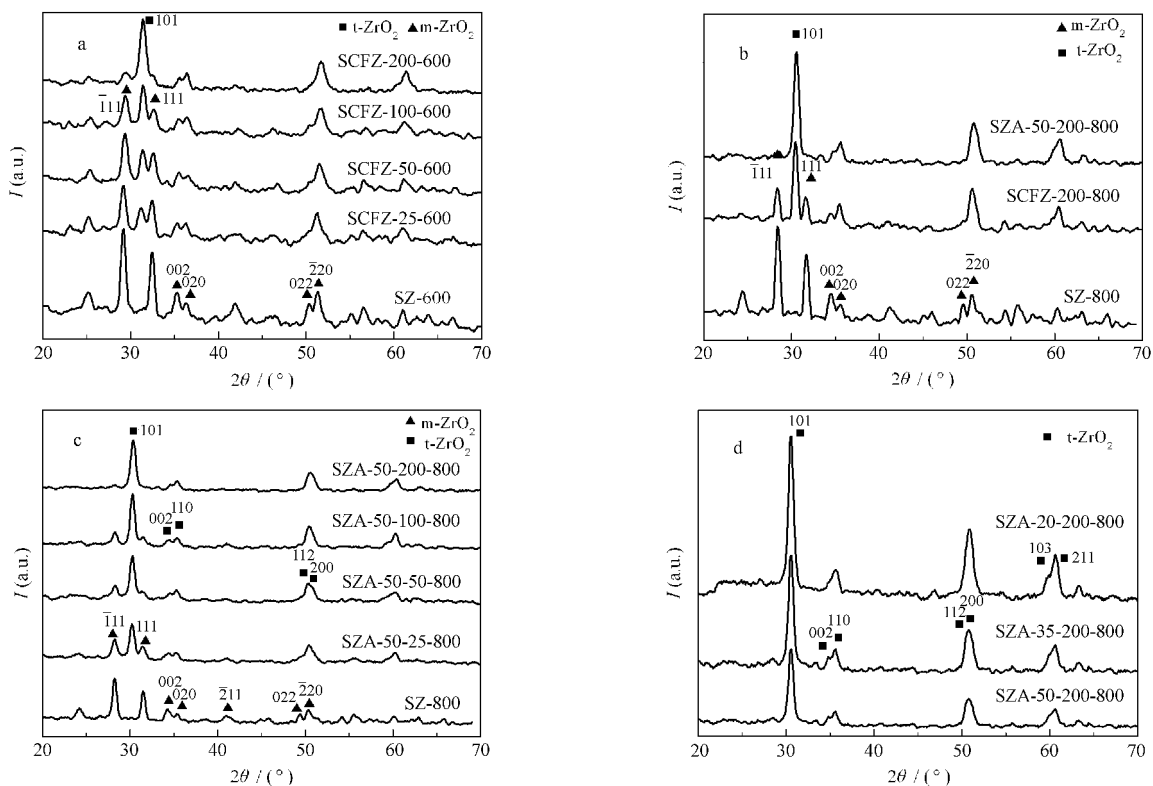


图 1 磁性固体酸的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of magnetic solid acids

(a) the SCFZ(SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄) series with different amounts of Fe₃O₄ calcined at 600 °C; (b) the product of SZ (SO₄²⁻/ZrO₂), SCFZ-200(SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄-200) and SZA-50-200 (SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄-Al₂O₃-50-200) calcined at 800 °C; (c) the SZA (SO₄²⁻/ZrO₂/Fe₃O₄/Al₂O₃) series with different amounts of Fe₃O₄ calcined at 800 °C; (d) the SZA series with different amounts of Al₂O₃ calcined at 800 °C

见,随着 Al₂O₃ 负载量的增多,ZrO₂(t)(101)特征衍射峰强度明显增强.文献[16]报道在氧化锆晶格中引入价态低于 Zr⁴⁺的 Al³⁺,发生反应 Al₂O₃+ZrO₂→ZrO₂+2Al_{Zr}+V_O+3O_O(Al_{Zr}表示 Al³⁺产生的氧空位与 Zr⁴⁺相连,O_O表示产生氧空位形成的氧离子,V_O表示氧空位),产生的氧空位 V_O易与 Zr⁴⁺相连,Al₂O₃负载量的增多,增加了氧空位 V_O的量,减少了 Zr⁴⁺的配位数,使之配位数小于 8 从而保持 ZrO₂(t)结构.

图 1a 和图 1b 中均未见到 Fe₃O₄ 及 Al₂O₃ 的特征衍射峰,说明 Fe₃O₄ 及 Al₂O₃ 在样品中处于高度分散的状态.以上 XRD结果表明,Fe₃O₄ 及 Al₂O₃ 的引入有利于 ZrO₂(t)的稳定.

2.2 TEM 分析

图 2a 和图 2b 分别为 SZ(纯 ZrO₂)和 SZA-50-200-800 经 800 °C 焙烧后产物的形貌照片.由图 2a 可见,样品粒径分布较宽,由平均截距法测得粒径为

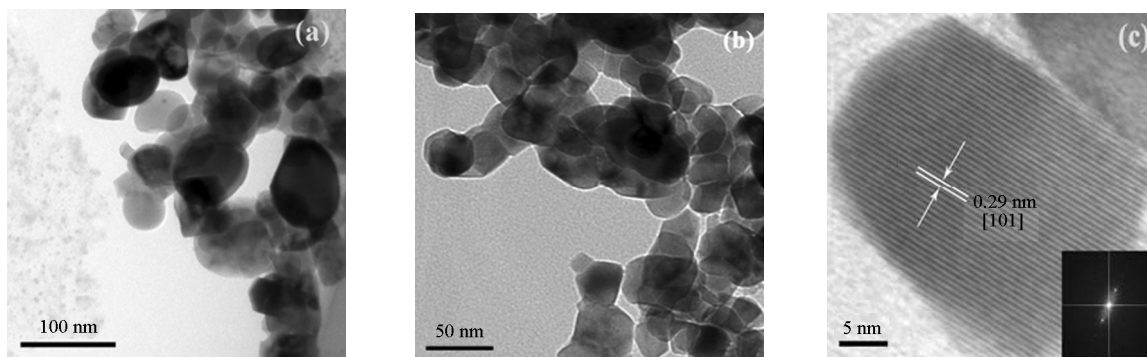


图 2 样品的 TEM(a,b)及 HRTEM(c)照片

Fig.2 (a,b) TEM and (c) HRTEM images of samples

(a) pure ZrO₂; (b) the magnetic solid superacids SZA-50-200-800; (c) the magnetic solid superacids SZA-50-200-800, the inset in Fig.2c is Fourier diffractogram images.

63 nm; 而图 2b 中, 粒径分布较均匀, 粒径为 34 nm, 明显小于纯的 ZrO_2 . 这是因为当 Fe_3O_4 及 Al_2O_3 引入后, ZrO_2 表面出现大量均匀细小的微孔和凹坑, 使得晶体的生长在空间上受到限制^[17], 因而晶粒细小均匀. 图 2c 为 SZA-50-200-800 样品的高分辨透射电镜照片及相对应的傅立叶变换图. 由图可见, $ZrO_2(t)$ 的(101)晶面间距为 $d_{(101)}=0.29$ nm, 与傅立叶变换(Fig.2c 内插图)及 XRD 衍射结果相一致.

2.3 IR 分析

图 3 为经不同焙烧温度焙烧后 SZA-50-200 的 IR 谱图. 由图可以看出, 各样品具有类似的吸收峰, 在 3399 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰, 可归属为羟基的伸缩振动, 1620 cm^{-1} 处的吸收峰归属为表面吸附水的弯曲振动. 1739 cm^{-1} 处为 $C=O$ 伸缩振动吸收峰, 可能是吸附空气中的 CO_2 所致. $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 及 $1380\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ 处归属为与固体酸酸性能有关的 $S=O$ 键的伸缩振动峰, SO_4^{2-} 与 $ZrO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}Fe_3O_4$ 表面以无机双齿螯合状配位化合物形式结合, $S=O$ 键具有很强的诱导效应, 增强了 Zr^{4+} 表面的 Lewis 酸性^[18], 541.34 cm^{-1} 处归属为 $Fe-O$ 键的伸缩振动.

2.4 TG-DSC 分析

图 4A 和图 4B 分别为不同 Al_2O_3 负载量和不同 Fe_3O_4 负载量的磁性固体酸的 TG-DSC 谱图. 由图 4 可见, 在低温区存在一个吸热峰, 对应一个较快的失重区, 是由于样品表面及物理吸附水分蒸发所致, 在 $200\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内, 有一个缓慢的失重区, 属于高温羟基脱除阶段, 此阶段失去的是化学吸附水. 从图 4A 可以看出, 纯的 ZrO_2 (图 4 中 c 样品), 于 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 出现尖锐的放热峰, 是由于 ZrO_2 由无定形向 $ZrO_2(t)$ 转化引起的; 而 ZrO_2 中其它组分的引入

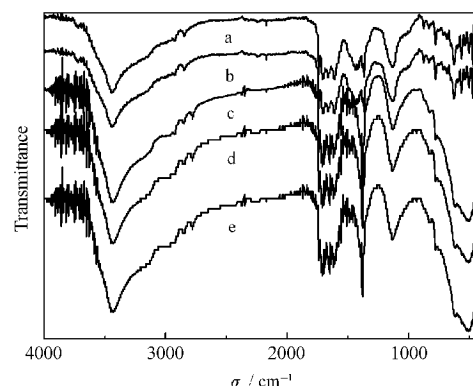


图 3 SZA-50-200 经不同温度焙烧后样品的 IR 谱图
Fig.3 IR profiles of SZA-50-200 calcined at different temperatures

(a) $0\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $450\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $900\text{ }^\circ\text{C}$; (e) $1000\text{ }^\circ\text{C}$

(图 4 中 a, b 样品), 延缓了此热效应的发生, 且 Al_2O_3 负载量越多延迟效果越明显, 焙烧温度超过 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 催化剂基本不因焙烧温度的升高而失重. 由图 4B 可以看出, 随着 Fe_3O_4 负载量的增多, 晶型转变温度明显滞后. 以上结果表明, Fe_3O_4 及 Al_2O_3 的引入, 延缓了晶型转变温度, 稳定了 $ZrO_2(t)$ 晶相.

2.5 磁性的测量

图 5 为 SZA-50-200 的磁滞回线. 由图可以看出, 样品的矫顽力为 0 Oe , 说明样品具有超顺磁性, 且样品的易轴与磁化方向平行, 其矩形比 $R(R=M_r/M_s)$, 其中 $M_r=3.0375\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 为剩余磁化强度; $M_s=12.5\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 为饱和磁化强度) 为 0.243 , 由于样品中存在较多的缺陷, 甚至出现孔洞, 以致矩形比低于 0.5 , 磁畴呈各向异性分布^[19]. 当外磁场从 0 Oe 增加至约 4000 Oe 时, 饱和磁化强度随着外场的增加而迅速增加, 继续增大磁场强度, 饱和磁化强度的增长速率逐渐减慢, 最终保持在 $12.5\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 的水平. 表 1 为

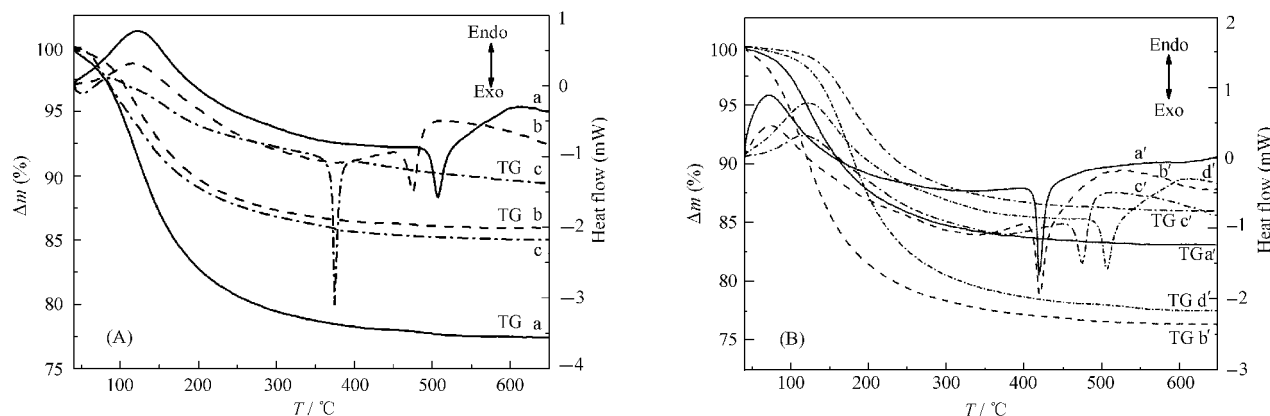


图 4 (A)不同 Al_2O_3 负载量和(B)不同 Fe_3O_4 负载量的磁性固体酸的 TG-DSC 谱图
Fig.4 TG-DSC profiles of magnetic solid acids (A) with different amounts of Al_2O_3 and (B) with different amounts of Fe_3O_4

(a) SZA-20-200, (b) SZA-50-200, (c) SZ (ZrO_2); (a') SZA-50-25, (b') SZA-50-50, (c') SZA-50-100, (d') SZA-50-200

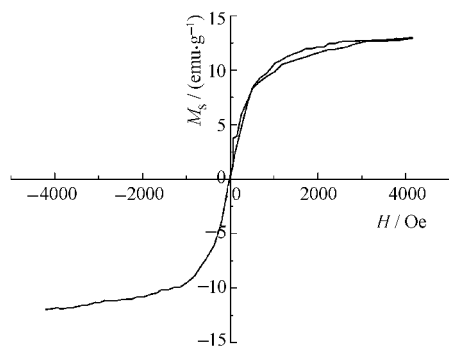


图 5 SZA-50-200-800 磁性固体酸的磁滞回线

Fig.5 The hysteresis loop of the magnetic solid acid SZA-50-200-800

不同 Fe_3O_4 负载量的 SZA-50 系列样品及 SZA-50-200 经不同温度焙烧后产物的磁学性能数据. 由表可以看出, M_s 随着 Fe_3O_4 引入量的增多而增大, 可见 Fe_3O_4 的含量对磁性固体超强酸的磁学性能起决定作用. 从 SZA-50-200 经不同温度焙烧后产物的 M_s 数据可以看出, 随着焙烧温度的升高, M_s 值逐渐减小, 是由于焙烧温度的升高会引起 Fe_3O_4 的粒径的长大, 当粒径大于超顺磁性的临界尺寸时, 样品将会失去超顺磁性而表现出亚铁磁性, 样品 SZA-50-200 经 900 °C 焙烧后, 矫顽力大于零, 正是这种作用的结果.

2.6 酸强度的测定

用 Hammett 指示剂法测定固体酸催化剂的酸性, 结果见表 2. 由表可以看出, 酸强度与 Fe_3O_4 及 Al_2O_3 的引入量有关, 随着 Fe_3O_4 及 Al_2O_3 引入量的增多, $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 不断生成和完善, 使酸强度有所增加, 在二者引入量都达到最多时(即样品 SZA-20-200-800) 酸强度最强, 为 $H_0 < -13.8$, 酸性大于浓硫酸 ($H_0 = -11.9$).

表 1 不同 Fe_3O_4 负载量及不同焙烧温度后磁性固体酸的磁学性能数据Table 1 Effect of introduction of Fe_3O_4 and calcination temperature on saturation magnetization

Samples	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	H_c / Oe
magnetic substrate	38.4	0
SZA-50-25-0	7.7	0
SZA-50-50-0	8.1	0
SZA-50-100-0	10.5	0
SZA-50-200-0	12.5	0
SZA-50-200-400	12.3	0
SZA-50-200-500	11.1	0
SZA-50-200-600	10.6	0
SZA-50-200-700	9.5	0
SZA-50-200-800	8.3	0
SZA-50-200-900	7.5	320

M_s : saturation magnetization; H_c : coercivity

表 2 固体酸催化剂的酸强度数据

Table 2 Acid strengths of solid superacid catalysts

Samples	$H_0 = -11.4$	$H_0 = -12.0$	$H_0 = -12.7$	$H_0 = -13.8$
SZ-800	-	-	-	-
SZA-50-25-800	±	-	-	-
SZA-50-50-800	+	±	-	-
SZA-50-100-800	+	+	±	-
SZA-50-200-800	+	+	+	±
SZA-35-200-800	+	+	+	±
SZA-20-200-800	+	+	+	+

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

H_0 : Hammett acidity function

3 结论

(1) 一定量的 Fe_3O_4 及 Al_2O_3 的引入延迟了晶化温度, 抑制了 ZrO 由 $\text{ZrO}(\text{t})$ 向单斜晶相 $\text{ZrO}(\text{m})$ 转变, 提高了 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 的热稳定性, 有效抑制了晶粒生长, 提高了固体酸催化剂的酸强度.

(2) TEM 及 HRTEM 结果显示样品颗粒细小且分布均匀, 晶粒生长取向于 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ 的 (101) 晶面.

(3) 样品中 Fe_3O_4 超细粒子的引入, 使固体超强酸具备了超顺磁性.

(4) 样品 SZA-20-200-800 酸强度最强, 为 $H_0 < -13.8$, 酸性大于浓硫酸 ($H_0 = -11.9$).

References

- Arata, K. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1996**, **146**: 3
- Liu, J.; Zhao, Z.; Xu, C. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2005**, **21**(2): 156 [刘 坚, 赵 震, 徐春明. 物理化学学报, **2005**, **21**(2): 156]
- Reddy, B. M.; Sreekanth, P. M.; Lakshmanan, P.; Khan, A. J. *Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **244**: 1
- Wang, X.; Yu, J. C.; Hou, Y.; Fu, X. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**: 99
- Matsushashi, H.; Miyazaki, H.; Kawamura, Y.; Nakamura, H.; Arata, K. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 3038.
- Zane, F.; Melada, S.; Signoreto, M.; Francesco, P. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**, **299**: 137
- Yadav, G. D.; Murkute, A. D. *Langmuir*, **2004**, **20**: 11607
- Yadav, G. D.; Murkute, A. D. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 9557
- Lei, T.; Xu, J. S.; Tang, Y.; Hua, W. M.; Gao, Z. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, **192**: 181
- Reddy, B. M.; Sreekanth, P. M.; Yamadab, Y.; Kobayashib, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, **227**: 81
- Jing, X. Y.; Li, R. M.; Wang, P.; Wang, J.; Yuan, Y.; Zhu, G. Y. *Chinese J. Anal. Chem.*, **1999**, **12**(27): 1462 [景晓燕, 李茹民, 王 鹏, 王 君, 袁 艺, 朱果逸. 分析化学, **1999**, **12**(27): 1462]
- Zhang, M. L.; Wang, J.; Jing, X. Y.; Duan, X. The preparation method of magnetic solid superacid catalysts. Chinese Patent, 00133474.3. 2003 [张密林, 王 君, 景晓燕, 段 雪. 磁性固体超强酸催化剂及其制备方法. 中国专利, 00133474.3. 2003]
- Li, G.; Li, W.; Zhang, M. H.; Tao, K. *Catal. Today*, **2004**, **93-95**:

- 595
- 14 Gaspar, A. B.; Dieguez, L. C. *J. Catal.*, **2003**, **220**: 309
- 15 Yin, Y. S.; Li, J. The zirconia ceramics and its composite materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 108 [尹衍升, 李嘉. 氧化锆陶瓷及其复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2003: 108]
- 16 Yin, Y. S.; Chen, S. G.; Liu, Y. C. The doped stable and growth kinetics of zirconia ceramics. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 101 [尹衍升, 陈守刚, 刘英才. 氧化锆陶瓷的掺杂稳定及生长动力学. 北京: 化学工业出版社, 2004: 101]
- 17 Liao, S. J.; Wang, L. F.; Yang, Z. X.; Liang, L. Y.; Huang, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2000**, **16**(3): 278 [廖世军, 王乐夫, 杨兆禧, 梁路一, 黄新晖. 物理化学学报, **2000**, **16**(3): 278]
- 18 Ma, Z. Y.; Xu, R.; Yang, C.; Wei, W.; Li, W. H.; Sun, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(10): 1221 [马中义, 徐润, 杨成, 魏伟, 李文怀, 孙予罕. 物理化学学报, **2004**, **20**(10): 1221]
- 19 Yu, D. L.; Dou, Y. W. *Acta Physica Sinica*, **2005**, **54**(2): 930 [于冬亮, 都有为. 物理学报, **2005**, **54**(2): 930]