

# 纳米级介孔羟基磷酸铁负载金催化剂的制备及其催化苯乙烯环氧化性能的研究

刘成<sup>1</sup>, 王芳<sup>2</sup>, 刘贵<sup>1</sup>, 李文秀<sup>1</sup>, 刘俊华<sup>1,3\*</sup>

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏南京210023; 2. 南京工业大学理学院, 江苏南京210027; 3. 南京师范大学江苏生物医药功能材料协同创新中心, 江苏南京210023)

**摘要:**采用反相微乳液-溶剂热合成法合成了介孔羟基磷酸铁(sodium iron(III) hydroxyphosphate, SIHP), 进而以沉积-沉淀法制备 Au-SIHP 催化剂, 实现纳米金的均匀分散, 并对苯乙烯环氧化表现出优异的催化性能。通过 X 射线粉末衍射、扫描电镜、透射电镜、红外光谱、N<sub>2</sub> 吸附-脱附以及 X 射线光电子能谱等对其进行表征, 探究其优异催化性能的根源, 并对苯乙烯环氧化的工艺条件进行了优化。

**关键词:**介孔; 羟基磷酸铁; 纳米金; 苯乙烯; 环氧化

**中图分类号:** O643.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)10-0087-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.022

## Nano-sized mesoporous sodium iron (III) hydroxyphosphate supported gold catalyst: preparation and their catalytic performance over styrene epoxidation

LIU Cheng<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>2</sup>, LIU Gui<sup>1</sup>, LI Wen-xiu, LIU Jun-hua<sup>1,3\*</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 2. School of Sciences, Nanjing University of Technology, Nanjing 210027, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation center of Biomedical Functional Materials, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Mesoporous sodium iron (III) hydroxyphosphate (SIHP, Na<sub>4.55</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>0.45</sub>O, pore size of 3.8 nm) is prepared by reverse microemulsionsolvothermal method. A series of Au-iron hydroxyphosphate (Au-SIHP) catalysts are further prepared by precipitationimpregnation method. The high dispersion of gold nanoparticles is achieved. The catalytic tests show that Au-SIHP has good catalytic activity and epoxidation selectivity for styrene. The catalysts are characterized by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), N<sub>2</sub> adsorption-desorption (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and other instruments. The origin of its excellent catalytic performance is explored. The process conditions of styrene epoxidation are also optimized.

**Key words:** mesoporous; iron (III) hydroxyphosphate; nano-gold; styrene; epoxidation

环氧苯乙烷广泛应用于医药、香料中间体, 同时也是合成其他有机化合物和高聚物的中间体<sup>[1]</sup>。自从 C. T. Kresge 等<sup>[2]</sup>发现 MCM-41 硅分子筛以来, 因其具有较高的比表面积和良好的孔径, 硅基介孔材料在催化领域中已获得广泛的应用。近年来, 非硅介孔材料的制备与应用成为研究热点, 羟基磷酸盐作为无机材料的一种也引起了广泛的关注。肖丰收等<sup>[3]</sup>研究发现, 羟基磷酸铜是一种具有良好应用前景的新型催化材料, 在温和条件下的一系列绿色氧化过程中表现出优异的催化性能, 可惜该材料

不存在介孔纳米结构。目前, 仅有少量文献报道介孔磷酸盐的合成<sup>[4]</sup>, 在介孔磷酸盐的基础上引入羟基, 因结构复杂而大大增加介孔形成的难度, 迄今对介孔羟基磷酸盐的合成鲜有报道。介孔羟基磷酸盐不仅拥有可提供活性中心的多孔结构, 还拥有丰富表面羟基可加强与反应物之间的相互作用而活化官能团。笔者利用反相微乳液-溶剂热合成法成功合成纳米级介孔羟基磷酸铁(Na<sub>4.55</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>0.45</sub>O), 羟基磷酸铁本身不仅具有还原性, 有利于催化反应的进行, 而且还拥有介孔微观结构, 有利于质量的传

收稿日期: 2016-03-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21303085); 江苏省自然科学基金(BK20130901, BK20130930)

作者简介: 刘成(1991-), 男, 硕士生, 研究方向为工业催化, 1054390622@qq.com; 刘俊华(1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, liujh2007@aliyun.com。

递。因此,以沉积-沉淀法制备的金-介孔羟基磷酸铁负载型催化剂对苯乙烯环氧化反应表现出了较好的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 介孔羟基磷酸铁的制备

将硝酸铁[ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 10.1 g]、磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 3.40 g) ( $\text{Fe}/\text{P}$  摩尔比 = 1) 溶于 8 mL 去离子水中, 构成水相, 记作溶液 1。在 250 mL 圆底烧瓶中加入正丁醇 5 mL、环己烷 40 mL ( $\text{O}/\text{W}$  摩尔比 = 5:1), 25°C 下水浴加热, 再加入十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 4 g、壬基酚聚氧乙烯醚 (NP-9) 5 mL, 搅拌形成透明溶液, 记作溶液 2。将溶液 1、溶液 2 两相混合, 以 4 mol/L NaOH 调 pH 至 10, 继续搅拌 12 h。转移入水热合成釜, 200°C 反应 2 d。将水热合成釜产物破乳、抽滤, 80°C 真空干燥过夜, 500°C 焙烧 6 h。

### 1.2 金-羟基磷酸铁的制备

Au-SIHP 催化剂采用以下方法制备。沉积-沉淀法: 在 100 mL 圆底烧瓶中加入 0.5 g 羟基磷酸铁、一定量的沉淀剂 (尿素或氢氧化钠), 加入适量水和氯金酸, 在 80°C 下回流搅拌 8 h, 将浆体过滤, 洗涤, 80°C 彻夜真空干燥, 550°C 焙烧 5 h。浸渍法: 称取 0.5 g 羟基磷酸铁, 加入适量水和氯金酸, 在 80°C 下回流搅拌 8 h, 将浆体过滤, 洗涤, 80°C 彻夜

真空干燥, 550°C 焙烧 5 h。还原法: 取一定量的氯金酸溶于 50 mL 去离子水中, 随后加入 1 g 羟基磷酸铁, 搅拌 2 min 后加入一定量的氨水溶液, 继而在室温下搅拌 12 h, 洗去所得浆体中的氯离子, 缓慢滴加  $\text{NaBH}_4$  水溶液, 持续搅拌 1 h 后 80°C 真空干燥备用。

### 1.3 催化剂表征

催化剂的晶相结构的测定在日本理学公司 Rigaku D/Max-2500V 型 X 射线衍射 (XRD) 仪上进行, Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.1154 \text{ nm}$ ), 扫描范围  $2\theta$  为  $5 \sim 80^\circ$ 。利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2010 型物理吸附仪并在液氮温度下测定材料的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线, 确定样品的比表面积和孔结构。利用英国 V G Scitntific 公司生产的 ESCAL-AB 210 XPS/AES 型能谱仪测定样品表面组成与化学态, MgK $\alpha$  激发源。样品的红外光谱 (FT-IR) 在 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪上进行, KBr 压片。样品形貌在日本 JEOL 公司生产的 JSM25600 L 型扫描电镜 (SEM) 上观察。颗粒的大小和形态在日本 JEOL 公司 JEM21200EX 型透射电镜 (TEM) 上观测。活性组分质量分数采用美国 Varian 公司生产的 ICP-OES 720ES 进行分析。

### 1.4 催化反应测试

催化反应在配有冷凝管、油浴槽与电磁搅拌装置的 100 mL 圆底烧瓶中进行。在 100 mL 圆底烧瓶

(上接第 86 页)

V-0 级; ELS-0 ~ ELS-5 的热释放速率、总热释放、质量损失均显著降低, 以 EFP-5 最为明显。表明一定比例的 LDHs 与 SG 对 EVA 均有一定的阻燃作用。

(2) 未点火时, 只有 ELS-3 ~ ELS-5 的生烟量明显降低, 其他样品效果不明显; 点火时, LDHs/SG 对 EVA 均有显著的抑烟作用, 其中 ELS-5 抑烟效果最显著, SOD 始终保持在 90% 以上。

## 参考文献

[1] 伍小明, 李明. 乙烯-醋酸乙烯 (EVA) 树脂的生产及市场分析 [J]. 乙醛醋酸化工, 2015 (11): 8-13.

[2] Elbasuney S. Surface engineering of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles for polymer flame retardancy [J]. Powder Technology, 2015, 277: 63-73.

[3] 陈冬梅, 吴俊. 共沉淀法制备 Zn-Al 水滑石 [J]. Guizhou Chemical Industry, 2009, 34 (6): 7-10.

[4] Niu Y Z, Qu R J, Chen H, *et al.* Synthesis of silica gel supported salicylaldehyde modified PAMAM dendrimers for the effective removal of Hg(II) from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, (278): 267-278.

[5] Li L, Qian Y, Jiao C M. Influence of red phosphorus on the flame-retardant properties of ethylene vinyl acetate/layered double hydroxides composites [J]. Iranian Polymer Journal, 2012, 21 (9): 557-568.

[6] Ye L, Miao Y, Yan H, *et al.* The synergistic effects of boroxo siloxanes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH blends [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98 (4): 868-874.

[7] Jia C, Qian Y, Chen X, *et al.* Flame retardant ethylene-vinyl acetate composites based on layered double hydroxides with zinc hydroxystannate [J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54 (12): 2918-2924.

[8] Jiao C M, Chen X L. Influence of fumed silica on the flame-retardant properties of ethylene vinyl acetate/aluminum hydroxide composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120 (3): 1285-1289. ■

中依次加入 0.02 g 催化剂、5 mL 溶剂、2 mL 叔丁基过氧化氢(TBHP 70%)和 0.5 mL(4 mmol)苯乙烯后搅拌 5 min 使其混合均匀,接着将反应瓶置于已达预定反应温度的油浴槽中。反应一定时间后待油浴冷却,过滤反应液,进行气相色谱分析。利用 GC9560 型气相色谱仪(上海华爱色谱)对样品进行分析,底物与产物均采用标样校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

Au-SIHP 催化剂的 XRD 和 FT-IR 谱图如图 1 所示。由图 1(a)可知,尖锐的衍射峰表明羟基磷酸铁是良好的单斜晶系,介孔羟基磷酸铁晶型结构中具有交替链接的 Fe-O-Fe、O-Fe-O 链,角度分别为 129.8、180°,铁离子中心相连接的氧桥以无序的方式质子或 1/6 Na 相链接,形成 1 个活性中心<sup>[5]</sup>,其特征衍射峰与标准卡片(JCPDS:No. 52-1393)基本一致,可以确定羟基磷酸铁的结构式为  $\text{Na}_{4.55}(\text{FePO}_4)_2\text{H}_{0.45}\text{O}$ 。由图 1(b)可知,在  $3436\text{ cm}^{-1}$  和  $3590\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰主要为羟基的吸收峰,与文献所报道羟基磷酸铁中羟基的值基本一致<sup>[6]</sup>,561、694  $\text{cm}^{-1}$  和  $1006\text{ cm}^{-1}$  处对应的是  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征吸收峰,金与羟基磷酸铁之间未形成共价键。

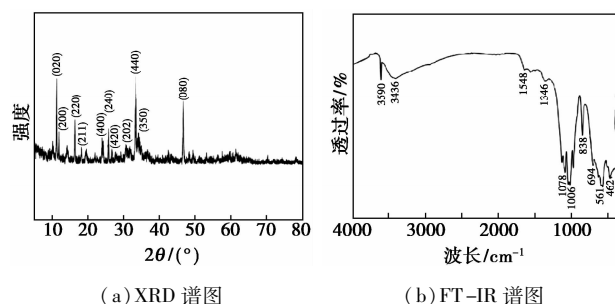


图 1 Au-SIHP 催化剂的 XRD 谱和 FT-IR 谱

催化剂的 SEM 及使用前后 TEM 图如图 2 所示。由图 2(a)、图 2(b)可以看出,纳米金使用前后均能均匀分散,但催化剂使用后粒径轻微增加(使用后纳米金粒径由 5 nm 增至 7 nm);由图 2(c)可以看出,羟基磷酸铁的纳米微球结构由若干个纳米微球堆积而成,其直径约为 20~30 nm,良好的球状结构可以保证纳米金的均匀分散,而载体本身与纳米金较强的相互作用(静电作用)也保证了纳米金的均匀分散<sup>[7]</sup>,Au-SIHP 的纳米尺寸为其具有良好的催化活性提供了可能。

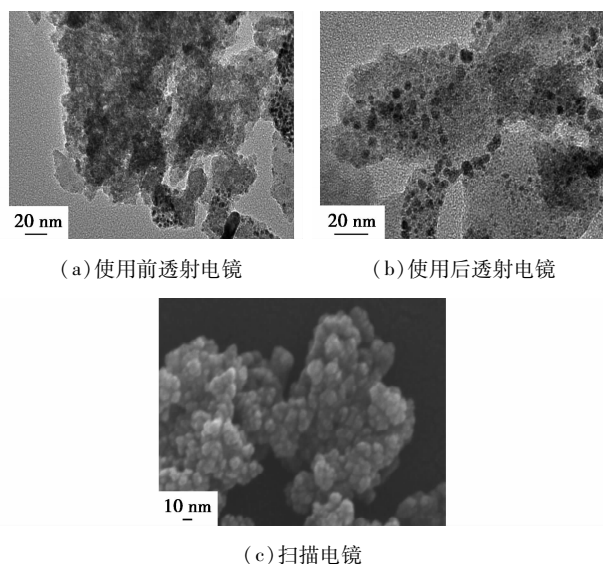


图 2 Au-SIHP 催化剂的扫描电镜及使用前后的透射电镜照片

Au-SIHP 催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图如图 3 所示。其比表面积、孔容、孔径分别为  $68.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.00515\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $3.8\text{ nm}$ ,实验过程中,碱性条件下模板剂的存在促进微(纳)级介孔羟基磷酸铁的形成,而酸性和中性下未能成功合成介孔羟基磷酸铁。

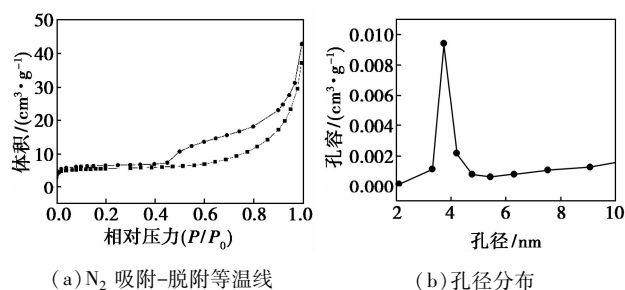


图 3 Au-SIHP 催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图

Au-SIHP 催化剂的 Au 4f 与 Fe2p 结合能谱图如图 4 所示。由图 4(a)可知,Au-SIHP 催化剂中 Au 以 +1、+3 混合价态存在,84.1 eV 与 86.7 eV 处分别对应相应价态金的  $4f_{7/2}$  结合能,而  $\text{Au}^+$ 、 $\text{Au}^{3+}$  的  $4f_{7/2}$  结合能的文献值分别为 85.8 eV 与 87.3 eV<sup>[8]</sup>,与之比较, $\text{Au}^+$ (84.1 eV)的结合能有 1.7 eV 的负移, $\text{Au}^{3+}$ (86.7 eV)的结合能有 0.6 eV 的负移,这是由于纳米金与载体之间的相互作用使得 Au 4f 结合能有所降低。由图 4(b)可知,SIHP 负载纳米金后 Fe2p(711.9 eV)的结合能有 0.2 eV 的正移,这是由于  $\text{Au}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$  的存在而引起的<sup>[9]</sup>,进一步证实该相互作用的存在,这为催化剂良好的催

化性能提供了可能。

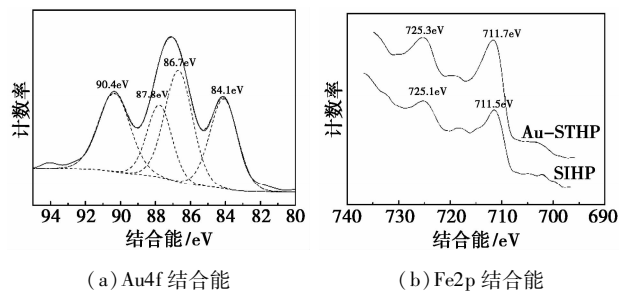


图4 Au-SIHP催化剂的Au 4f和Fe2p结合能

## 2.2 苯乙烯环氧化反应

### 2.2.1 不同制备方法的影响

首先对以沉积-沉淀法(尿素、氢氧化钠为沉淀剂)、直接负载法、还原法得到的金-羟基磷酸铁(Au质量分数为5%)催化剂用于苯乙烯环氧化反应的性能进行了研究,结果如表1所示。苯乙烯氧化的反应产物主要有苯甲醛(BA)、环氧苯乙烷(SO)以及一些未知产物。从表1可以看出,DP(NaOH)、IM、Reduction法所制备的催化剂的环氧苯乙烷产率均低于DP(urea)法,故采用沉积-沉淀法(尿素为沉淀剂)制备Au-SIHP催化剂。

表1 不同制备方法对苯乙烯催化性能的影响<sup>①</sup>

制备方法 <sup>②</sup>	苯乙烯 转化率/% <sup>③</sup>	产物选择性/%		
		SO	BA	未知产物
DP(尿素)	67.1	89.0	9.0	2.0
DP(NaOH)	31.5	62.3	3.3	34.4
IM	42.1	58.2	32.4	9.4
Reduction法	76.8	78.1	19.4	2.5

注:①反应条件: Au-SIHP催化剂0.02 g, CH<sub>3</sub>CN 5 mL, TBHP(70%水)2 mL, 苯乙烯4 mmol, 82℃, 10 h; ②Au-SIHP催化剂不同的制备方法: DP(沉积-沉淀法), 尿素和NaOH作为沉淀剂, IM: 浸渍法, reduction(还原法): 用KBH<sub>4</sub>处理, ③GC检测。

### 2.2.2 纳米金负载量的影响

以乙腈为溶剂, 考察了不同质量分数纳米金的Au-SIHP(以尿素为沉淀剂)催化剂对苯乙烯环氧化反应的催化性能, 结果如表2所示。从表2可以看出, 随着纳米金质量分数的增加, 苯乙烯的转化率和环氧苯乙烷的选择性均呈现先增后减, 当纳米金质量分数增至7%后, 苯乙烯的转化率下降, 当纳米金质量分数增至5%后, 环氧苯乙烷的选择性也随之下降, 当纳米金质量分数为5%时, 环氧苯乙烷的产率最大。故纳米金负载量并非越高越好。

表2 纳米金质量分数对苯乙烯氧化催化性能的影响<sup>①</sup>

纳米金 质量分数/% <sup>②</sup>	苯乙烯 转化率/% <sup>③</sup>	产物选择性/%		
		SO	BA	未知产物
10	45.9	63.6	22.0	14.4
7	53.2	59.6	20.3	20.1
5	67.1	89.0	9.0	2.0
3	63.7	79.5	17.0	3.5
1	62.0	71.1	26.0	2.9

注: ①反应条件: Au-SIHP催化剂0.02 g, CH<sub>3</sub>CN 5 mL, TBHP(70%水)2 mL, 苯乙烯4 mmol, 82℃, 10 h; ②Au-SIHP催化剂制备方法为DP(沉积-沉淀法); ③GC检测。

### 2.2.3 不同溶剂的影响

以质量分数为5.0%的Au-SIHP(尿素为沉淀剂)为催化剂, 考察乙腈、甲醇、二氯乙烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈-DMF等不同溶剂对苯乙烯环氧化反应性能的影响, 结果如表3所示。由表3可以看出, 在相同条件下, 不同溶剂对苯乙烯催化反应结果具有较大影响, 通常溶剂极性大小并由介电常数确定乙腈(37.5) < 甲醇(64.5) < 1,2-二氯乙烷(83.48) < DMF(109.5), 随着溶剂极性的升高, 苯乙烯的转化率不断降低, 其选择性也略有下降, 溶剂的极性影响反应的进行。当使用乙腈-DMF(体积比为9:1)混合溶剂时, 苯乙烯的转化率为34.8%, 环氧化选择性为92.9%, 其选择性略有上升。乙腈对提高反应活性有利, DMF对反应选择性有利<sup>[10]</sup>。综合分析, 以乙腈为溶剂时, 转化率为67.1%, 环氧化选择性为89.0%, 所得目标产物的产率最大。这是因为羟基磷酸铁自身形成铁离子空位, 具有还原性, 能够加速氧化<sup>[11]</sup>, 并且羟基磷酸铁具有羟基、介孔结构, 有利于质量的传递, 还加强了其与乙腈、叔丁基过氧化氢、苯乙烯之间的相互作用, 因而具有优异的催化活性。故合适的溶剂为乙腈。

表3 不同溶剂对苯乙烯催化性能的影响<sup>①</sup>

溶剂	苯乙烯 转化率/% <sup>③</sup>	产物选择性/%		
		SO	BA	未知产物
CH <sub>3</sub> CN	67.1	89.0	9.0	2.0
CH <sub>3</sub> OH	47.5	85.7	12.1	2.2
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	37.4	80.5	16.8	2.7
DMF	14.8	61.3	28.0	10.7
CH <sub>3</sub> CN-DMF <sup>②</sup>	38.4	92.9	7.1	—

注: ①反应条件: Au-SIHP催化剂0.02 g, 溶剂5 mL, TBHP(70%水)2 mL, 苯乙烯4 mmol, 82℃, 10 h; ②V(CH<sub>3</sub>CN): V(DMF) = 9:1; ③GC检测。

### 2.2.4 不同底物物质的量对反应的影响

为了进一步提升催化剂的效率,考察了不同物质的量的苯乙烯对反应的影响,结果如表4所示。由表4可以看出,随着苯乙烯物质的量的增加,催化剂活性和目标产物选择性均呈现先增后减的规律,故苯乙烯环氧化时其浓度具有饱和值,并非越大越好,从表4中可以看出,苯乙烯环氧化时的合适物质的量为4 mmol。

表4 不同浓度苯乙烯对苯乙烯催化性能的影响<sup>①</sup>

苯乙烯物质的量/mmole	苯乙烯转化率/% <sup>②</sup>	产物选择性/%		
		SO	BA	未知产物
2	42.4	46.6	50.8	2.6
4	67.1	89.0	9.0	2.0
6	41.1	82.4	16.1	1.5
8	34.4	81.8	17.0	1.2
16	9.6	54.5	42.8	2.7

注:①反应条件: Au-SIHP 催化剂 0.02 g, CH<sub>3</sub>CN 5 mL, TBHP (70% 水) 2 mL, 苯乙烯, 82℃, 10 h; ②GC 检测。

### 2.2.5 催化剂重复性试验

采用上述 Au-SIHP 催化剂, 乙腈为溶剂, 对催化剂使用的重复性进行研究, 结果如表5所示。实验结果表明, 催化剂重复使用5次后, 转化率为55.8%, 选择性为90.0%, 催化剂使用5次后活性虽略有下降, 但仍能维持在较高的水平, 而选择性基本保持不变, 故催化剂具有较好的重复使用性。ICP分析反应后滤液未发现金的存在, 表明载体-金相互作用的存在能够避免活性组分的流失。而反应后催化剂的TEM照片表明纳米金粒径有所增加, 故催化剂活性降低与之有关。

表5 催化剂的重复使用性<sup>①</sup>

重复次数	苯乙烯转化率/% <sup>②</sup>	产物选择性/%		
		SO	BA	未知产物
1	67.1	89.0	9.0	2.0
2	64.4	80.5	9.5	10.0
3	60.0	86.6	10.9	2.5
4	57.1	85.3	12.4	2.3
5	55.8	90.0	8.1	1.9

注:①反应条件: Au-SIHP 催化剂 0.02 g, CH<sub>3</sub>CN 5 mL, TBHP (70% 水) 2 mL, 苯乙烯 4 mmol, 82℃, 10 h; ②GC 检测。

## 3 结论

采用反相微乳液-溶剂热合成法制得羟基磷酸

铁, 进而以沉积-沉淀法制备 Au-SIHP 催化剂。利用 FT-IR、XRD、BET 等表征结果表明其拥有介孔微观结构, 其结构较为稳定, 拥有良好的孔径分布。SEM、TEM 分析表明, 羟基磷酸铁微晶的直径为 20~30 nm, 纳米金能够实现在羟基磷酸铁上的良好分散, 粒径约为 5 nm。XPS 分析结果表明, 金活性组分的价态主要为 Au(III), 而纳米金与羟基磷酸铁之间相互作用有利于苯乙烯氧化反应的进行。优化条件下苯乙烯的转化率为 67.1%, 环氧苯乙烷的选择性为 89.0%。

## 参考文献

- [1] de Brito S Neto A, Pinheiro L G, Filho J M, *et al.* Studies on styrene selective oxidation over iron-based catalysts: Reaction parameters effects[J]. *Fuel*, 2015, 150:305-317.
- [2] Kresge MEL C T, Roth W J, Vartuli J C, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359:710- .
- [3] Xiao F-S, Sun J, Meng X, *et al.* Synthesis and structure of copper hydroxyphosphate and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199(2):273-281.
- [4] Pillai U R, Sahle-Demessie E. Mesoporous iron phosphate as an active, selective and recyclable catalyst for the synthesis of nopol by Prins condensation[J]. *Chem Commun*, 2004, (7):826-827.
- [5] Bridson J N, Quinlan S E, Tremaine P R. Synthesis and crystal structure of maricite and sodium iron(III) hydroxyphosphate[J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(3):763-768.
- [6] Ziemiak S, Opalka E. Magnetite stability in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures[M]. NY (United States): Knolls Atomic Power Lab, Schenectady, 1992.
- [7] 王路存, 等. 高性能纳米金催化剂的研究进展[J]. *石油化工*, 2007, 36(9):869-875.
- [8] Chen H, Jia X, Li Y, *et al.* Controlled surface properties of Au/ZSM5 catalysts and their effects in the selective oxidation of ethanol [J]. *Catalysis Today*, 2015, 256:153-60.
- [9] Visco A M, Neri F, Neri G, *et al.* Galvagno, X-ray photoelectron spectroscopy of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, (1):2869-2873.
- [10] Liu J, Wang F, Qi S, *et al.* Highly selective epoxidation of styrene over gold-silica catalysts via one-pot synthesis; Synthesis, characterization, and catalytic application [J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(3):769-74.
- [11] Rouzies D, Millet J, Sam D S H, *et al.* Isobutyric acid oxidative dehydrogenation over iron hydroxyphosphates. I. Catalytic properties and role of water[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 124(2):189-203. ■