

铁矿增强石墨相氮化碳光催化降解四环素性能及机理研究

周彤,董国辉*

(陕西科技大学环境科学与工程学院,陕西西安843300)

摘要:为提高纯氮化碳的光催化性能,增强其在处理污水中抗生素的应用,采用水热一步合成法成功合成了CN/FeS₂、CN/Fe₂O₃、Fe₂O₃/FeS₂复合材料。XRD、FT-IR分析结果表明,复合材料被成功制备。阐述了Z型异质结CN/FeS₂中CN和FeS₂之间的电子传输方式。ESR测试结果表明,超氧自由基为催化过程中的主要活性物种,其中CN/FeS₂降解四环素效率高达97%,经过6次降解循环后效率降低11%。该研究为光催化合成、设计和净化污染物开辟了新途径。

关键词:氮化碳;三氧化二铁;黄铁矿;光催化;四环素

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)04-0106-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.021

Study on photocatalytic degradation and mechanism of tetracycline by iron ore-enhanced graphite phase carbon nitride

ZHOU Tong, DONG Guo-hui*

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 843300, China)

Abstract: In order to improve the photocatalytic performance of pure carbon nitride and enhance its application in wastewater treatment antibiotics, CN/FeS₂, CN/Fe₂O₃, and Fe₂O₃/FeS₂ composites are successfully synthesized via hydrothermal one-step synthesis method. The results by XRD and FT-IR analysis show that the composites are successfully prepared, a Z-type heterojunction CN/FeS₂ is suggested, and the electron transport mode between CN and FeS₂ is described. ESR test show that superoxide free radicals represent the main active species in the catalytic process, and the efficiency of CN/FeS₂ in degrading tetracycline is as high as 97%. After six degradation cycles, the efficiency declines by 11%. This study opens up a new way for photocatalytic synthesis, as well as the design and purification of pollutants.

Key words: carbon nitride; iron sesquioxide; pyrite; photocatalysis; tetracycline

随着人口的不断增长和经济的快速发展,我国已成为世界上最大的抗生素生产和消费国^[1]。大多数抗生素残留最终通过污水处理厂的流出物进入自然环境,造成慢性和严重的抗生素耐药性细菌和抗生素抗性基因污染^[2-4]。四环素是世界第2大抗生素,年产量达数千吨^[5-6]。由于其稳定性长、生物降解性低,在不同的水源甚至饮用水中经常检测到四环素,这使得常规处理工艺无法对其进行消除^[7]。因此,从废水中去除这类生物难降解污染物具有迫切而重要的意义。高级氧化工艺(AOPs)是降解抗生素的有效方法,其中,光催化在高效、清洁能源和温和环境中可持续方面具有优势^[8-9]。因此,光催化已成为AOPs工艺的主要选择之一。

石墨氮化碳(g-C₃N₄)作为一种非金属聚合物半导体材料,具有合适的带隙(约2.7 eV)和优异的热化学稳定性,其作为热门光催化剂在环境净化方面备受关注^[10-12],尽管如此,g-C₃N₄仍然存在一定程度的缺点,如比表面积低、可见光吸收能力差和电荷转移传输效率缓慢,为了解决纯氮化碳自身的缺点^[13],目前研究一般选择掺杂、构建异质结等方法对其改性^[14-17]。

赤铁矿(α -Fe₂O₃)由于带隙较窄(2.0~2.2 eV),也是一种很有前景的光催化材料。赤铁矿的吸收带高达600 nm,是目前最廉价的光催化材料之一。黄铁矿是铁的硫化物(FeS₂),是地球表面含量最丰富的硫化矿物之一,FeS₂具有合适的禁带宽度、

收稿日期:2023-11-27;修回日期:2024-01-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21876104,21603109)

作者简介:周彤(2000-),女,硕士生,研究方向为光催化,tongzhou0203@163.com;董国辉(1984-),男,博士,教授,研究方向为光催化材料活性的提高以及能量转化机理、固体废弃物资源化等,通讯联系人,dongguohui@sust.edu.cn。

较高的光吸收系数和合适的载流子扩散距离等优异的光学特性,理论上其作为光催化剂具有优良的光催化活性。

笔者通过引入黄铁矿和赤铁矿与纯氮化碳进行复合成功制备了 CN/FeS₂、CN/Fe₂O₃、Fe₂O₃/FeS₂ 复合材料,CN 和 FeS₂ 之间相互作用形成一种 Z 型异质结,有效地形成了电子转移通道,从而有效地抑制了光生载流子的复合,为了证明材料的光催化性能,将其用于四环素的降解。通过自由基捕获实验,证实超氧自由基是其中降解过程中起主要作用的活性物种,同时对其进行 6 次循环降解实验。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

三聚氰胺、七水·硫酸亚铁、五水·硫代硫酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、氯化钠和硫酸钠、乙二醇、乙醇、硫酸钡、氯化镁、氯化钾、四环素。

1.2 仪器

傅里叶变换红外光谱仪;紫外-可见分光光度计;气体吸附分析仪;电子能谱仪。

2 实验方法

2.1 氮化碳光催化剂的合成

将 5 g 三聚氰胺作为前驱体,放置氧化铝坩埚中,常压条件下在马弗炉中 550℃ 煅烧 4 h,其升温速率为 10℃/min。煅烧后得到淡黄色固体(g-C₃N₄),将其研磨后储存备用。

2.2 氮化碳/二硫化亚铁光催化剂的合成

称取 2 g 氮化碳固体粉末,加入 50 mL 超纯水并超声 60 min。超声结束后加入 25 mL 乙醇、12.5 mL 乙二醇、2.37 g 七水·硫酸亚铁,混合均匀后超声 10 min。超声结束后加入 8.4 g 五水·硫代硫酸钠,继续超声 10 min。随后将上述样品转至三颈烧瓶中 80℃ 水浴加热 3 h。水浴加热结束后将其转至水热反应釜中 180 min 水热反应 960 min,随后离心洗涤干燥,研磨后储存备用。

氮化碳/氧化亚铁、二硫化亚铁/氧化亚铁光催化剂的合成与上述步骤相同。

2.3 光催化性能测试

为了测试不同样品的光催化性能,选择四环素(TC)为模拟污染物。可见光光源选用 300 W 带紫外截止滤光片($\lambda < 420$ nm)的氙灯。在每次 TC 降解实验中,先取 50 mg 样品和 20 mg/L TC(50 mL)在黑暗条件下搅拌 120 min,达到吸附平衡。随后,

开灯启动 TC 的光降解过程,光降解过程中,每隔一段时间提取 5 mL 悬液,用紫外-可见分光光度计检测 TC 浓度。

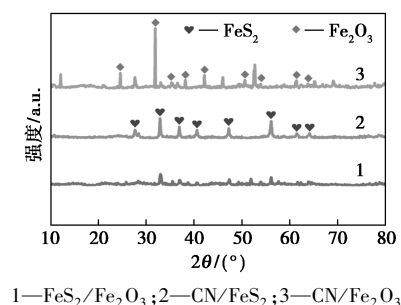
2.4 活性氧鉴定实验

为了证实活性氧物质对四环素的去除作用,选择了一些物质作为活性氧的猝灭剂,其中,异丙醇(IPA, 5 mmol/L)作为·OH 的猝灭剂;选择抗坏血酸(ASA, 5 mmol/L)作为·O₂ 的猝灭剂;选用碘化钾(KI, 5 mmol/L)作为 h⁺ 的猝灭剂。其他操作方法与光催化降解实验过程相同。

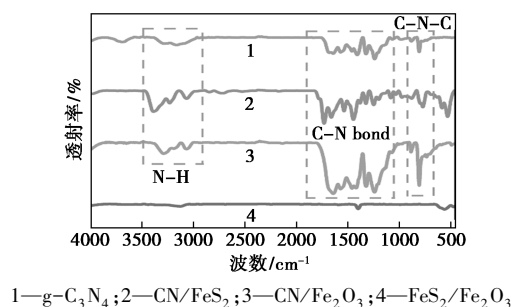
3 结果与分析

3.1 结构与形态

样品的 XRD 和 FT-IR 谱图如图 1 所示。



(a) 样品的 XRD 谱图



(b) 傅里叶红外谱图

图 1 样品的 XRD 和 FT-IR 谱图

由图 1(a)中可以看出,复合样品 CN/Fe₂O₃ 的特征峰与赤铁矿(Fe₂O₃, jcpds NO.33-0664)的一致^[18],表明复合样品中存在 Fe₂O₃。此外,复合样品 CN/FeS₂ 的特征峰与黄铁矿(FeS₂, jcpds NO.42-1340)一致^[19],表明复合材料中存在 FeS₂。从图 1(b)中可以看出,对于纯 g-C₃N₄, 806 cm⁻¹ 处的衍射峰为三嗪环中 C—N—C 的特征峰, 1 240~1 650 cm⁻¹ 处的衍射峰为三嗪环的拉伸振动, 2 990~3 380 cm⁻¹ 处的衍射峰为 N—H 的拉伸振动^[20]。CN/FeS₂ 和 CN/Fe₂O₃ 的衍射峰位置与氮化碳的衍射峰位置一致,说明水热合成过程中基本没有破坏氮化碳的基

本骨架。综上所述,XRD 图谱与 FT-IR 图谱的分析结果表明复合光催化剂的成功合成。

3.2 光催化活性

通过光催化降解四环素 (TC) 来表征不同样品的的光催化性能,结果如图 2 所示。

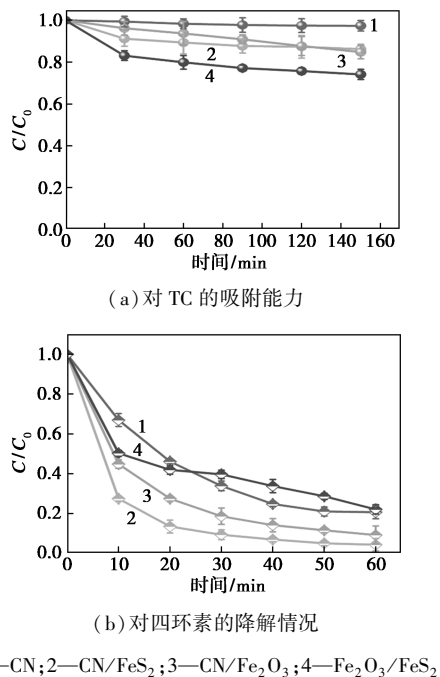


图 2 CN、CN/FeS₂、CN/Fe₂O₃ 和 Fe₂O₃/FeS₂ 对 TC 的吸附能力和降解情况

从图 2 中可以看出,在黑暗条件下,降解体系的吸附-解吸在 90 min 达到平衡,复合材料的吸附能力也有所提高。根据这一结果,在光照之前先将材料进行黑暗吸附 90 min,再进行光照 60 min 的降解,CN/Fe₂O₃ 的降解效率达到了 95%,其中降解效果最好的复合材料 CN/FeS₂ 则达到了 97%。综上所述,CN/FeS₂ 和 CN/Fe₂O₃ 的降解效果均高于纯氮化碳的降解效果,这是由于 CN 和 FeS₂、CN 和 Fe₂O₃ 之间存在协同作用。

3.3 光催化机理的研究

在光催化降解四环素实验中,光催化剂 CN/FeS₂ 的降解效果最好,为了进一步研究其光催化机理,采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析确定了 CN/FeS₂ 表面电子价态和元素组成,结果如图 3 所示。

从图 3(a)中可以看出,氮化碳在 288.2 eV 和 284.8 eV 处有 2 个突出的峰,分别对应于 N=C—N 和 C—C/C=C 键^[21],复合材料 CN/FeS₂ 中也出现相同的峰,但是 CN/FeS₂ 复合材料中的特征峰略微向结合能大的方向偏移,这是由于 CN/FeS₂ 复合材料中氮化碳的表面电子流失,导致 CN/FeS₂ 复合材

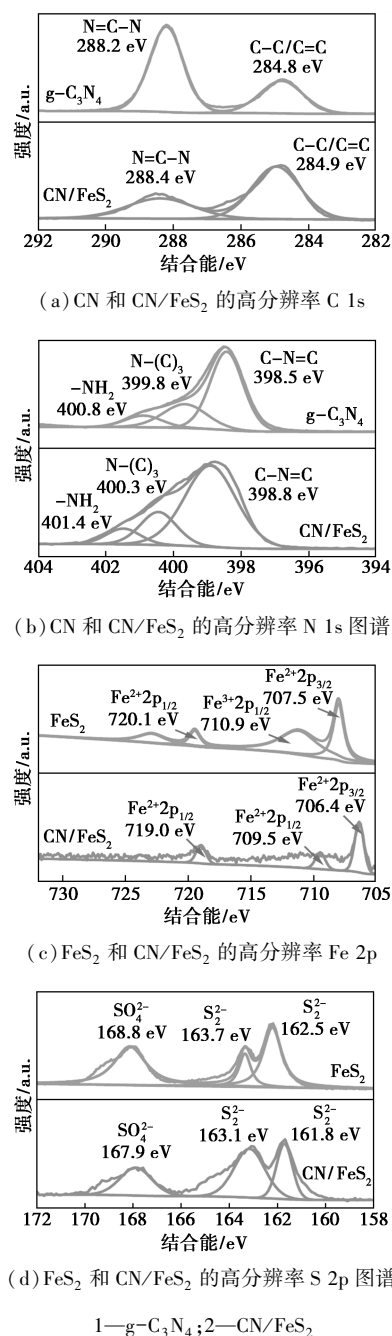


图 3 CN 和 CN/FeS₂ 及 FeS₂ 和 CN/FeS₂ 的 XPS 图谱

料的电子云密度减弱。从图 3(b)中可以看出,高分辨率 N 1s 光谱中出现以下 3 个峰:三嗪环中 sp² 杂化氮(C—N=C)为 398.5 eV、桥接氮(N—(C)₃)为 399.8 eV、带氢氨基(—NH₂)为 400.8 eV。与氮化碳相比,CN/FeS₂ 复合材料的氮谱峰也向结合能更高的峰偏移,说明 CN/FeS₂ 复合材料中氮化碳的表面电子流失,这与其碳谱的偏移情况一致。从图 3(c)中可以看出,Fe 2p 光谱在 720.1、710.9 eV 和 707.5 eV 处有 3 个峰,分别归属于 Fe²⁺ 2p_{1/2}、Fe³⁺

$2p_{1/2}$ 和 $Fe^{2+} 2p_{3/2}$; CN/FeS₂ 复合材料的铁谱峰向结合能更低的峰偏移,这是由于 CN/FeS₂ 复合材料中 FeS₂ 的表面有电子流入,导致 CN/FeS₂ 复合材料的电子云密度增大。从图 3(d)中可以看出,FeS₂ 的 S 2p 图谱分别在 168.8、163.7、162.5 eV 出现特征峰,分别对应于 SO_4^{2-} 和 S_2^{2-} ; CN/FeS₂ 复合材料的硫谱峰向结合能更低的峰偏移,这与 CN/FeS₂ 复合材料的铁谱偏移情况一致。表明氮化碳与二硫化亚铁之间形成异质结,由于异质结的构建,氮化碳与二硫化亚铁之间相互作用形成电子转移通道,氮化碳的表面电子转移到二硫化亚铁中,导致氮化碳表面电子减少,二硫化亚铁表面电子增多。

瞬态光电流响应被用于研究光生载流子的产生和界面转移过程,因为瞬态光电流响应可以反映光生载流子分离效率。CN 与 CN/FeS₂ 的光电流响应及其阻抗图如图 4 所示。

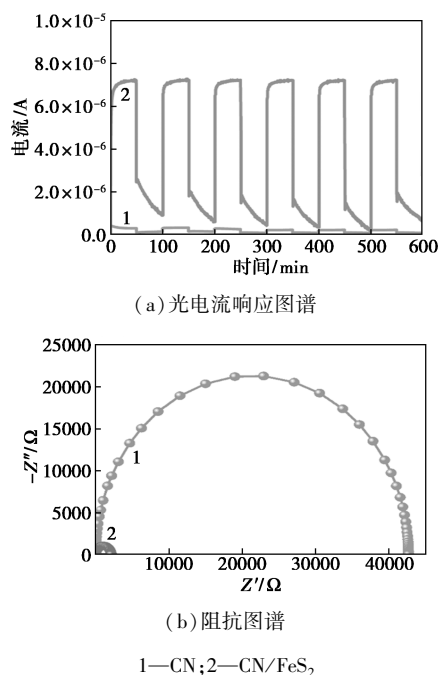
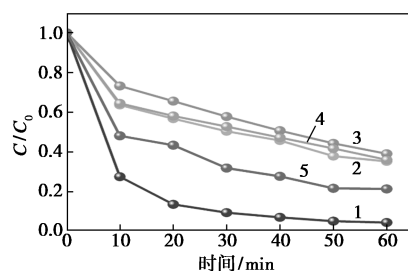


图 4 CN 与 CN/FeS₂ 的光电流响应图及其阻抗图

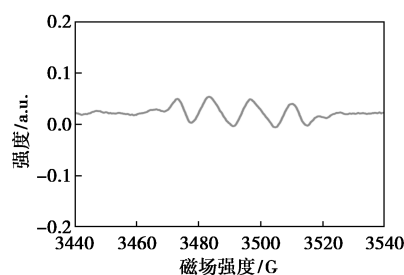
从图 4(a)中可以看出,CN/FeS₂ 复合材料表现出最高的光电流密度,结合 XPS 分析结果来看,这是因为在 CN/FeS₂ 之间形成的异质结更有利于电荷分离和转移。此外,从图 4(b)中可以看出,CN/FeS₂ 复合材料的阻抗远远低于 CN,表明异质结的构建可以显著抑制光生电子空穴的复合,从而提高光催化降解效率。

为了进一步明确 CN/FeS₂ 二元复合材料降解 TC 的机理,进行了自由基捕获实验,结果如图 5 所示。



1—未加猝灭剂;2—IPA/ $\cdot OH$;3— $AgNO_3/e^-$;4— KI/h^+ ;5— $ASA/\cdot O_2^-$

(a) 不同猝灭剂捕获实验的浓度变化

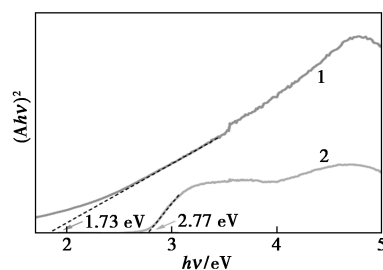


(b) ESR 谱图

图 5 不同猝灭剂捕获实验的浓度变化及 ESR 谱图

从图 5(a)中可以看出,选择抗坏血酸(ASA)、碘化钾(KI)、异丙醇(IPA)和硝酸银($AgNO_3$)分别作为超氧自由基($\cdot O_2^-$)、空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot OH$)和电子(e^-)的猝灭剂,其抑制率分别为 38%、35%、27%和 36%,其中超氧自由基($\cdot O_2^-$)起主要作用,超氧自由基的产生是由导带还原电子产生,所以电子(e^-)也产生同样的抑制效果,同时空穴(h^+)也产生一定的作用。为了进一步证实超氧的产生,采用电子自旋共振(ESR)测量方法检测了超氧自由基($\cdot O_2^-$),从图 5(b)中可以看出,在可见光照射下观察到 $DMPO-\cdot O_2^-$ (1:1:1:1:1 四重奏模式)对应的强峰,表明在 CN/FeS₂ 二元纳米复合体系中可以产生 $\cdot O_2^-$ 自由基。

为了进一步验证 CN/FeS₂ 之间形成异质结的假设,通过禁带宽度与 VB-XPS 测试了 CN 和 FeS₂ 的能带结构,结果如图 6 所示。



(a) C Tauc 图

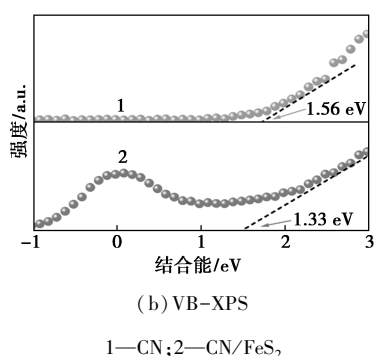


图 6 CN 与 CN/FeS₂ 的 Tauc 图及 VB-XPS 测试结果

从图 6(a)中可以看出,CN 和 FeS₂ 的带隙(E_g)分别为 2.77 eV 和 1.73 eV。从图 6(b)中可以看出,CN 和 FeS₂ 的价带位置分别为 1.56 eV 和 1.33 eV。

基于以上分析,提出了 CN/FeS₂ 可能的降解机理,结果如图 7 所示。根据图 5(b)的 ESR 测试结果,证明 CN/FeS₂ 复合材料在光照条件下可以产生超氧自由基,由于 $O_2/\cdot O_2^-$ 的氧化还原电位为 -0.33 eV,而 FeS₂ 的还原电位为 -0.4 eV,如果电子传输方式为 CN 导带的电子传输至 FeS₂ 的导带中,这种传输方式的结果只会产生微弱的超氧自由基信号强度,但是图 5(b)的 ESR 信号强度比较明显,所以提出 CN/FeS₂ 之间形成一种 Z 型异质结,这种异质结的电子传输方式为 FeS₂ 中的电子转移到 CN 的价带中,这种 Z 型异质结的构建方式不仅可以使电子保留在氮化碳的导带中,保持氮化碳的高还原能力,而且可以抑制氮化碳中的电子空穴的复合,提高了电子的利用率,从而提高复合材料的光催化活性。

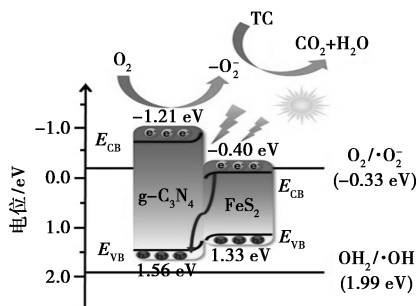


图 7 CN/FeS₂ 的光催化降解四环素机理图

3.4 稳定性测试

光催化剂的稳定性是影响光催化材料实际应用的关键参数。对 CN/FeS₂ 二元复合材料的稳定性进行连续 6 次循环测试,结果如表 1 所示。

表 1 CN/FeS₂ 的循环性实验

循环次数	1	2	3	4	5	6
降解效率/%	97	89	88	87	86	85

从表 1 中可以看出,复合光催化剂具有较高的稳定性。经过 6 次循环后,活性有了一定程度的下降,说明光催化剂性能基本稳定。

CN/FeS₂ 光催化剂降解 TC 前后的 XRD 谱图如图 8 所示。

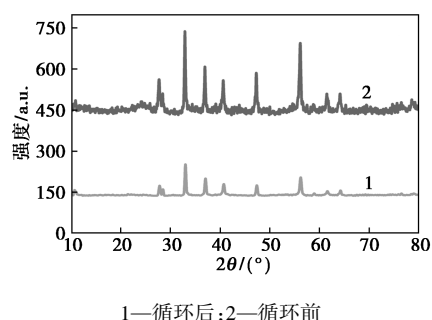


图 8 CN/FeS₂ 光催化循环前后的 XRD 谱

从图 8 中可以看出,光催化 TC 降解实验前后,CN/FeS₂ 光催化剂的 XRD 谱图基本保持不变。表明 CN/FeS₂ 二元纳米材料具有良好的活性稳定性和结构稳定性。

4 结论

通过一步水热法成功合成了 CN/FeS₂、CN/Fe₂O₃ 和 Fe₂O₃/FeS₂ 二元复合材料,通过引入 FeS₂ 和 Fe₂O₃ 提高了纯氮化碳的比表面积,分析了 CN/FeS₂ 复合材料的降解机理,提出 CN/FeS₂ 之间相互作用形成一种 Z 型异质结,这种异质结的构建使 CN 和 FeS₂ 之间有效的形成了电子转移通道,进一步提高了光生电子和空穴分离效率,通过降解四环素来测试材料光催化性能,其中 CN/FeS₂ 的降解效率达到了 97%,并且通过降解循环实验证明了材料具有良好的稳定性和循环利用性。

参考文献

- [1] Liu J L, Wong M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China[J]. Environment International, 2013, 59: 208-224.
- [2] Wistrand-Yuen E, Knopp M, Hjort K, et al. Evolution of high-level resistance during low-level antibiotic exposure[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1599.
- [3] McKinney C W, Pruden A. Ultraviolet disinfection of antibiotic resistant bacteria and their antibiotic resistance genes in water and wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(24): 13393-13400.
- [4] Qiao M, Ying G G, Singer A C, et al. Review of antibiotic resistance

- in China and its environment[J]. *Environment International*, 2018, 110: 160–172.
- [5] Yu J, Kiwi J, Zivkovic I, *et al.* Quantification of the local magnetized nanotube domains accelerating the photocatalytic removal of the emerging pollutant tetracycline [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 450–458.
- [6] 刘文杰, 孙静, 李信荣等. 硫化铋/钨酸铋/碳纳米管三元复合材料的制备及其光催化性能的研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(11): 172–178.
- [7] Yang X, Li Y, Kong F, *et al.* Effect of ZnFe-LDHs modified oyster shell on the removal of tetracyclines antibiotics and variation of tet genes in vertical flow constructed wetlands [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134093.
- [8] Lee S H, Choi D S, Kuk S K, *et al.* Photobiocatalysis: Activating redox enzymes by direct or indirect transfer of photoinduced electrons[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(27): 7958–7985.
- [9] Zhou Q Q, Zou Y Q, Lu L Q, *et al.* Visible-light-induced organic photochemical reactions through energy-transfer pathways [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(6): 1586–1604.
- [10] Mamba G, Mishra A K. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 347–377.
- [11] Liu D, Li C, Wu J, *et al.* Novel carbon-based sorbents for elemental mercury removal from gas streams: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123514.
- [12] Li G, Nie X, Chen J, *et al.* Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* using $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ hybrid photocatalyst synthesized using a hydrothermal-calcination approach [J]. *Water Research*, 2015, 86: 17–24.
- [13] Wang Y, Liu X, Liu J, *et al.* Carbon quantum dot implanted graphite carbon nitride nanotubes: Excellent charge separation and enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(20): 5867–5873.
- [14] Zhou Y, Yu M, Liang H, *et al.* Novel dual-effective Z-scheme heterojunction with $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Ti_3C_2 MXene and black phosphorus for improving visible light-induced degradation of ciprofloxacin [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120105.
- [15] Yang H, He D, Zhang T, *et al.* Magnetic carbon nanotubes/red phosphorus/graphitic carbon nitride heterojunction for highly efficient visible-light photocatalytic water disinfection [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143309.
- [16] Jiang L, Yuan X, Pan Y, *et al.* Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 388–406.
- [17] Liu C, Dai H, Tan C, *et al.* Photo-Fenton degradation of tetracycline over Z-scheme Fe- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunctions: Mechanism insight, degradation pathways and DFT calculation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121326.
- [18] Zhang Q, Rao G, Rogers J, *et al.* Novel anti-fouling $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanowire membranes for humic acid removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271: 180–187.
- [19] Goh M S, Moon H, Park H, *et al.* Sustainable and stable hydrogen production over petal-shaped CdS/FeS_2 S-scheme heterojunction by photocatalytic water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(65): 27911–27929.
- [20] Sun L, Feng Y, Ma K, *et al.* Synergistic effect of single-atom Ag and hierarchical tremella-like $g\text{-C}_3\text{N}_4$: Electronic structure regulation and multi-channel carriers transport for boosting photocatalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121106.
- [21] Chen L, Wang Y, Cheng S, *et al.* Nitrogen defects/boron dopants engineered tubular carbon nitride for efficient tetracycline hydrochloride photodegradation and hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120932. ■
- (上接第 105 页)
- [11] Liu Y, Zhao N, Xian H, *et al.* Facilely synthesized H-mordenite nanosheet assembly for carbonylation of dimethyl ether [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(16): 8398–8403.
- [12] Xue H, Huang X, Ditzel E, *et al.* Coking on micrometer- and nanometer-sized mordenite during dimethyl ether carbonylation to methyl acetate [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(8): 1496–1503.
- [13] Wang S, Guo W, Zhu L, *et al.* Methyl acetate synthesis from dimethyl ether carbonylation over mordenite modified by cation exchange [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(1): 524–533.
- [14] Zhan H, Huang S, Li Y, *et al.* Elucidating the nature and role of Cu species in enhanced catalytic carbonylation of dimethyl ether over Cu/H-MOR [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(9): 4378–4389.
- [15] Reule A A, Prasad V, Semagina N. Effect of Cu and Zn ion-exchange locations on mordenite performance in dimethyl ether carbonylation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 263: 220–230.
- [16] Zhou H, Zhu W, Shi L, *et al.* Promotion effect of Fe in mordenite zeolite on carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5: 1961–1968.
- [17] Tang B, Song W, Li S, *et al.* Post-synthesis of Zr-MOR as a robust solid acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(16): 13503–13511.
- [18] Ma M, Zhan E, Huang X, *et al.* Carbonylation of dimethyl ether over Co-HMOR [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(8): 2124–2130.
- [19] Zhang Z, Zhao N, Ma K, *et al.* Isolated zinc in mordenite stabilizing carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(2): 513–516.
- [20] Putluru S S R, Jensen A D, Riisager A, *et al.* Alkali resistant Fe-zeolite catalysts for SCR of NO with NH_3 in flue gases [J]. *Topics in Catalysis*, 2011, 54(16/18): 1286.
- [21] Kapustin G, Brueva T, Klyachko A, *et al.* Determination of the number and acid strength of acid sites in zeolites by ammonia adsorption: Comparison of calorimetry and temperature-programmed desorption of ammonia [J]. *Applied Catalysis*, 1988, 42(2): 239–246.
- [22] Lobree L J, Hwang I C, Reimer J A, *et al.* Investigations of the State of Fe in H-ZSM-5 [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 186(2): 242–253.
- [23] Brown D, Rhodes C. Brønsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays [J]. *Catalysis Letters*, 1997, 45(1/2): 35–40. ■