

Fe-Ce/g-C₃N₄ 芬顿催化剂的制备及其降解有机污染物性能研究

梁言, 王婷雯, 赵永琴, 李克艳*, 郭新闻
(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:通过一步热解铁基金属有机骨架材料(Fe-MOF)、铈基金属有机骨架材料(Ce-MOF)和三聚氰胺的混合物制备了一系列具有不同 Fe/Ce 质量比的 Fe-Ce/g-C₃N₄。该材料在降解高浓度有机污染物时表现出优异的芬顿催化活性和稳定性。实验结果表明, Fe/Ce 质量比对芬顿催化活性具有重要的影响, 当 Fe/Ce 质量比为 3:1 时催化剂表现出最优的活性, 可在 50 min 内将亚甲基蓝(200 mg/L)全部移除。在反应体系中引入可见光, 可进一步将反应时间缩短至 40 min。该催化剂优异的芬顿反应性能归因于原位生成的 g-C₃N₄ 作为载体有利于稳定和分散 Fe 和 Ce 离子; Fe 和 Ce 之间的协同作用促进了 Fe²⁺ 的再生, 从而高效产生羟基自由基氧化降解有机物。

关键词: Fe-Ce/g-C₃N₄; 有机物降解; 芬顿反应; 可见光; 协同作用

中图分类号: TQ204.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0190-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.038

Preparation of Fenton catalyst Fe-Ce/g-C₃N₄ and its performance for degradation of organic pollutants

LIANG Yan, WANG Ting-wen, ZHAO Yong-qin, LI Ke-yan*, GUO Xin-wen

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A series of Fe-Ce/g-C₃N₄ composites with different ratios of Fe/Ce are prepared by calcining the mixture of Fe-based metal organic framework (Fe-MOF), Ce-based metal organic framework (Ce-MOF) and melamine. The composite exhibits excellent Fenton catalytic activity and stability for degrading high concentration organic pollutants. It is shown via experiments that the ratio of Fe/Ce has important effect on Fenton reaction activity. The catalyst with a Fe/Ce ratio of 3:1 shows the best catalytic activity, which can remove 100% of methylene blue (200 mg·L⁻¹) within 50 min. If visible light is used in the reaction system, the reaction time will be further shortened to 40 min. The excellent Fenton reaction performance of the catalyst can be attributed to: (1) The in situ generated g-C₃N₄ as support can stabilize well and disperse Fe and Ce cations; (2) The synergistic effect between Fe and Ce promotes the regeneration of Fe²⁺, leading to the production of more hydroxyl radicals to degrade organic pollutants.

Key words: Fe-Ce/g-C₃N₄; organics degradation; Fenton reaction; visible light; synergistic effect

高级氧化技术(AOPs)是处理高浓度难降解有机废水的有效方法^[1]。芬顿氧化技术作为 AOPs 的一种,具有成本低、效率高、操作简便等优点,但是传统的均相芬顿法存在 H₂O₂ 有效利用率低、必须在酸性条件下(pH≈3)进行、催化剂难以回收利用等问题^[2]。异相芬顿反应解决了均相反应存在的一些问题,其可以在中性 pH 条件下降解有机物,并且催化剂可以重复使用^[3]。

铁基化合物由于其低成本和相对较高的活性而广泛用作异相芬顿催化剂^[4]。然而,由于较大的颗粒尺寸和不均匀的粒径分布,导致其活性远低于传统的芬顿试剂。为了提高铁基催化剂的反应活性,

可将其与可变价的金属复合,利用金属之间的协同作用促进活性物种 Fe²⁺ 的再生^[5]。另一种方法是将铁物种负载在载体上,以保证活性金属物种的充分分散。前期工作中制备了介孔 CeO₂ 负载 Fe₃O₄ 和介孔 ZSM-5 负载 Fe-Cu 双金属作为芬顿催化剂^[6-7]。由于 Fe 和 Ce 或 Cu 之间的协同作用,使其相比于单组分催化剂展示出更高的活性和稳定性。

在芬顿反应体系引入可见光照射可进一步提高反应活性。当催化剂的组分含有半导体材料时,在可见光照射下将产生电子和空穴。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种极具应用前景的可见光驱动的半导体光催化剂,广泛用于 CO₂ 还原和有机物降

收稿日期:2020-04-30;修回日期:2021-01-04

作者简介:梁言(1995-),女,硕士研究生,研究方向为铁基芬顿催化剂的制备与性能研究,13940207452@163.com;李克艳(1979-),女,博士,副教授,研究方向为芬顿催化和光催化材料,通讯联系人,keyanli@dlut.edu.cn。

解^[8]。通过煅烧一些低成本的前驱体如尿素、三聚氰胺等,很容易得到 g-C₃N₄。Chen 等^[9]合成了 Cu₂(OH)PO₄/g-C₃N₄ 复合材料用于光芬顿反应。通过将 Cu₂(OH)PO₄ 与 g-C₃N₄ 相结合,借助光催化作用提高了污染物的降解效率。因此,g-C₃N₄ 可作为芬顿催化剂的载体,一方面分散和稳定活性金属离子;另一方面利用其光催化效应提高芬顿催化活性。

笔者通过煅烧铁基金属有机骨架材料(Fe-MOF)、铈基金属有机骨架材料(Ce-MOF)和三聚氰胺的混合物,合成了 Fe、Ce 共掺杂的 g-C₃N₄ 芬顿催化剂(Fe-Ce/g-C₃N₄)。以降解亚甲基蓝(MB)作为模型反应评价了催化剂的活性和稳定性。考察了 Fe/Ce 质量比、可见光照射、催化剂和 H₂O₂ 用量以及溶液 pH 对催化活性的影响,并且提出了催化剂的光芬顿反应机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铈、氯化亚铁、均苯三甲酸、对苯二甲酸、氢氟酸、三聚氰胺、过氧化氢(质量分数为 30%)、N,N-二甲基甲酰胺、亚甲基蓝(MB)、无水乙醇、甲醇,均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Fe-MOF 的制备

根据文献^[10]中报道的方法合成 Fe-MOF。将 FeCl₂·4H₂O(8 mmol, 1.60 g)溶解在 10 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,将对苯二甲酸(8 mmol)溶解在 30 mL DMF 中。将 2 种溶液混合在一起,超声 20 min,然后缓慢添加氢氟酸(HF, 1.6 mL, 5 mol/L)并超声震荡。将混合溶液转移到 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,150℃ 晶化 72 h。反应结束后离心分离,并依次用 DMF、甲醇和水洗涤,所得固体在 60℃ 的真空烘箱中干燥。

1.2.2 Ce-MOF 的制备

根据文献^[11]中所述的方法制备 Ce-MOF。将 Ce(NO₃)₃·6H₂O(4.31 mmol, 1.87 g)和均苯三甲酸(2.38 mmol, 0.5 g)溶于乙醇-水溶液(80 mL, 体积比为 1:1),在室温下剧烈搅拌并回流。当温度升至 140℃ 时,将 40 mL 乙醇-水溶液加入上述反应混合物中。然后将混合物在 140℃ 回流 60 min,产生大量白色沉淀。离心收集产物,用 DMF、乙醇和水洗涤数次,然后于 60℃ 的真空烘箱中干燥。

1.2.3 Fe-Ce/g-C₃N₄ 的制备

在玛瑙研钵中将三聚氰胺和不同质量比的 Fe-MOF 和 Ce-MOF 机械研磨得到均匀混合物。MOF 总质量与三聚氰胺质量比为 1:5, Fe-MOF 与 Ce-MOF 的质量比分别为 3:1、1:1 和 1:3。将混合物转移至瓷舟中,在 N₂ 气氛下 600℃ 煅烧 5 h。所得产物分别表示为 Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)、Fe-Ce/g-C₃N₄(1:1) 和 Fe-Ce/g-C₃N₄(1:3)。分别用 Fe-MOF 和 Ce-MOF 作为金属源,按照相同的步骤制备得到了 Fe/g-C₃N₄ 和 Ce/g-C₃N₄。

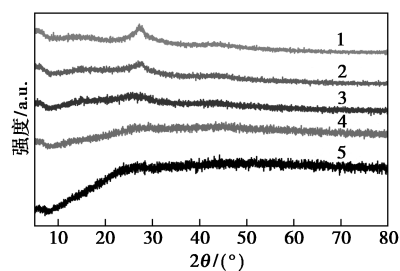
1.3 催化剂芬顿反应性能评价

以 MB 的降解作为模型反应来评估催化剂的催化活性。MB 的初始质量浓度为 200 mg/L, 催化剂质量浓度为 0.5 g/L。首先将混合的悬浮液在黑暗中搅拌 30 min, 然后, 将 0.5 mL 的 H₂O₂(质量分数为 30%) 加入上述悬浮液中。在相同条件下测试催化剂的光芬顿反应活性, 可见光由带有滤光片的 300 W 氙灯提供, 加入滤光片滤掉波长小于 420 nm 的光。在一定时间间隔取样并通过紫外-可见分光光度计测量 665 nm 波长处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同 Fe/Ce 质量比的 Fe-Ce/g-C₃N₄ 的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—Ce/g-C₃N₄; 2—Fe-Ce/g-C₃N₄(1:3); 3—Fe-Ce/g-C₃N₄(1:1);
4—Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1); 5—Fe/g-C₃N₄

图 1 不同 Fe/Ce 质量比的 Fe-Ce/g-C₃N₄ 的 XRD 谱图

由图 1 中可以看出, 27.2° 处的衍射峰对应于 g-C₃N₄ 层间堆积的 (002) 晶面。该峰的强度随复合物中 Fe 质量分数的增加而降低, 表明 Fe 物种与 g-C₃N₄ 之间产生了相互作用, 并且 Fe 物种对三聚氰胺聚合为 g-C₃N₄ 起抑制作用^[12]。此外, 没有观察到 Fe 或 Ce 物种的衍射峰, 表明金属离子与 N 原

子之间以化学键配位,从而高度分散在 $g-C_3N_4$ 载体上^[13]。

2.2 SEM 分析

不同 Fe/Ce 质量比的 Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ 的 SEM 图如图 2 所示。

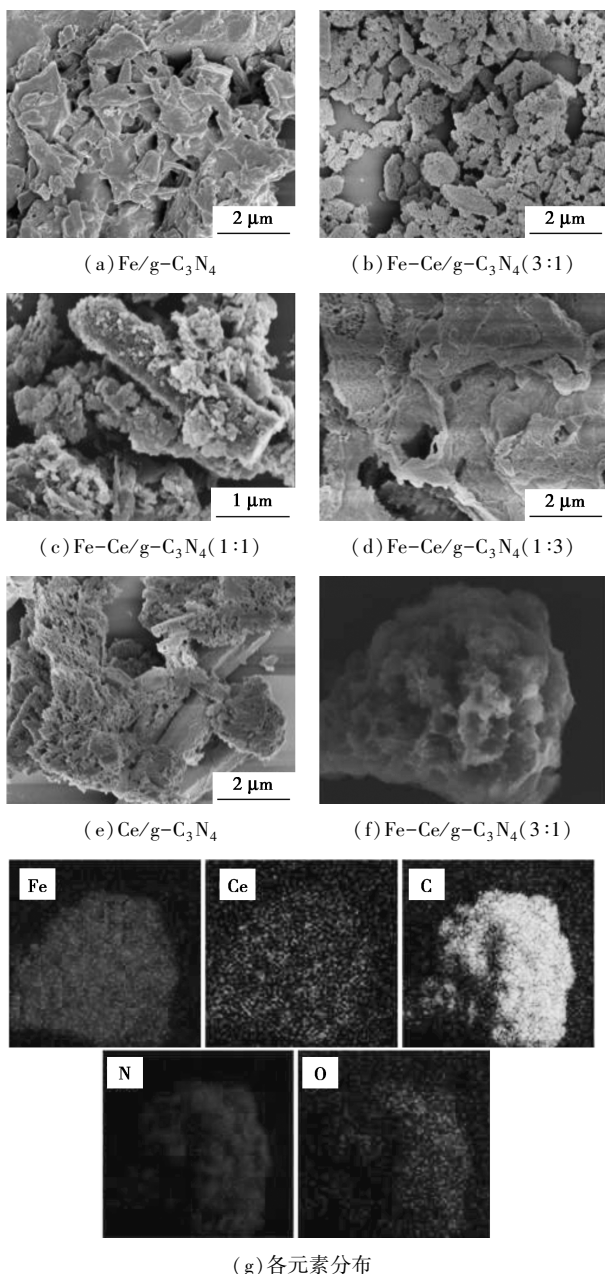


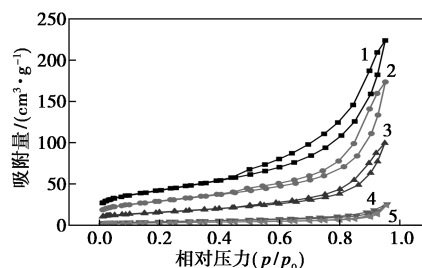
图 2 不同 Fe/Ce 质量比的 Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ 的 SEM 图片

从图 2(a)~图 2(e)中可以看到,样品包含不规则大块和颗粒团聚体,Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (3:1)比其他样品分散均匀且更加蓬松。由图 2(f)中可以看出,Fe、Ce、C、N 和少量 O 元素均匀分布在样品中。

2.3 N_2 物理吸附脱附分析

催化剂的氮气吸附脱附等温线如图 3 所示。催

化剂的 BET 比表面积(S_{BET})如表 1 所示。



1—Fe/ $g-C_3N_4$; 2—Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (3:1); 3—Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (1:1); 4—Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (1:3); 5—Ce/ $g-C_3N_4$

图 3 不同 Fe/Ce 质量比的 Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ 的氮气吸附脱附等温线

表 1 催化剂的比表面积

催化剂	比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$
Fe/ $g-C_3N_4$	150
Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (3:1)	103
Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (1:1)	56
Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (1:3)	15
Ce/ $g-C_3N_4$	11

由图 3 中可以看出,Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (1:3)和 Ce/ $g-C_3N_4$ 在较高的相对压力下($0.4 < p/p_0 < 1.0$)平稳吸附量增加,表明该材料是微孔材料。随着 Fe 质量分数的增加,Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (Fe:Ce>1:3)呈现 IV 型等温线和 H3 型回滞环,在较高的相对压力下吸附量迅速增加,表明微孔与介孔共存^[14]。由表 1 中可以看出, S_{BET} 随着 Fe 质量分数的增加而增大。比表面积的增大有利于增加催化反应的活性位点,从而有利于催化剂对有机物的吸附与降解。

2.4 XPS 分析

为了探究复合材料的表面化学状态,对样品 Fe/ $g-C_3N_4$ 、Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (3:1)和 Ce/ $g-C_3N_4$ 进行 XPS 分析,结果如图 4 所示。

由图 4(a)中可以看出,对于 Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (3:1), Fe^{2+} 对应的峰位于 710.0 eV 和 723.1 eV, Fe^{3+} 对应的峰位于 712.5 eV 和 725.8 eV, $Fe 2p_{3/2}$ 的卫星峰位于 714.6 eV。根据峰面积计算了样品中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比例^[15],高的 Fe^{2+} 含量预示着催化剂具有较高的芬顿反应活性。由图 4(b)中可以看出,Fe-Ce/ $g-C_3N_4$ (3:1)具有非常弱的峰,表明样品中 Ce 的质量分数较低,而 Ce/ $g-C_3N_4$ 谱图中 882.8、886.4、899.9 eV 和 904.6 eV 的峰对应于 Ce^{3+} ^[16]。

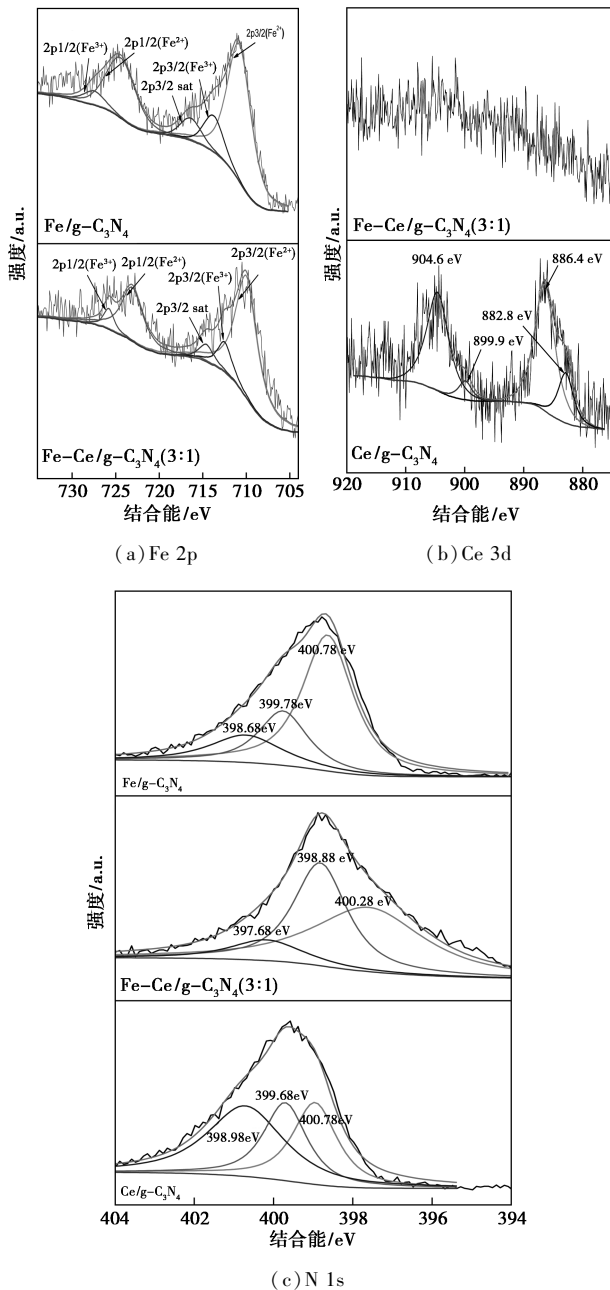


图4 Fe/g-C₃N₄、Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)和Ce/g-C₃N₄的XPS谱图

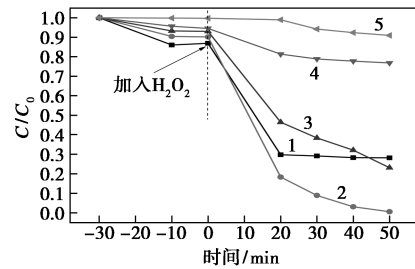
由图4(c)中可以看出, Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)中397.7 eV、Fe/g-C₃N₄中398.7 eV、Ce/g-C₃N₄中399.0 eV的峰对应于sp²杂化的氮原子(C=N)。Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)中398.9 eV、Fe/g-C₃N₄中399.8 eV和Ce/g-C₃N₄中399.8 eV的峰对应于三嗪环中sp³杂化的氮原子(N-(C)₃或C-NH-C)。Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)中400.3 eV、Fe/g-C₃N₄中400.8 eV和Ce/g-C₃N₄中400.8 eV的峰对应于=NH基团或-NH₂。与Fe配位的N(N-Fe)的结合能也位于(398.805) eV,与C-N=C、N-(C)₃

或者C-NH-C重叠而难以区分^[13,17-18]。表明g-C₃N₄的存在,并确定了样品中Fe和Ce的化学状态。

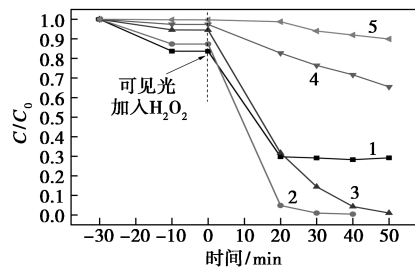
2.5 芬顿催化活性和稳定性分析

2.5.1 芬顿和光芬顿催化活性分析

不同Fe/Ce质量比的Fe-Ce/g-C₃N₄移除MB的性能如图5所示。



(a) 芬顿催化活性



(b) 光芬顿催化活性

1—Fe/g-C₃N₄; 2—Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1); 3—Fe-Ce/g-C₃N₄(1:1); 4—Fe-Ce/g-C₃N₄(1:3); 5—Ce/g-C₃N₄

图5 不同Fe/Ce质量比的Fe-Ce/g-C₃N₄移除MB的性能

注:反应条件:MB质量浓度为200 mg/L,催化剂质量浓度为0.5 g/L,H₂O₂浓度为97.8 mmol/L,反应温度为308 K。

从图5(a)中可以看出,将H₂O₂加入反应体系后,Fe/g-C₃N₄在50 min内MB移除率达71%。将Ce引入Fe/g-C₃N₄后,随着Ce质量分数的增加,MB降解率先提高后降低。Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)展示出最高的催化活性,在50 min内将MB完全降解。Ce/g-C₃N₄具有较低的芬顿反应活性,50 min内仅降解了9%的MB,此外还可以发现,Ce/g-C₃N₄在反应后期表现出一定的催化活性。结合Fe/g-C₃N₄和Ce/g-C₃N₄对MB的降解性能可以得出,Fe和Ce具有协同作用,并且Fe在反应开始时作用更为明显,当Fe/Ce质量比为3:1时,他们之间具有最佳的协同作用。

在反应体系中加入可见光可进一步提高复合材料的催化活性,如图5(b)所示。由图5(b)中可以

看出,Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)在 40 min 内将 MB 完全降解。Fe-Ce/g-C₃N₄(1:1)和 Fe-Ce/g-C₃N₄(1:3)为 50 min 时可将 MB 的降解率分别从 77%和 23%提高到 99%和 35%。然而,可见光对 Fe/g-C₃N₄和 Ce/g-C₃N₄的催化性能没有明显的影响,表明可见光可以促进 Fe 和 Ce 之间协同作用的发生。

2.5.2 不同反应条件对催化活性的影响分析

不同条件下 Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)对 MB 的移除效果如图 6 所示。

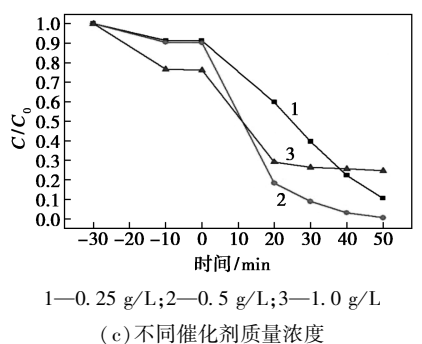
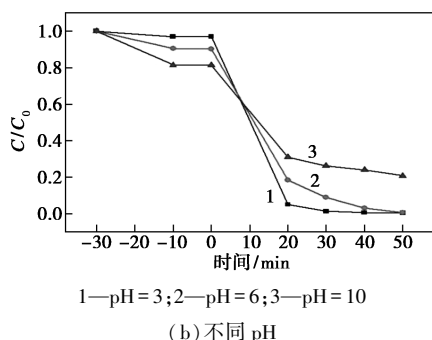
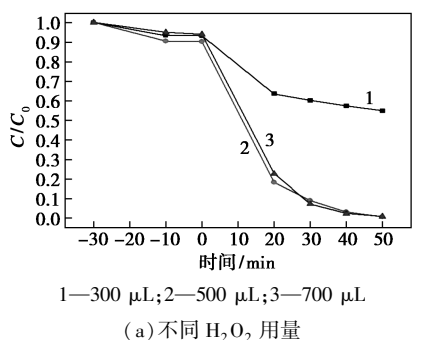


图 6 不同条件下 Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)对 MB 的移除效果

由图 6(a)中可以看出, H₂O₂ 用量为 300 μL 时, 50 min 降解速率仅为 55%; H₂O₂ 用量为 500 μL 时, MB 在 50 min 内完全移除; H₂O₂ 用量为 700 μL 时, 降解速率没有明显变化。表明 500 μL H₂O₂ 足以用于该体系的芬顿反应。由图 6(b)中可以看出, 当 pH=3 时, MB 在 40 min 内完全移除。该催化剂

在接近中性 pH 时也具有较高的催化活性; 当 pH=10 时, MB 的移除率在 50 min 内达 79%。由图 6(c)中可以看出, 当催化剂质量浓度为 0.25 g/L 时, 50 min 只能移除 90%的 MB; 当催化剂质量浓度为 0.5 g/L 时, MB 在 50 min 内完全移除。然而, 当催化剂质量浓度增加至 1 g/L 时, MB 的移除率在 30 min 后几乎不变, 原因是使用过量催化剂时 H₂O₂ 分解过快, 造成·OH 的利用率较低。

2.5.3 催化剂的循环稳定性评价

在相同的芬顿反应条件下, 进行了 3 个连续的 MB 降解实验, 结果如图 7 所示。

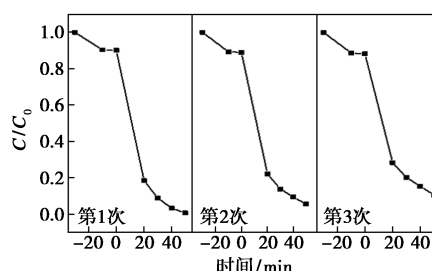


图 7 Fe-Ce/g-C₃N₄(3:1)的循环稳定性

由图 7 中可以看出, 在 3 个循环后, 催化剂对 MB 降解反应没有明显的失活, 第 3 次对 MB 的移除率可达到近 90%, 表明 Fe-Ce/g-C₃N₄ 芬顿催化剂具有良好的稳定性和可重复使用性。

2.6 光芬顿催化机理

根据以上分析, 提出了 Fe-Ce/g-C₃N₄ 光芬顿降解 MB 的机理, 如图 8 所示。

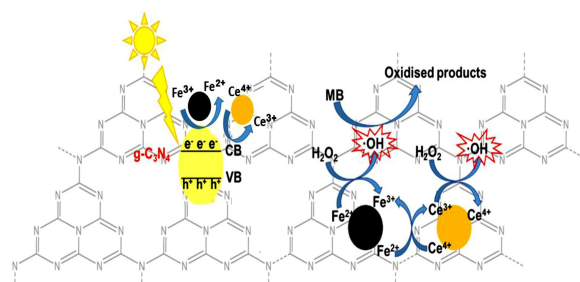
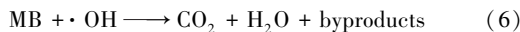
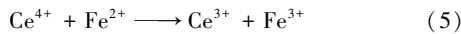
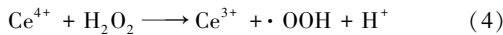
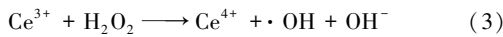
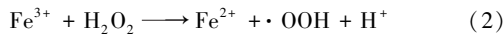
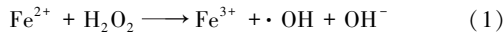


图 8 Fe-Ce/g-C₃N₄ 降解 MB 的机理示意图

由图 8 中可以看出, 初始时, 复合材料表面的 Fe²⁺引发 H₂O₂ 分解生成·OH[方程(1)], 然后 H₂O₂ 将 Fe³⁺还原为 Fe²⁺, 使活性中心 Fe²⁺得到再生, 并产生·OOH[方程(2)]。Ce 与 Fe 类似, 也是一种具有芬顿反应活性的金属[方程(3)、(4)]^[19]。根据 Ce⁴⁺/Ce³⁺和 Fe³⁺/Fe²⁺的标准氧化还原电势分别为 1.44 V 和 0.77 V, 热力学上有利于电子从 Fe²⁺向 Ce⁴⁺转移[方程(5)]^[20]。因此, 反应体系可以稳定

地提供 Fe²⁺ 和 Ce³⁺ 用于 H₂O₂ 分解, 从而生成更多的·OH, 高效地将有机物氧化为 CO₂、H₂O 和其他副产物[方程(6)]。



当将可见光引入反应体系时, Fe-Ce/g-C₃N₄ 吸收光, 电子从 g-C₃N₄ 的价带激发到导带, 光生电子迅速转移到 Fe³⁺ 和 Ce⁴⁺, 将其分别还原为 Fe²⁺ 和 Ce³⁺, 促进活性金属物种的再生, 进而加速 H₂O₂ 的分解。因此, 光的引入利用光催化作用提高了催化剂对 MB 的降解效率。

3 结论

提出了一种通过热解 Fe-MOF、Ce-MOF 和三聚氰胺合成 Fe-Ce/g-C₃N₄ 的简便方法。Fe-Ce/g-C₃N₄ 表现出优异的芬顿催化活性和循环稳定性。50 min 内可以将高浓度 MB (200 mg/L) 完全移除。当向反应体系中引入可见光时, 由于同时发生芬顿和光催化反应, 催化活性得到进一步提升。催化剂优异的芬顿反应活性可归因于大量的低价态金属离子 (Fe²⁺ 和 Ce³⁺) 以及 Fe 和 Ce 之间的协同作用。g-C₃N₄ 不仅可以作为光催化剂, 而且在分散和稳定金属离子方面也起着重要作用。

参考文献

- [1] 马健伟, 任淑鹏, 李根华, 等. 高级氧化技术处理石化废水的研究进展[J]. 当代化工, 2017, 46(4): 752-754.
- [2] 冯勇, 吴德礼, 马鲁铭. 铁氧化物催化类 Fenton 反应[J]. 化学进展, 2013, 25(7): 1219-1228.
- [3] 柴凡凡, 李克艳, 郭新闻. 非均相 Fenton 催化剂的组成结构与性能优化[J]. 应用化学, 2016, 33(2): 133-143.
- [4] Khataee A, Salahpour F, Fathinia M, et al. Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye under visible light[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 26: 129-135.
- [5] Li K, Zhao Y, Janik M.J, et al. Facile preparation of magnetic mesoporous Fe₃O₄/C/Cu composites as high performance Fenton-like catalysts[J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 1383-1392.
- [6] Li K, Zhao Y, Song C, et al. Magnetic ordered mesoporous Fe₃O₄/CeO₂ composites with synergy of adsorption and Fenton catalysis[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 526-534.
- [7] Luo L, Dai C, Zhang A, et al. A facile strategy for enhancing FeCu bimetallic promotion for catalytic phenol oxidation[J]. Catalysis Science Technology, 2015, 5(6): 3159-3165.
- [8] 时晓羽, 李会鹏, 赵华, 等. 硫掺杂高比表面积 g-C₃N₄ 的制备及其光催化性能的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(4): 167-172.
- [9] Chen C, Zhou Y, Wang N, et al. Cu₂(OH)PO₄/g-C₃N₄ composite as an efficient visible light-activated photo-Fenton photocatalyst[J]. RSC Advances, 2015, 5(116): 95523-95531.
- [10] Sun Q, Liu M, Li K, et al. Controlled synthesis of mixed-valent Fe-containing metal organic frameworks for the degradation of phenol under mild conditions[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(19): 7952-7959.
- [11] Li S, Wang N, Yue Y, et al. Copper doped ceria porous nanostructures towards a highly efficient bifunctional catalyst for carbon monoxide and nitric oxide elimination[J]. Chemical Science, 2015, 6(4): 2495-2500.
- [12] Tonda S, Kumar S, Kandula S, et al. Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(19): 6772-6780.
- [13] Ma J, Yang Q, Wen Y, et al. Fe-g-C₃N₄/graphitized mesoporous carbon composite as an effective Fenton-like catalyst in a wide pH range[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 232-240.
- [14] He X, Ge T, Hua Z, et al. Mesopore-free synthesis of hierarchically structured zeolites with variable Si/Al ratios via a steam-assisted crystallization process[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2016, 8(11): 7118-7124.
- [15] Boda S K, Anupama A V, Basu B, et al. Structural and magnetic phase transformations of hydroxyapatite-magnetite composites under inert and ambient sintering atmospheres[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(12): 6539-6555.
- [16] Tian N, Huang H, Liu C, et al. In situ co-pyrolysis fabrication of CeO₂/g-C₃N₄ n-n type heterojunction for synchronously promoting photo-induced oxidation and reduction properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(33): 17120-17129.
- [17] Liu Q, Chen T, Guo Y, et al. Grafting Fe(III) species on carbon nanodots/Fe-doped g-C₃N₄ via interfacial charge transfer effect for highly improved photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 205: 173-181.
- [18] Li J, Shraboni G, Liang W, et al. Structural and mechanistic basis for the high activity of Fe-N-C catalysts toward oxygen reduction[J]. Energy Environmental Science, 2016, 9(7): 2418-2432.
- [19] Heckert E G, Seal S, Self W.T. Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth inner transition metal cerium[J]. Environmental Science Technology, 2008, 42(13): 5014-5019.
- [20] Xu L, Wang J. Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol[J]. Environmental Science Technology, 2012, 46(18): 10145-10153. ■