



碳量子点修饰铁酸锶/凹凸棒石复合材料的制备及光氧化脱硝性能

何承霖, 李霞章, 周永生, 左士祥, 罗士平, 姚超

(常州大学 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 常州 213164)

摘要:以硝酸锶、硝酸铁、柠檬酸为主要原料, 提纯后的凹凸棒石(ATP)作为载体, 采用溶胶-凝胶-浸渍法制备碳量子点(CQDs)修饰 $\text{PrFeO}_3/\text{ATP}$ 复合材料。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外可见漫反射谱(UV-Vis DRS)及傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等对复合材料的形貌结构进行表征, 考察不同 CQDs 负载量对复合材料光催化氧化脱硝性能的影响。结果表明: CQDs 的引入显著提高了复合材料的脱硝性能, 当 CQDs 负载量为 4%(质量分数)时, CQDs/ $\text{PrFeO}_3/\text{ATP}$ 复合材料对 NO 的光氧化活性最高, 转化率达到 85%。提出可能的机理在于: PrFeO_3 受到可见光的照射激发产生的电子从价带跃迁至导带, 光生电子迅速迁移到 CQDs 上并产生超氧自由基, 空穴仍然留在 PrFeO_3 的价带, 二者具有强氧化性将 NO 氧化成 NO_3^- 。CQDs 的引入促进了光生电子与空穴的分离, 同时扩展了复合材料的光谱吸收范围, 凹凸棒石表面的微孔结构也有利于 NO 气体的吸附增加其与活性组分的接触, 这种协同效应使得复合材料的光催化脱硝性能得到提高。

关键词: 稀土钙钛矿; 凹凸棒石; 碳量子点; 光氧化脱硝

文章编号: 1004-0609(2020)-11-2627-07

中图分类号: TQ323.6

文献标志码: A

随着化石燃料的大量使用, 产生的氮氧化物日益增加, 人类的环境与健康受到严重威胁。开发低成本高效率的脱硝催化材料和方法成为了迫切需要解决的问题。

通过光催化技术进行烟气脱硝是一种环境友好型的烟气净化工艺, 在光催化方面目前有 3 种去除 NO_x 的方法, 分别为光分解、光选择性催化还原与光氧化。光催化分解是通过光催化剂作用 NO 在其表面上分解为 N_2 和 O_2 , 然而转化率很低^[1]。光选择性催化还原是在光照射下通过催化剂作用完成氮氧化物还原的过程。但是存在以下问题: 首先用碳氢化合物做还原剂会有很大可能产生 CO_2 副产物, 其次, 还可能在光催化下产生中间价态的含氮副产物等^[2]。光催化氧化脱硝先将 NO 氧化为高价态的 HNO_2 和 NO_2 , 再转化为 HNO_3 , 具有操作简便的优势。以 TiO_2 为代表的光催化剂禁带宽度较大(3.2 eV), 只对紫外光有响应及电子-空穴对易复合等特性限制了其应用^[3]。孙艳娟等^[4]通过简易的方法将 BiOI 纳米颗粒沉积在 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒上, 有效增强了对可见光的吸收能力和光生载流子的

分离能力, 从而增强可见光氧化去除 NO 性能。李宇涵等^[5]研究了一种原位合成工艺制备了具有类石榴结构的金属铋(Bi)单质修饰的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料(Bi-CN), 表现出超强可见光氧化 NO 性能。

部分钙钛矿型复合氧化物(ABO_3)由于结构稳定, 且其 A 位和 B 位易于取代实现能带调控^[6], 使其在光氧化脱硝上展示了巨大的潜力, 但由于其较大的颗粒尺寸使其易于团聚, 限制了它的应用^[7]。为了解决上述问题, 自然界的矿物材料受到广泛关注。凹凸棒石(ATP)是一种微孔性链层状结构的含水富镁铝天然硅酸盐矿物, 具有较大的比表面积, 较多的酸性活性位, 对气体分子有着很好的原位物理吸附能力^[8-9]。前期工作表明以凹凸棒石为载体, 能给稀土钙钛矿提供较好的固载和分散, 从而提高催化反应效率^[10-11]。相比于成本高昂的贵金属颗粒(Pt, Au, Ag 等), 成本低廉和易于获取的碳量子点(CQDs)作为电子介体具备高效的电子传输能力^[12-13], 降低钙钛矿中光生电子的复合几率, 可望促进矿物复合材料的光催化反应效率。本工作首先采用溶胶凝胶法制备 $\text{PrFeO}_3/\text{ATP}$ 复合材料,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674043, 51702026)

收稿日期: 2019-05-21; 修订日期: 2020-07-20

通信作者: 李霞章, 副研究员, 博士; 电话: 0519-86330027; E-mail: xiazhang@cczu.edu.cn

姚超, 教授, 博士; 电话: 0519-86330027; E-mail: yaochao@cczu.edu.cn

并进一步采用浸渍法将自制 CQDs 对其进行修饰,旨在通过 CQDs 对电子的高传输性和捕获性减小光生电子和空穴的复合,提升复合材料对氮氧化物的转化率。

1 实验

1.1 碳量子点的制备

称取 2 mmol 的柠檬酸溶于 20 mL 离子水,超声溶解 10 min,得到无色溶液。将上述溶液放入 100 mL 四氟乙烯反应釜,然后 160 °C 水热反应 8 h。反应结束后取出反应釜,将得到的溶液先抽滤,再转移至透析袋(截留相对分子质量 1000)二次水中透析 12 h,透析 3 次,最后转移至 0~40 °C 冷冻干燥箱干燥,得到 CQDs 颗粒。

1.2 PrFeO₃/ATP 纳米复合材料的制备

首先称取 1 mmol 的硝酸镨、1 mmol 硝酸铁和 2 mmol 的络合剂柠檬酸溶于 100 mL 去离子水,再加入 3 mL 乙二醇最后加入 1 g 的凹凸棒搅拌后得到混合溶液然后放置于恒温水浴锅中 80 °C 水浴 18 h,得到湿凝胶,放于干燥箱中 80 °C 烘干,转移到坩埚中置于马弗炉中以 600 °C、2 °C/min 煅烧,最后研磨得到 PrFeO₃/ATP 纳米复合材料。

1.3 CQDs/PrFeO₃/ATP 纳米复合材料的制备

称取 0.01 g 的 CQDs 溶于 20 mL 去离子水,再取 1.00 g PrFeO₃/ATP 复合材料浸渍于该 CQDs 溶液中,在室温下静置 12 h 后再置入 120 °C 的真空干燥箱中干燥 3 h,最后研磨得到 CQDs 负载量(质量分数)为 1% 的 CQDs/PrFeO₃/ATP 纳米复合材料。依照此法,再分别称取 0.02、0.04 和 0.06 g 的 CQDs 制备出负载量为 2%、4% 和 6% 的 CQDs/PrFeO₃/ATP 纳米复合材料。

1.4 表征

用日本理学 D/max2500PC 型 X 射线衍射仪器被使用来分析样品的物相结构,扫描速率 6 (°)/min,扫描速度 0.02 (°)/s,扫描范围是 2θ 为 5°~80°,采用日本电子 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜其微观形貌进行分析。仪器配备 GATAN 832CCD,工作电压 200 kV。用 SHIMADZU 公司生产的 UV2500 型紫外-可见分光光度计被用来测试样品的紫外-可见吸收光谱,扫描范围是 200~800 nm。采用 Nicolet460 型傅里

叶变换红外光谱仪然后进行红外光谱分析。采用溴化钾压片法制备样品,扫描范围是 500~4000 cm⁻¹。

光催化氧化脱硝实验在自制微反应固定床上进行,以 0.1%NO+3%O₂(体积分数)作为反应气,N₂ 用作平衡气,保持气体的总流量在 100 mL/min,控制反应空速为 25000 h⁻¹,以 500 W 氙灯作为模拟太阳光,开两个窗口于反应炉腔的两侧,便于光源照射。为了剔除不同波长的光源对结果可能产生的干扰,在两端的窗口放紫外滤光片滤掉紫外光。反应时,每 5 min 用 KM9106 型烟气分析仪记录一次数据。

NO 转化率(α_{NO})计算公式如下:

$$\alpha_{NO} = \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为 ATP、CQDs、PrFeO₃、PrFeO₃/ATP 和 CQDs/PrFeO₃/ATP 复合材料的 XRD 谱。可以观察到 CQDs 在 2θ=26.1°处对应了石墨的(002)晶面,并且在 2θ 为 22.7°、34.1°、39.7°、43.1°和 78.4°处对应 PrFeO₃ 的(110)、(021)、(022)和(122)晶面,另外,在 2θ 为 8.5°和 19.9°处对应 ATP 的(110)和(040)晶面,经过与 ATP 溶胶凝胶反应后 PrFeO₃ 对应的峰位并没有发生变化,这说明复合材料中 PrFeO₃ 的晶体结构并没有改变。观察 CQDs/PrFeO₃/ATP 复合材料上并没有明显的 CQDs

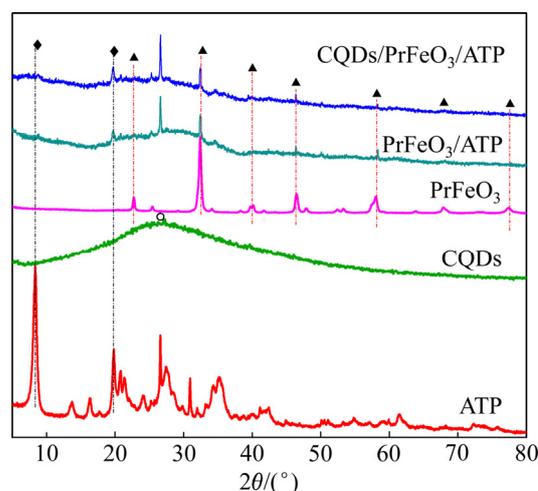


图 1 ATP、CQDs、PrFeO₃、PrFeO₃/ATP 及 CQDs/PrFeO₃/ATP 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ATP, CQDs, PrFeO₃, PrFeO₃/ATP and CQDs/PrFeO₃/ATP

特征峰, 这可能是由于 CQDs 结晶度较差、且其负载量相对于 PrFeO₃/ATP 较少^[14]。

2.2 FT-IR 分析

图 2 所示为 ATP、CQDs、PrFeO₃ 和 CQDs/PrFeO₃/ATP 的傅里叶变换红外光谱。由图 2 可知, 在 558 cm⁻¹ 波数处出现 PrFeO₃ 中 Fe—O 键伸缩振动的特征峰, 在 1030 cm⁻¹ 处出现了较为清晰的峰, 对应为凹凸棒的 Si—O 键, 这与 XRD 结果相一致。在 CQDs/PrFeO₃/

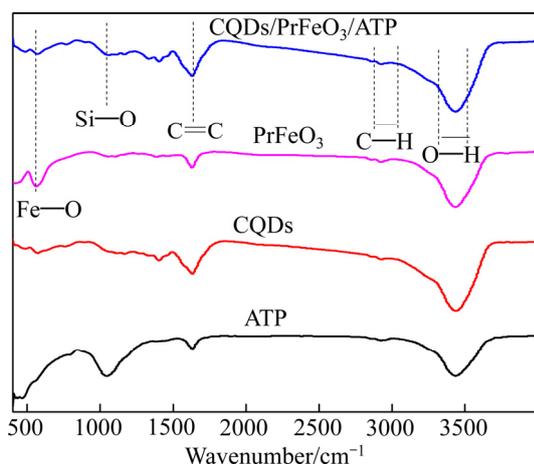


图 2 ATP、CQDs、PrFeO₃ 和 CQDs/PrFeO₃/ATP 的 FT-IR 谱
Fig. 2 FT-IR patterns of ATP, CQDs, PrFeO₃ and CQDs/PrFeO₃/ATP

ATP 中, 2850、3450 和 1600 cm⁻¹ 处出现了三处比较明显的特征峰, 分别对应着 C—H 键、O—H 键和 C=C 键, 可能来自于 CQDs 中的羟基及羧基官能团^[15]。

2.3 TEM 及 HRTEM 分析

图 3 所示为 CQDs 和 CQDs/PrFeO₃/ATP 复合材料的 TEM 及 HRTEM 像。由图 3(a) 可以清楚地看出, CQDs 分散均匀; 由图 3(b) 可看出其粒径小于 10 nm, 晶格间距为 0.23 nm, 这与文献^[15]的结果相一致。由图 3(c) 中可以看出, 在凹凸棒石的表面上均匀地分布着钙钛矿纳米粒子和 CQDs。图 3(d) 显示了 CQDs/PrFeO₃/ATP 的高分辨率透射电镜(HRTEM)像, 可以清楚地看到 CQDs 和 PrFeO₃ 异质结构的存在, 且 PrFeO₃ 的晶格间距为 0.278 nm, 说明了 CQDs 均匀负载在 PrFeO₃/ATP 的表面。

2.4 UV-vis DRS 分析

图 4 所示为 CQDs、PrFeO₃ 和 CQDs/PrFeO₃/ATP 复合材料的紫外-可见吸收光谱图。观察谱图可以看到, PrFeO₃ 对可见光有一定的响应, 利用截线法做出吸收波长阈值 λ_g (nm) 约为 485 nm, 代入公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ (eV), 经过计算可以得到 PrFeO₃ 的禁带宽度 $E_g = 2.56$ eV。用 CQDs 与 PrFeO₃/ATP 复合后, 相对

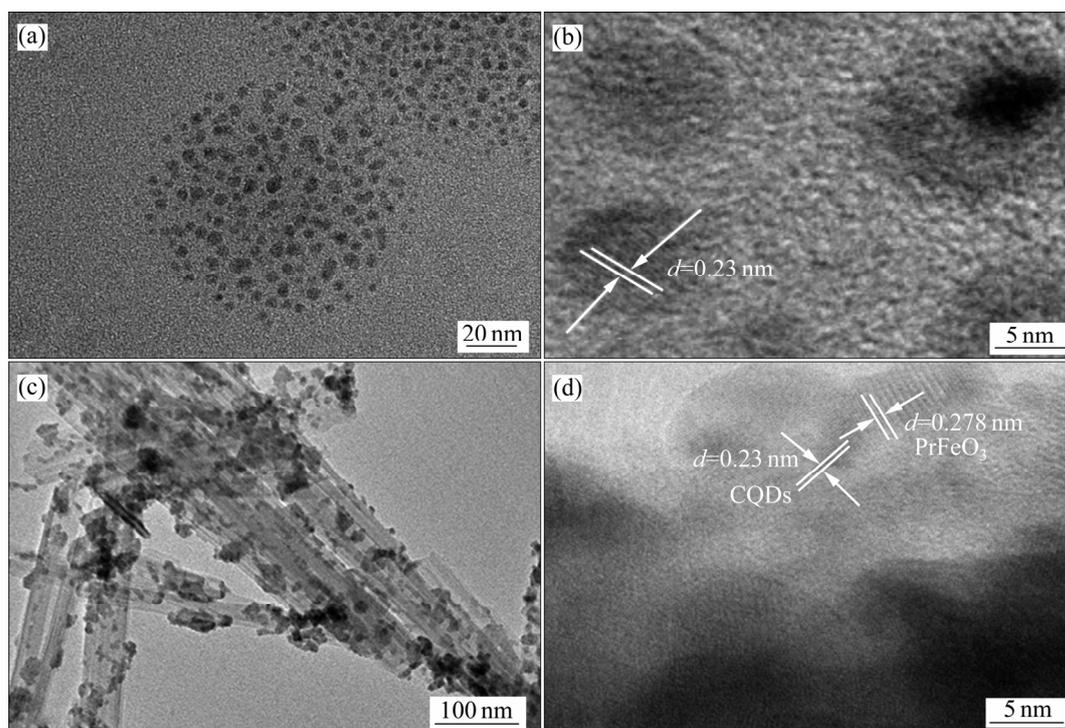


图 3 CQDs 和 CQDs/PrFeO₃/ATP 的 TEM 及 HRTEM 像

Fig. 3 TEM images of CQDs(a) and CQDs/PrFeO₃/ATP(c) and HRTEM images of CQDs(b) and CQDs/PrFeO₃/ATP(d)

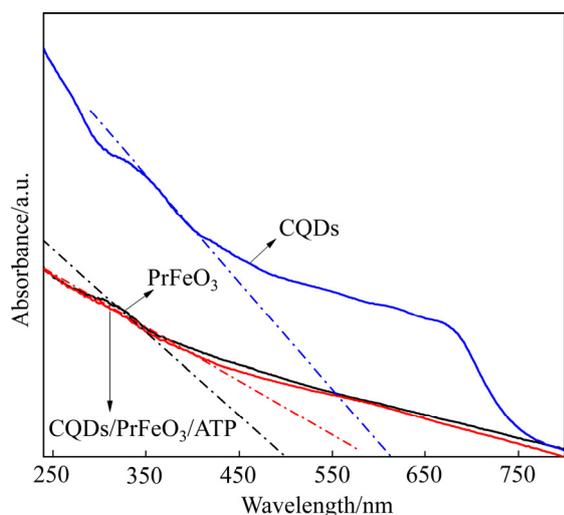


图4 CQDs、PrFeO₃和CQDs/PrFeO₃/ATP的UV-vis谱

Fig. 4 UV-vis patterns of CQDs, PrFeO₃ and CQDs/PrFeO₃/ATP

于PrFeO₃的光响应从485 nm提高至约600 nm处,可能是因为CQDs对可见光具有良好的吸收能力,从而显著地拓展复合材料的光响应范围。

2.5 光催化脱硝活性分析

图5所示为PrFeO₃/ATP和不同CQDs负载量的CQDs/PrFeO₃/ATP的光催化脱硝性能。由图5可知,复合材料的催化脱硝活性随着时间的延长均逐渐有所下降,可能是其表面上形成的硝酸盐沉积在催化剂表面从而导致复合材料催化脱硝活性下降。CQDs/PrFeO₃/ATP与单纯的PrFeO₃/ATP相比,在以模拟可见光照射250 min后,NO_x转化率从后者的67.34%提高到了前者的80%以上,且前者的NO_x转化率随着时间的延长也没有后者的下降得那么明显。随着CQDs负载量的增加,CQDs/PrFeO₃/ATP复合催化剂在光照下的光催化性能都有提升,可能是因为CQDs对电子的高传输性和捕获性显著减小了光生电子与空穴的复合速率。当CQDs负载量为4%时,CQDs/PrFeO₃/ATP的脱硝性能达到最佳,反应250 min后其NO_x转化率依然有85%,与未负载CQDs的PrFeO₃/ATP相比,NO_x转化率提高了18%,且在光照射250 min时基本上趋于稳定。当CQDs负载量为6%时,CQDs/PrFeO₃/ATP的NO_x转化率开始下降,可能负载的CQDs过多沉积在PrFeO₃/ATP表面上,屏蔽了可见光,影响了PrFeO₃的激发,降低了光生电子空穴对的产生,进而降低了复合材料的催化脱硝活性。

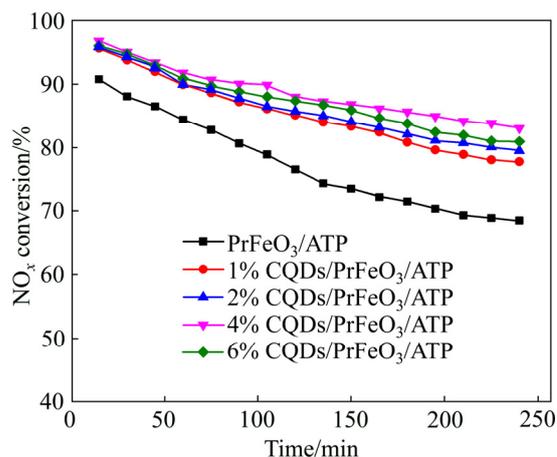


图5 PrFeO₃/ATP和不同CQDs负载量的CQDs/PrFeO₃/ATP光催化脱硝性能

Fig. 5 Photocatalytic denitration performance of PrFeO₃/ATP and CQDs/PrFeO₃/ATP with different loadings of CQDs

2.6 光催化氧化脱硝机理分析

根据经验公式^[16],PrFeO₃的价带和导带分别可以由以下公式计算:

$$E_g = E_{VB} - E_{CB} \quad (2)$$

$$E_{VB} = \chi - E_e + 1/2E_g \quad (3)$$

式中: E_{VB} 为价带位置; E_{CB} 为导带位置; E_g 为半导体禁带宽度; χ 为半导体各原子的绝对电负性的几何平均值; E_e 为氢的自由电子的能量(约为4.5 eV)。已知PrFeO₃的禁带宽度为2.56 eV,PrFeO₃半导体各原子的绝对电负性的几何平均值 χ 为5.78 eV,再将 E_g 、 E_e 、 χ 值代入到式(2)和(3)中,可以算出PrFeO₃的价带和导带分别为2.59 eV和0.03 eV。

图6所示为CQDs/PrFeO₃/ATP复合材料的光氧化脱硝机理示意图。由图6可以看出,在可见光激发下,PrFeO₃的光生电子从价带跃迁到导带,空穴留在价带。一方面,CQDs的敏化作用显著提高了PrFeO₃对可见光的吸收范围,增加了光生电荷的数量;另一方面,由于CQDs具有高效的电子捕获能力,电子被迅速转移到CQDs上,有效地减小了电子空穴的复合速率,同时电子与O₂反应生成超氧自由基·O₂⁻,·O₂⁻将NO氧化生成NO₃⁻,留在价带上的空穴将吸附在PrFeO₃表面的NO氧化生成NO₃⁻时^[17],凹凸棒表面的微孔结构也有利于NO气体的吸附增加其与活性组分的接触^[18],产生协同催化作用,有利于催化活性的提高。

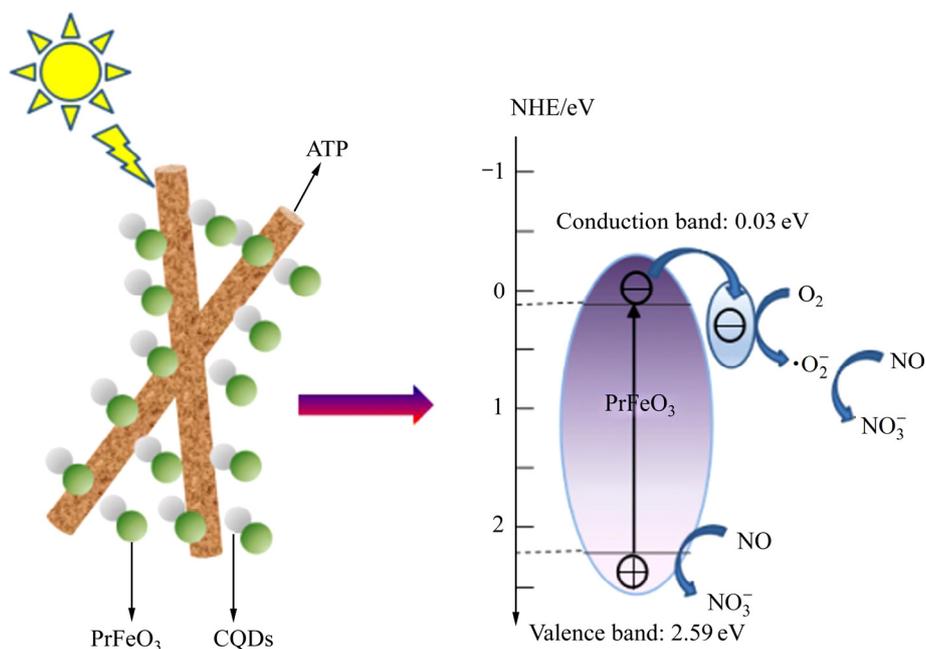


图6 CQDs/PrFeO₃/ATP 复合材料光氧化脱硝机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of photocatalytic oxidation denitration mechanism of CQDs/PrFeO₃/ATP

3 结论

1) 以凹凸棒石为载体, 采用溶胶凝胶-浸渍法制备了 CQDs/PrFeO₃/ATP 复合材料。CQDs 粒度均小于 10 nm 且分布均匀, 与 PrFeO₃ 形成了很好的界面结合。以不同 CQDs 负载量的 CQDs/PrFeO₃/ATP 复合材料进行光催化脱硝性能测试, 发现 CQDs 能显著提高催化脱硝活性, 且当 CQDs 的负载量为 4% 时, 复合材料的光催化活性最高达到 85%。

2) 过多的 CQDs 可能会屏蔽 PrFeO₃ 对可见光的吸收与激发导致光生电荷的下降进而导致脱硝性能的降低。该材料的制备实现了凹凸棒石黏土与稀土资源的有效开发, 在大气环境净化领域显示了潜在的应用前景。

REFERENCES

- [1] ÂNGELO J, ANDRADE L, MADEIRA L M, MENDES A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 129(18): 522-539.
- [2] TERAMURA K, TANAKA T, FUNABIKI T. Photoassisted selective catalytic reduction of NO with ammonia in the presence of oxygen over TiO₂[J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1209-1214.
- [3] WANG T, LI W W, XU D D, WU X M, CAO L W, MENG J X. Strong visible absorption and excellent photocatalytic performance of brown TiO₂ nanoparticles synthesized using one-step low-temperature process[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(7): 1184-1195.
- [4] SUN Y J, XIAO X, DONG X A, DONG F, ZHANG W. Heterostructured BiOI@La(OH)₃ nanorods with enhanced visible light photocatalytic NO removal[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(2): 217-226.
- [5] LI Y H, LÜ K L, HO W K, ZHAO Z W, HUANG Y. Enhanced visible-light photo-oxidation of nitric oxide using bismuth-coupled graphitic carbon nitride composite heterostructures[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(2): 321-329.
- [6] 钟慧琼, 杨 骏, 张渊明. 制备方法对 LaFeO₃ 可见光光催化活性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(1): 160-166. ZHONG Hui-qiong, YANG Jun, ZHANG Yuan-ming. Effects of preparation methods on photocatalytic activity of LaFeO₃ under visible light irradiation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(1): 160-166.
- [7] 董抒华, 田贵山, 冯 柳. 钙钛矿 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 纳米晶光催化活性[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(7): 1353-1357.

- DONG Shu-hua, TIAN Gui-shan, FENG Liu. Photocatalytic activity of perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanocrystal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(7): 1353–1357.
- [8] LI X Z, NI C Y, LU X W, ZUO S X, LIU W J, YAO C. In situ fabrication of $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ - δ /palygorskite nanocomposites for efficient catalytic oxidation of CO: Effect of La doping[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(2): 545–554.
- [9] 李霞章, 姚超, 陈志刚. 凹凸棒石/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 纳米复合材料的制备及其催化氧化性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(8): 1307–1311.
- LI Xia-zhang, YAO Chao, CHEN Zhi-gang. Preparation and catalytic oxidation property of attapulgite/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ nanocomposites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(8): 1307–1311.
- [10] 严向玉, 李霞章, 鲁光辉, 于龙庆, 罗士平, 姚超. 钙钛矿-凹凸棒石纳米复合材料光选择性催化氨还原脱硝[J]. 硅酸盐学报. 2017, 45(5): 744–748.
- YAN Xiang-yu, LI Xia-zhang, LU Guang-hui, YU Long-qing, LUO Shi-ping, YAO Chao. Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ /attapulgite nanocomposite and its photo-selective catalytic reduction for NO_x removal[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(5): 744–748.
- [11] 陆晓旺, 李霞章, 陈志刚. CeO_2 /凹凸棒石复合材料的微波均相合成及其催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(12): 3074–3081.
- LU Xiao-wang, LI Xia-zhang, CHEN Zhi-gang. Microwave homogeneous synthesis of CeO_2 /palygorskite composite and its catalytic performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(12): 3074–3081.
- [12] XUX Y, RAYR, GUY L, PLOEHN H J, GEARHEART L, RAKER K, SCRIVENS W A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736–12737.
- [13] GONÇALVES H M R, DUARTE A J, DAVIS F, HIGSON S P J, ESTEVES DA SILVA J C G. Layer-by-layer immobilization of carbon dots fluorescent nanomaterials on single optical fiber[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 735(14): 90–95.
- [14] 周瑞琪, 吕华, 陈佳慧, 赵凯静, 严拯宇, 陈建秋. 碳量子点的合成、表征及应用[J]. 药学进展, 2013, 37(1): 24–30.
- ZHOU Rui-qi, LÜ Hua, CHEN Jia-hui, ZHAO Kai-jing, YAN Zheng-yu, CHEN Jian-qiu. Synthesis, characterization and application of carbon quantum dots[J]. Progress in Pharmaceutical Sciences, 2013, 37(1): 24–30.
- [15] DONGY Q, SHAOJ W, CHENC Q, LI H, WANG R X, CHI Y W, LIN X M, CHEN G N. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid[J]. Carbon, 2012, 50(12): 4738–4743.
- [16] LIN H L, YE H F, CHEN S F, CHEN Y. One-pot hydrothermal synthesis of $\text{BiPO}_4/\text{BiVO}_4$ with enhanced visible-light photocatalytic activities for methylene blue degradation[J]. RSC Advances, 2014, 4(21): 10968–10974.
- [17] LI Y H, LÜ K L, HO W K, ZHAOZ W, HUANG Y. Enhanced visible-light photo-oxidation of nitric oxide using bismuth-coupled graphitic carbon nitride composite heterostructures[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(2): 321–329.
- [18] LI X Z, YINY, YAO C, ZUO S X, LU X W, LUO S P, NI C Y. $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ /attapulgite nanocomposites as catalysts for NO reduction with NH_3 at low temperature[J]. Particuology, 2016, 26(3): 66–72.

Preparation of CQDs-modified PrFeO₃/attapulgite composites with enhanced photooxidation denitration property

HE Cheng-li, LI Xia-zhang, ZHOU Yong-sheng, ZUO Shi-xiang, LUO Shi-ping, YAO Chao

(Advanced Catalytic and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center,
Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: By CQDs-(Carbon quantum dots) modified PrFeO₃/attapulgite (ATP) composites were prepared by sol-gel/impregnation method using ATP as support, Pr(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃ and citric acid as raw materials. The morphology and structure of the composites were characterized by X-ray diffractometer(XRD), transmission electron microscope(TEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy(UV-Vis DRS) and Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). The photocatalytic denitrification was investigated with different mass ratios of CQDs. The results show that the incorporation of CQDs remarkably promotes the photocatalytic activity of the composite. When the loading amount of the carbon quantum dots is 4% (mass fraction), the NO conversion rate of the composite reaches the highest of 85%. The mechanism is put forward as follows, under visible light irradiation, the PrFeO₃ is excited where the electrons jump from the valence band to the conductive band, and the electrons quickly migrate to the CQDs forming super oxygen radicals, while the holes remain in the valence band of PrFeO₃, both of them had super oxidation property and further oxidized NO to NO₃⁻. The CQDs not only facilitate the separation of photogenerated electrons and holes, but also extend the spectrum absorption range of the composites. Such synergistic effect is expected to improve the photocatalytic denitration performance of the products.

Key words: rare earth perovskite; attapulgite; carbon quantum dots; photocatalytic oxidation denitration

Foundation item: Projects(51674043, 51702026) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-05-21; **Accepted date:** 2020-07-20

Corresponding author: LI Xia-zhang; Tel: +86-519-86330027; E-mail: xiazhang@cczu.edu.cn

YAO Chao; Tel: +86-519-86330027; E-mail: yaochao@cczu.edu.cn

(编辑 龙怀中)