碳微球模板法制备LaFeO₃钙钛矿及其催化氧化罗丹明B性能

于克^{1†}, 王珊^{1†}, 肖萍¹, 汤兑海¹, 朱君江^{1*}, 赵震^{1,2}

1. 沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

2. 中国石油大学(北京)理学院, 重质油国家重点实验室, 北京 102249

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: ciaczjj@163.com, ciaczjj@gmail.com

收稿日期: 2017-08-21; 接受日期: 2018-01-02; 网络版发表日期: 2018-02-28

国家自然科学基金(编号: 21203254)、辽宁省重点研发计划(编号: 2017308006)、辽宁省自然科学基金(编号: 201602681)、沈阳市科技计划(编号: 17-76-1-00)和沈阳师范大学优秀人才基金(编号: 51600203)资助项目

摘要 本文首先以蔗糖为前驱体水热法合成碳微球, 通过调整水热时间(6~24 h)改变碳微球粒径和表面性能, 然后再以其为模板制备了LaFeO₃钙钛矿. X射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、N₂物理吸附等表征结果表明, 样品均为钙钛矿结构, 且晶系结构随碳微球水热时间的增加由斜方晶系向立方晶系转变; 与无模板条件下制备的LaFeO₃相比, 碳微球模板制备的LaFeO₃具有更好的比表面积、分散度和表面化学性能. 室温下测试了LaFeO₃催化分解H₂O₂性能, 以及H₂O₂氧化消除罗丹明B的性能. 结果表明, LaFeO₃具有较好的催化H₂O₂氧化罗丹明B性能, 其中以碳微球水热时间20 h为模板制备的LaFeO₃ (标记为LaFeO₃-C20)表现出最高的活性; 通过比较H₂O₂分解和氧化罗丹明B的活性变化可知, H₂O₂催化分解的中间产物是氧化罗丹明B的活性物种. 最后, 对LaFeO₃-C20样品进行了6次催化氧化罗丹明B的循环实验, 发现催化剂在6次循环后无活性下降, 说明LaFeO₃-C20在反应中有非常好的稳定性.

关键词 碳微球模板, LaFeO₃, 催化氧化, 罗丹明B, 过氧化氢

1 引言

钙钛矿是一类具有独特的物理和化学性质(简称物化性质)的复合金属氧化物, 广泛用于燃料电池^[1-3]、传感器^[4-6]、催化^[7-9]等领域. 它具有明确的ABO₃结构, 其中, A位一般为较大离子半径的稀土或者碱土金属, 具有12配位结构; B位一般为较小离子半

径的过渡金属, 与6个氧离子形成八面体配位, 如图1所示^[10]. 结构中的A位或B位离子可被其他离子取代并保持结构不破坏, 因而可根据需要对样品的物化性能进行裁剪^[11-13]. 以La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}为例, 当在A位用低价金属离子(如Sr²⁺)取代高价金属离子(如La³⁺)时, 根据电中性原理, 将会导致B位离子化合价升高(如Co³⁺→Co⁴⁺), 或者产生一定量的氧空位(λ), 或者两者同时产生, 从

引用格式: Yu K, Wang S, Xiao P, Tang D, Zhu J, Zhao Z. Carbon sphere templated synthesis of LaFeO₃ perovskite and its catalytic performances for RhB oxidation. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 309–316, doi: 10.1360/N032017-00141

图1 ABO_3 型钙钛矿的晶胞结构

而获得特定的物化性能^[14,15]。

然而, 钙钛矿氧化物的制备需要在高温下进行, 比表面积较小, 使其催化应用受到限制。为提高钙钛矿的比表面积, 增加与反应物的接触面积, 文献报道了多种方法, 如模板法^[16~18]、负载法^[19,20]和共沉淀法^[21,22]。其中, 模板法由于其可控的形貌、比表面积和孔道结构受到人们的极大关注, 特别是碳材料和高分子有机物等非金属模板剂, 尤其受关注, 因为这些模板剂可在催化剂高温成型过程中被氧化燃烧除去, 无需额外的去除程序。

催化应用方面, 文献报道钙钛矿可代替传统芬顿试剂用于催化废水中有机染料的氧化消除^[22,23]。与芬顿试剂相比, 钙钛矿催化剂具有如下优势: (1) 催化剂易回收, 不会造成二次污染; (2) 适应于更宽的pH范围, 应用更广; (3) 物化性能可控, 可根据需要进行特定设计。因此近年来, 钙钛矿在染料废水处理方面的应用引起了人们的极大兴趣, 是一类非常有应用前景的染料废水处理催化剂。

我们以碳球为模板剂制备了 LaFeO_3 钙钛矿催化剂, 并研究了其对水相有机染料罗丹明B的催化氧化消除性能。相比于二氧化硅(SiO_2)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)微球等模板剂, 碳微球具有多方面的优势: (1) 制备简单。碳微球只要通过蔗糖、葡萄糖等普通试剂作为碳源在适当的温度下通过水热晶化就可以合成。(2) 调控方便。碳微球的粒径可简单地通过调整水热时间来调控。(3) 去除容易。与 SiO_2 等硬模板相比, 碳微球只要通过简单的煅烧就可以完全去除。(4) 价格便宜。合成碳球的碳源价格低廉, 常见的蔗糖、葡萄糖、果糖等有机物都可作为碳源。本文中我们以蔗糖为碳微球前驱体, 采用模板法制备了一系列 LaFeO_3 催化剂并考察其在室温下催化 H_2O_2

氧化罗丹明B的性能。结果表明, 相比于无模板剂制备的 LaFeO_3 , 以碳微球为模板剂制备的 LaFeO_3 具有更好的分散度、比表面积和表面活泼性, 因而表现出更高的催化活性, 同时表现出较好的稳定性。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

将1.71 g蔗糖溶于25 mL去离子水中, 然后转移至高压反应釜中, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 水热6~24 h得到碳微球溶液, 经离心分离, 水洗、醇洗各2次后干燥得到碳微球模板。另将1.62 g硝酸镧、2.02 g硝酸铁和2.10 g柠檬酸溶于5 mL水和15 mL乙醇的混合溶液中, 搅拌2 h。将该溶液和0.1 g碳微球混合, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中加热搅拌蒸干, 所得固体样品研磨后在马弗炉中 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧3 h, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧3 h, 冷却后得最终产物, 命名为 $\text{LaFeO}_3\text{-Ct}$, 其中, “C”表示碳微球, “t”表示制备碳微球的水热时间。例如, $\text{LaFeO}_3\text{-C20}$ 表示是以水热时间20 h得到的碳微球为模板制得的 LaFeO_3 。作为对比, 未加碳微球制备的样品命名为 LaFeO_3 。

2.2 催化剂表征

X射线粉末衍射(XRD)测试采用D8型X射线衍射仪(Bruke公司, 德国), 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 电压为40 kV, 电流为40 mA, 扫描速度为 $0.2^\circ/\text{s}$, 扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。透射电子显微镜(TEM)图像由Tecnai G²20型透射电子显微镜(FEI公司, 荷兰)拍摄获得。催化剂的物理吸附表征采用Autosorb-1-C仪器(Quantachrome公司, 美国), 以 N_2 为吸附质在液氮温度下测定; 表面积采用BET (Brunauer-Emmett-Teller)方程求得。X射线光电子能谱(XPS)数据采用VG Multilab 2000装置(Thermo Electron公司, 美国)测试得到。结合能参考碳(C1s) 284.6 eV标准进行校准。

2.3 H_2O_2 催化降解活性测试

将1 mL H_2O_2 (30 wt%)加入到49 mL蒸馏水中, 搅拌5 min后加入0.1 g催化剂, 开始计时。每隔0.5 h取出1 mL样品, 稀释20倍后倒入锥形瓶中, 再加入2.5 mL KI (14 wt%) 溶液和2 mL H_2SO_4 (9.2 mol/L)。密封锥形瓶并放置在暗处5 min。随后用0.1 mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 将上述溶液滴定至黄绿色时, 向溶液中加入1 mL淀粉

溶液, 继续用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定直至溶液中蓝色消失, 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积记为 V_t . 不加催化剂时消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积为 V_0 . H_2O_2 分解率计算如下:

$$\text{H}_2\text{O}_2\text{分解率} = \left(1 - \frac{V_t}{V_0}\right) \times 100\%$$

2.4 罗丹明B催化氧化活性测试

将0.1 g样品加入到50 mL 0.02 mmol/L的罗丹明B水溶液中进行预吸附直至达到吸附平衡(即随时间增加溶液吸光度不再变化). 当吸附达到饱和后, 抽滤分离催化剂与罗丹明B溶液. 然后将吸附饱和的催化剂加入另一新鲜的罗丹明B溶液中(50 mL, 0.02 mmol/L), 搅拌30 min后, 加入1 mL H_2O_2 (30 wt%)开始反应. 每隔0.5 h取样一次, 并测试其吸光度, 直至2 h结束. 反应的转化率计算如下:

$$\text{罗丹明B转化率} = \frac{C_0 - C_A}{C_0} \times 100\%$$

其中 C_0 和 C_A 分别代表反应前和反应后浓度(通过“吸光度-浓度”标准曲线得到).

3 结果与讨论

3.1 粉末X射线衍射(XRD)

以水热时间6~24 h合成的碳微球为模板制得的 LaFeO_3 -Ct样品的XRD图如图2所示. 对比标准PDF卡片库(No. 75-0541)可知, 所有样品均有钙钛矿的特征衍射峰, 且没有杂相出现. 通过jade软件计算可知, 碳微球水热时间6~12 h时制得的样品为斜方结构的 LaFeO_3 , 水热时间16~24 h时为立方结构的 LaFeO_3 (表1). 在6~12 h时, 随着碳微球水热时间的增加, 样品与斜方

图2 不同水热时间碳微球为模板制得的 LaFeO_3 的X射线衍射图(网络版彩图)

晶系 LaFeO_3 的匹配度下降(表现为品质因数(figure of merit, FOM)值升高), 直到蔗糖水热时间达到16 h时, 样品转变为立方晶系的 LaFeO_3 . 继续增加蔗糖水热时间到20和24 h, 样品与立方晶系 LaFeO_3 的匹配度提高(表现为FOM值下降). 该结果说明, 碳微球水热时间对样品的晶系结构有重要影响, 随着水热时间的增加, 催化剂的晶型逐渐从斜方晶系转变为立方晶系.

用谢乐公式对样品的晶粒尺寸进行了估算, 结果见表1. 碳微球水热时间对催化剂的粒径有一定影响. 水热时间为20 h时制得的 LaFeO_3 -C20具有最小的粒径. 碳微球水热时间对样品晶系和粒径的影响可能是由于不同水热时间得到的碳微球模板具有不同的粒径和表面性能所致. 鉴于此, 我们用粒度分析仪和红外光谱测试了不同水热时间碳微球的粒径和表面官能团性能, 结果见图S1和表S1 (网络版补充材料), 发现水热时间确实对碳微球的表面性能, 特别是粒径有很大的影响.

表1 样品的晶体结构、晶胞参数及晶粒尺寸

催化剂	晶体结构	晶胞参数 $a \times b \times c$ (Å)	FOM值	晶粒尺寸(nm)
LaFeO_3 -C6	斜方	$5.56 \times 7.86 \times 5.56$	7.8	67.8
LaFeO_3 -C8	斜方	$5.56 \times 7.86 \times 5.56$	9.1	60.2
LaFeO_3 -C12	斜方	$5.56 \times 7.86 \times 5.56$	12.3	47.7
LaFeO_3 -C16	正交	$3.92 \times 3.92 \times 3.92$	3.2	52.8
LaFeO_3 -C20	正交	$3.92 \times 3.92 \times 3.92$	2.8	37.9
LaFeO_3 -C24	正交	$3.92 \times 3.92 \times 3.92$	1.9	51.9

3.2 样品表面形貌(TEM)

图3(a)是以蔗糖为前驱体、水热时间20 h合成的碳微球的TEM图。其粒径范围在0.92~1.46 μm , 平均粒径为1.32 μm , 比较均匀。图3(b)为LaFeO₃-C20的TEM图, 图中并未发现明显的孔结构, 这可能是由于碳模板在煅烧过程中, 燃烧放出大量的热, 使得钙钛矿颗粒发生烧结, 同时碳微球燃烧产生的孔发生了坍塌。不过, 与未加碳微球制备的LaFeO₃ (图3(c))相比, 可看到LaFeO₃-C20的层厚度明显更薄, 相对透明, 说明样品分散得更好, 没有层叠在一起, 能呈现出更大的接触面积。因此, 尽管LaFeO₃-C20样品中没有出现明显的孔结构, 但还是能提高样品与反应物的接触面积, 从而提高催化活性。

3.3 N₂物理吸附

为证实和比较LaFeO₃与LaFeO₃-C20的比表面积, 我们测试了样品的N₂物理吸附曲线(图4)。两者的N₂吸附量都很低, 但后者明显高于前者, 说明碳微球的加入确实提高了样品的比表面积和孔体积。这是由于LaFeO₃-C20有更好的分散度(图3), 能暴露更多的面积来吸附N₂。采用BET法对表面积进行计算, 结果表明, LaFeO₃和LaFeO₃-C20的表面积分别为4.2和8.6 m²/g。BJH孔径计算结果表明, LaFeO₃-C20的平均孔径约为30 nm, 如图S2所示。

3.4 X射线光电子能谱(XPS)

图5为LaFeO₃和LaFeO₃-C20中La3d、Fe2p和O1s的XPS谱图。比较可知, 对于La3d, LaFeO₃-C20的峰劈裂程度远大于LaFeO₃, 说明碳微球的加入影响了La的电子或者配位结构。文献报道这种峰劈裂现象是由O2p轨道上的电子向La4f轨道中的空轨道转移导致的^[24-26]。因此, 该结果表明, LaFeO₃-C20中O2p轨道上的电子更易向La4f轨道中的空轨道转移, 即该样品中

图3 (a) 碳微球模板、(b) LaFeO₃-C20和(c) LaFeO₃的TEM图像

图4 样品LaFeO₃和LaFeO₃-C20的N₂物理吸附平衡曲线(网络版彩图)

O2p轨道上的电子更活泼。对于Fe2p, LaFeO₃-C20样品的峰强度明显高于LaFeO₃, 说明该样品中有更多的Fe原子参与了电子的激发, 或者说有更多的活泼Fe原子。对于O1s, 同样可看到LaFeO₃-C20的峰强度大于LaFeO₃, 说明有更多的活泼O原子。这与该样品中有更多活泼La和Fe原子相对应。总之, XPS结果表明, LaFeO₃-C20具有更活泼的表面性能, 因而表现出更好的催化活性。

此外, 对O1s谱图进行分峰拟合可得到3个峰, 分别归属于晶格氧(~529 eV)、化学吸附氧(~531 eV)和物理吸附氧(~533.5 eV)^[27,28]。从谱图峰面积可知, LaFeO₃-C20表面有更多暴露的晶格氧, 这是因为该样品更薄且有更大的比表面积(图3和4)。尽管其化学吸附氧的百分含量更小, 但绝对量(峰面积)与LaFeO₃中的化学吸附氧大致相当, 说明两样品的表面氧含量有较大的不同。计算结果表明, LaFeO₃-C20中的吸附氧与晶格氧的比例为0.53, LaFeO₃则为2.36。

上述结果表明, 碳微球模板对样品的物化性能有较大的影响。进一步研究发现, 碳微球水热时间也对样品物化性能(如表面结合能和氧化还原性能)有一定的影响, 如图S3所示。

3.5 催化降解H₂O₂活性测试

文献报道, H₂O₂在钙钛矿催化剂上会发生分解, 降低其利用率并增加使用量和成本^[29]。为此, 我们对比测试了LaFeO₃和LaFeO₃-C20对H₂O₂的分解率, 如图6(a)所示。两者对H₂O₂分解都有一定的催化能力, 特别是LaFeO₃-C20, 由于其较大的接触面积, 在2 h内表现出

图 5 LaFeO_3 和 $\text{LaFeO}_3\text{-C20}$ 中 La3d (a)、 Fe2p (b)和 O1s (c)的X射线光电子能谱图(网络版彩图)

16%的 H_2O_2 分解活性, 约为 LaFeO_3 的2.8倍(5.8%)。然而, 考虑到实际反应过程中, H_2O_2 分解产生的中间物种可与底物(如罗丹明B)即时反应, 能减少 H_2O_2 的浪费还能提高其利用率, 因此, 我们认为16%的 H_2O_2 分解率是可以接受的, 反应中浪费的 H_2O_2 的量应远小于16%。

图6(b)为不同碳微球水热时间制得的 $\text{LaFeO}_3\text{-Ct}$ 催化剂催化 H_2O_2 分解活性。结果表明, 碳微球模板水热时间对催化剂反应性能有较大的影响。这是因为不同水热时间获得的碳微球模板具有不同的粒径尺寸和表面性能, 使得所制备的 LaFeO_3 表现出不同的分散度与比表面积, 进而影响了 H_2O_2 的分解率。比较可知, 碳微球水热时间越长, 制得的 $\text{LaFeO}_3\text{-Ct}$ 催化剂的 H_2O_2 分解率越高。在碳微球水热时间为20 h时制得的 $\text{LaFeO}_3\text{-C20}$ 催化剂由于其较小的晶粒尺寸(表1)表现出最高的 H_2O_2 分解活性。

3.6 催化氧化罗丹明B活性测试

图7(a)为 LaFeO_3 和 $\text{LaFeO}_3\text{-C20}$ 催化 H_2O_2 氧化罗丹

明B的反应活性。与 LaFeO_3 相比, $\text{LaFeO}_3\text{-C20}$ 在反应2 h内表现出更高(>20%)的活性, 说明碳微球条件下制得的样品更有利于反应。一方面, 样品有更大的比表面积(图4), 能更好地吸附罗丹明B并使其参与反应, 提高反应速率; 另一方面, 样品有更强的催化活化 H_2O_2 能力(图6(a)), 可提高 H_2O_2 参与反应的效率。因此, $\text{LaFeO}_3\text{-C20}$ 表现出更高的催化活性。该结果也表明, H_2O_2 相对高的自分解率(16%)并没有影响其氧化罗丹明B的效率, 从侧面说明 H_2O_2 分解过程中产生的中间物种参与了反应, 没有完全损失掉。

不同水热时间碳微球制得的 $\text{LaFeO}_3\text{-Ct}$ 催化RhB氧化性能如图7(b)所示, 可见碳微球水热时间对催化剂活性有较大影响。与图5(b)相比, 碳微球模板水热时间对 H_2O_2 的自分解率和 H_2O_2 氧化罗丹明B反应活性的影响一致。这进一步说明催化剂催化 H_2O_2 分解过程中产生的中间物种, 是氧化罗丹明B的活性物种, 且 H_2O_2 分解产生中间物种是 H_2O_2 氧化罗丹明B反应中的一个必须和关键步骤。

图 6 (a) 样品LaFeO₃和LaFeO₃-C20及(b)不同碳微球水热时间制得的LaFeO₃-Ct催化H₂O₂分解活性(网络版彩图)

图 7 (a) 样品LaFeO₃和LaFeO₃-C20催化RhB分解活性; (b) 碳微球水热时间对LaFeO₃-Ct催化RhB分解活性关系图; (c) LaFeO₃-C20循环催化RhB分解活性图(网络版彩图)

最后测试了LaFeO₃-C20催化剂的循环催化活性。结果表明, 该催化剂具有非常好的循环稳定性, 循环使用6次活性基本不变, 如图7(c)所示。说明该方法制备的LaFeO₃-C20有很好的稳定性。比较新鲜催化剂与循环6次后催化剂的XRD图可知(图S4), 反应前后样品的衍射峰数量无变化, 且峰形和强度基本一样, 进一步确证了催化剂在反应中的高稳定性。

4 结论

通过调整蔗糖水热时间(6~24 h)获得了一系列不同粒径和表面性能的碳微球。以其为模板制备了LaFeO₃钙钛矿催化剂并用于催化H₂O₂氧化罗丹明B反应。结果表明, 所有样品均生成了钙钛矿结构, 且碳微球模板法制备的LaFeO₃-Ct比无模板制备的LaFeO₃有更好

的分散度、比表面积和表面性能, 因而表现出更高的催化活性. 其中, 碳微球模板水热时间为 20 h 制得的 La-FeO₃-C20 显示出最高的催化活性. 比较 H₂O₂ 自分解活性和 H₂O₂ 氧化罗丹明 B 活性的变化趋势可知, 两个反应有

密切的关系, 且 H₂O₂ 自分解过程中产生的中间物种是 H₂O₂ 氧化罗丹明 B 反应中的活性物种. 循环反应活性测试和反应前后样品的 XRD 结果表明, LaFeO₃-C20 循环 6 次后活性无下降, 在反应中表现出非常好的稳定性.

致谢 本工作得到辽宁省高校重大科技平台“能源与环境催化工程技术研究中心”、辽宁省“油气资源高效转化与洁净利用重点实验室”和辽宁省“油气资源高效转化与洁净利用工程研究中心”支持, 特此致谢.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Chrzan A, Karczewski J, Gazda M, Szymczewska D, Jasinski P. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37: 3559–3564
- Ding L, Wang L, Ding D, Zhang S, Ding X, Yuan G. *J Power Sources*, 2017, 354: 26–33
- Xu Y, Zeng XW, Zhang WJ, Xu JC, Chen W. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 342–356 [徐尧, 曾宪伟, 张文君, 徐敬超, 陈炜. 中国科学: 化学, 2016, 46: 342–356]
- 王海燕, 朱小立, 辛美玲, 徐彦红. 分析化学, 2014, 42: 847–852
- Wang G, Bai J, Shan C, Zhang D, Lu NC, Liu Q, Zhou ZX, Wang SG, Liu C. *Mater Lett*, 2017, 205: 169–172
- Liu H, Guo Y, Xie R, Peng T, Ma G, Tang Y. *Sensors Actuators B-Chem*, 2017, 246: 164–168
- Li HL, Xiao P, Wang T, Zhu JJ, Li JL. *Sci Sin Chem*, 2014, 44: 1951–1965 [李海龙, 肖萍, 王涛, 朱君江, 李金林. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1951–1965]
- Zhu J, Li H, Zhong L, Xiao P, Xu X, Yang X, Zhao Z, Li J. *ACS Catal*, 2014, 4: 2917–2940
- Zhu J, Zhao Y, Tang D, Zhao Z, Carabineiro SAC. *J Catal*, 2016, 340: 41–48
- Voorhoeve RJH, Johnson Jr DW, Remeika JP, Gallagher PK. *Science*, 1977, 195: 827–833
- Doggali P, Grasset F, Cador O, Rayalu S, Teraoka Y, Labhsetwar N. *J Environ Chem Eng*, 2014, 2: 340–343
- Dhakad M, Rayalu SS, Kumar R, Doggali P, Bakardjieva S, Subrt J, Mitsunashi T, Haneda H, Labhsetwar N. *Catal Lett*, 2008, 121: 137–143
- Peña MA, Fierro JLG. *Chem Rev*, 2001, 101: 1981–2018
- Yamazoe N, Teraoka Y, Seiyama T. *Chem Lett*, 1981, 10: 1767–1770
- Mefford JT, Rong X, Abakumov AM, Hardin WG, Dai S, Kolpak AM, Johnston KP, Stevenson KJ. *Nat Commun*, 2016, 7: 11053
- Xu J, Liu J, Zhao Z, Zheng J, Zhang G, Duan A, Jiang G. *Catal Today*, 2010, 153: 136–142
- Margellou AG, Papadas IT, Petrakis DE, Armatas GS. *Mater Res Bull*, 2016, 83: 491–501
- Gao B, Deng J, Liu Y, Zhao Z, Li X, Wang Y, Dai H. *Chin J Catal*, 2013, 34: 2223–2229
- Xiao P, Li H, Wang T, Xu X, Li J, Zhu J. *RSC Adv*, 2014, 4: 12601–12604
- Li H, Zhu J, Xiao P, Zhan Y, Lv K, Wu L, Li M. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 221: 159–166
- 郑建东, 葛秀涛. 无机化学学报, 2013, 29: 1307–1311
- Zhang L, Nie Y, Hu C, Qu J. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 125: 418–424
- Xiao P, Hong J, Wang T, Xu X, Yuan Y, Li J, Zhu J. *Catal Lett*, 2013, 143: 887–894
- 于亚莉, 张瑞峰, 刘社田, 于作龙. 中国稀土学报, 1992, 10: 134–137
- Fleming P, Ramirez S, Holmes JD, Morris MA. *Chem Phys Lett*, 2011, 509: 51–57
- Xiao P, Zhong L, Zhu J, Hong J, Li J, Li H, Zhu Y. *Catal Today*, 2015, 258: 660–667
- Li X, Zhang H, Liu X, Li S, Zhao M. *Mater Chem Phys*, 1994, 38: 355–362
- Xiao P, Zhu J, Li H, Jiang W, Wang T, Zhu Y, Zhao Y, Li J. *ChemCatChem*, 2014, 6: 1774–1781
- 朱君江, 钟林赞, 黄荣清, 肖萍, 范红红, 羊丽妹. 中南民族大学学报(自然科学版), 2014, 4: 6–11

Carbon sphere templated synthesis of LaFeO₃ perovskite and its catalytic performances for RhB oxidation

Ke Yu¹, Shan Wang¹, Ping Xiao¹, Duihai Tang¹, Junjiang Zhu^{1*}, Zhen Zhao^{1,2}

¹ Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

² State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

*Corresponding author (email: ciaczjj@163.com, ciaczjj@gmail.com)

Abstract: Carbon sphere was synthesized by hydrothermal method using sucrose as precursor, with particle size and surface properties tuned by hydrothermal time (6–24 h). It was then used as template to prepare LaFeO₃ perovskite. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and N₂ physisorption results showed that LaFeO₃ with perovskite structure was formed and its crystal system transformed from orthorhombic to cubic with increasing the hydrothermal time of carbon sphere. Compared to the LaFeO₃ synthesized without carbon sphere template, the synthesized LaFeO₃ perovskite with carbon sphere possessed improved surface area, dispersion and surface chemistry. Room-temperature activity of LaFeO₃ for H₂O₂ decomposition and rhodamine B (RhB) oxidation using H₂O₂ as oxidant was tested, which showed that LaFeO₃ is active for RhB oxidation and the best activity is obtained from that prepared with carbon sphere hydrothermally treated for 20 h (denoted as LaFeO₃-C20). By comparing the activity of H₂O₂ decomposition and RhB oxidation, it was inferred that the intermediates of H₂O₂ decomposition is the active species for RhB oxidation. Long-term stability tests of LaFeO₃-C20 for RhB oxidation showed that no activity loss is observable within 6 runs, suggesting that LaFeO₃-C20 is highly stable in the reaction.

Keywords: carbon sphere template, LaFeO₃, catalytic oxidation, rhodamine B, hydrogen peroxide

doi: [10.1360/N032017-00141](https://doi.org/10.1360/N032017-00141)