

# Synthesis of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles and its negligible visible-light driven photocatalytic activity

Bao-gai Zhai

School of Mathematics and Physics, Changzhou University, Jiangsu 213164, China

(Received 11 January 2017; accepted 20 February 2017)

LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles were synthesized using molten salt method at 500 °C for 8 h. The crystal structure, morphology, the elemental composition, and photoluminescence of the synthesized LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, the energy dispersive X-Ray analyzer, and fluorescence spectrophotometer, respectively. It is found that pure phase LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles with orthogonal crystal structure are formed, their nanoparticles size varies in the range of 60–350 nm. The UV-Vis absorption spectrum shows that the synthesized LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles is a direct semiconductor with the bandgap of 2.1 eV. The band structure of LaFeO<sub>3</sub> is calculated with density functional theory in the frame work of local density approximation, and the calculated direct bandgap value of LaFeO<sub>3</sub> is 1.9 eV. The photocatalytic degradation effect of methyl orange solution was investigated under the illumination of the visible light (400–700 nm) from a 300 W tungsten lamp. It is found that the visible-light driven photocatalytic activity of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles is negligible.

**Keywords:** LaFeO<sub>3</sub> nanoparticle; Molten salt method; Band structure; Visible-light driven photocatalytic activity

## 铁酸镧纳米晶体的合成及其可见光催化特性

翟保改

江苏省常州大学数理学院

(Received 11 January 2017; accepted 20 February 2017)

本文采用熔盐法在 500 °C 制备了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能量色散 X 射线谱、光致发光谱等分析手段对样品的晶体结构、形貌、化学成分、荧光特性进行了分析和表征。结果表明：LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒是具有单一晶相的正交晶系结构，颗粒大小在 60–350 nm 之间。紫外-可见吸收光谱表明所合成的 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒是直接半导体，其直接带隙为 2.1 eV。基于第一性原理的密度泛函理论，计算了 LaFeO<sub>3</sub> 的电子结构，所得直接带隙值为 1.9 eV。在 300 W 卤钨灯所产生的可见光照射下，测量了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒对甲基橙的光降解效果。光催化降解结果表明：LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒的可见光催化活性在实验误差范围内可以忽略不计。

**关键词：**LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒；熔盐法；电子结构；可见光光催化

### 1. 引言

工业技术的飞速发展所带来的污染问题日益影响人类的生存环境，尤其是有机物造成的水污染，已严重地影响到了人们的健康。传统的有机废水处理技术效率较低，且不能彻底将污染物无害化。过去的二十年来，人们发展了用光催化氧化法来去除水中的有机污染物。该处理技术方法简单、去污能力极强、无二次污染，因此在分解水中有机污染物的应用中得到了快速的发展 [1–6]。二氧化钛和氧化锌作为主基体的光催化材料成为人们研究纳米半导体光催化氧化技术的热点，因为它们价格低廉操作简单、反应条件温和、化学及光化学性质稳定和无二次污染。但是二氧化钛和氧化锌的带隙较宽，只有在紫外光照射条件下才具有较好的光催化活性 [2–6]。众所周知，紫外光仅仅只占据整个太阳光的 5–7%，而可见光却占 46%。为了提高太阳光的利用效率，有必要研究出具有可见光催化特性的催化剂 [7]。LaFeO<sub>3</sub> 是具有钙钛矿型 (ABO<sub>3</sub>) 结构的半导体光催化剂 [8, 9]。因为其晶体结构稳定，

带隙在 2.1 eV 左右，能够对可见光区产生响应，因此 LaFeO<sub>3</sub> 成为理想的可见光光催化剂材料 [1–8]。例如，Ding 等人报道了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒在可见光照射下能够降解罗丹明 B [9]；Parida 等人报道了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒在可见光照射下能够降解水制氢 [10]。除此之外，还有众多的研究组分别报道了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米材料具有可见光催化特性 [11–20]。基于这些实验结果，LaFeO<sub>3</sub> 纳米材料被认为是具有可见光催化活性。

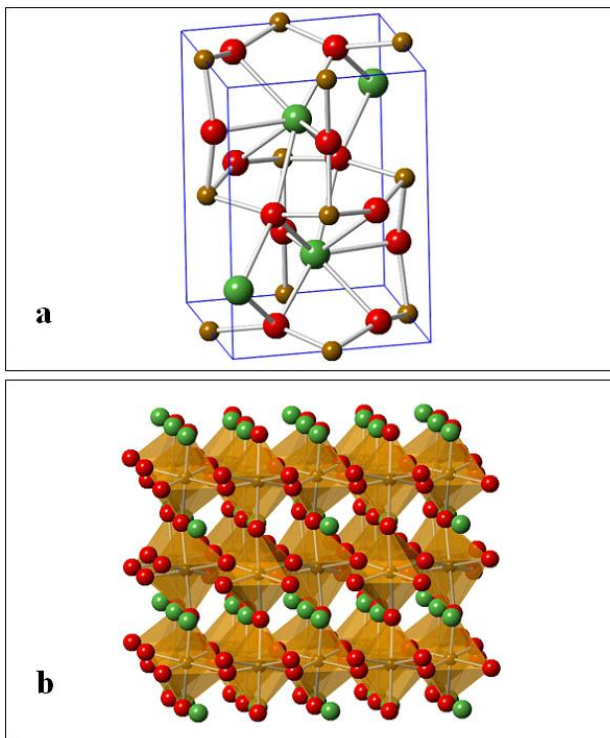
然而，上述光催化实验中，所采用的光源包括高压汞灯、氙灯、太阳光，而不是纯粹的可见光。众所周知，高压汞灯、氙灯和太阳光均含有紫外光的成分。而紫外光本身就可以对有机分子进行光裂解 [21]。由于紫外光本身对有机染料就具有光裂解作用，所以无法准确确定 LaFeO<sub>3</sub> 纳米材料在可见光区的催化性能。为了确认 LaFeO<sub>3</sub> 纳米材料是否具有可见光催化活性，必须采用无紫外光的可见光光源作为光催化的光源。本文采用卤钨灯 (350–700 nm) 为光催化反应的光源，研究在可见光照下 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒对甲基橙水溶液的光催化性能。结果表明：LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒的可见光催化活性在实验误差范围内可以忽略不计。

\*Corresponding author. Email: baogaizhai@126.com

## 2. 实验部分

### 2.1 制备铁酸镧纳米材料

以分析纯级硝酸镧 ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 为原料, 以硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ ) 为反应介质利用熔盐法制备  $\text{LaFeO}_3$  纳米粉体。具体制备过程如下: ① 按化学计量比称取  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  分别溶于去离子水中, 待两种溶液完全溶解后混合, 在连续搅拌条件下逐滴滴入 1 mol/L 氨水溶液至  $\text{pH} = 10.5$ , 得到红褐色沉淀。将这种沉淀过滤、洗涤后放入烘箱, 于  $70^\circ\text{C}$  下烘干即得到进行熔盐法合成的前驱体; ② 将前驱体与  $\text{LiNO}_3$  按 1:8 的比例混合, 在玛瑙研钵里通过添加无水乙醇进行研磨使其混合均匀, 放入烘箱于  $70^\circ\text{C}$  下烘干; ③ 得到的混合物放入氧化铝坩埚, 在电阻炉中以  $500^\circ\text{C}$  煅烧 8 h; ④ 关闭电源使其自然冷却到室温, 得到一种固态产物, 将固态产物用热水溶解、过滤、洗涤、除去游离化合物 (主要是硝酸盐), 最后经过干燥, 可得  $\text{LaFeO}_3$  纳米粉体。



**Fig. 1** (a) Unit cell of orthorhombic  $\text{LaFeO}_3$ . (b) A supercell of orthorhombic  $\text{LaFeO}_3$ . Red, green and brown balls stand for O, La and Fe atoms, respectively.

### 2.2 样品的表征

本实验制备的粉体样品的晶体结构与形貌分别用 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffractometer, XRD, D/max 2500PC, 日本理学) 与扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM, S-4800, 日本日立) 进行表征; 用能量色散 X 射线谱 (EDX) 对样品的成分进行分析; 样品的光致发光谱 (PL) 通过光谱仪 (天津港东有限公司, 中国) 测量,  $325\text{nm}$  氩镉激光线作为激励源。所有的测量均在室温条件下进行 [22, 23]。

### 2.3 $\text{LaFeO}_3$ 的催化实验

本文以甲基橙 (MO) 为染料废水的模型化合物来测定  $\text{LaFeO}_3$  的催化性能, 用 MO 的降解率来反应催化剂的活性。实验中 MO 直接溶解在去离子水中, 形成水合溶液。光催化反应装置在文献中已有描述 [6, 24]。具体的光催化过程如下: 在室温下将  $0.4\text{mg}$   $\text{LaFeO}_3$  浸泡在  $400\text{ml}$  的 MO 水溶液中, 首先在遮光条件下通过磁力搅拌 30 分钟, 使甲基橙和  $\text{LaFeO}_3$  达到吸附-脱附平衡的状态, 之后使用光源为  $300\text{W}$  的卤钨灯进行照射, 同时伴随着不间断地磁力搅拌下进行光催化实验, 每隔 2 小时取样一次。为了避免外界其他光线的干扰, 整个光催化的实验都是在暗室中进行的。将所有的待测样品离心机离心分离后, 取上层清液进行 MO 溶液的吸光度测定。MO 溶液的吸光度采用 UV3501/S 型紫外可见分光光度计进行测定。

### 2.4 $\text{LaFeO}_3$ 的电子结构

基于局域密度近似的密度泛函理论, 我们计算了  $\text{LaFeO}_3$  的能带结构及态密度。所用的密度泛函计算模块为 Quantumwise Atomistix ToolKit 11.8。电子交换关联势采用广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)。正交晶体  $\text{LaFeO}_3$  的晶胞含有 4 个 La 原子、4 个 Fe 原子、16 个 O 原子, 其晶格常数为  $a = 0.5553\text{ nm}$ ,  $b = 0.5563\text{ nm}$ ,  $c = 0.7867\text{ nm}$ 。基于  $\text{LaFeO}_3$  晶胞我们计算了  $\text{LaFeO}_3$  的能带结构和态密度。具体计算细节, 可参见前期发表的论文 [7, 25–28]。

## 3. 结果与讨论

图 1 是  $\text{LaFeO}_3$  的晶体结构图, 其中图 a 是铁酸镧的晶胞图, 图 b 是铁酸镧的超晶胞图。图 a 是由 4 个 La 原子 (绿色球)、4 个 Fe 原子 (褐色球) 和 12 个 O 原子 (红色球) 组成。图中绿色球稀土元素  $\text{La}^{3+}$ , 其离子半径为  $103.2\text{ pm}$ ; 红色的为  $\text{O}^{2-}$ , 其离子半径约为  $140\text{ pm}$ ; 棕色球为离子半径较小的过渡金属  $\text{Fe}^{3+}$ , 离子半径为  $103.2\text{ pm}$ 。铁酸镧是典型的  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构。由图 b 可以看到, 每个  $\text{Fe}^{3+}$  由 6 个  $\text{O}^{2-}$  环绕, 它们共同构成铁氧正八面体结构。铁氧八面体的 6 个氧原子都与相邻的 6 个铁氧八面体共顶点。铁离子与氧离子结合紧密, 而镧离子与氧离子之间相互作用较弱。镧离子处于相邻铁氧正八面体之间的空隙处。

图 2(a) 是  $\text{LaFeO}_3$  的 X 射线衍射图, 图 2(b) 是  $\text{LaFeO}_3$  的 JCPDS No. 37-1493 标准谱。由图 2 可以看出, 所合成的样品为具有正交晶系结构的  $\text{LaFeO}_3$ , 其主要的衍射峰分别位于  $22.605, 32.189, 39.673, 46.143, 57.397, 67.347, 76.639^\circ$  处, 它们对应于  $\text{LaFeO}_3$  晶体的 101, 121, 220, 202, 240, 242, 204 晶面的衍射峰 [8, 9, 11, 13]。在这些衍射峰中, 来自 121 晶面的衍射峰强度明显高于来自其它晶面的衍射。在室温下, 铁酸镧空间群为  $\text{Pnma}$ , 空间群号 62, 属于正交晶系结构, 晶胞参数  $a = 0.5553\text{ nm}$ ,  $b = 0.5563\text{ nm}$ ,  $c = 0.7867\text{ nm}$ 。由于图 2 中的 a 图和 b 图吻合相当好, 没有发现其它杂相的存在, 这表明用熔盐法在  $500^\circ\text{C}$  反

应 8 小时能够成功地制备出纯 LaFeO<sub>3</sub> 晶体。

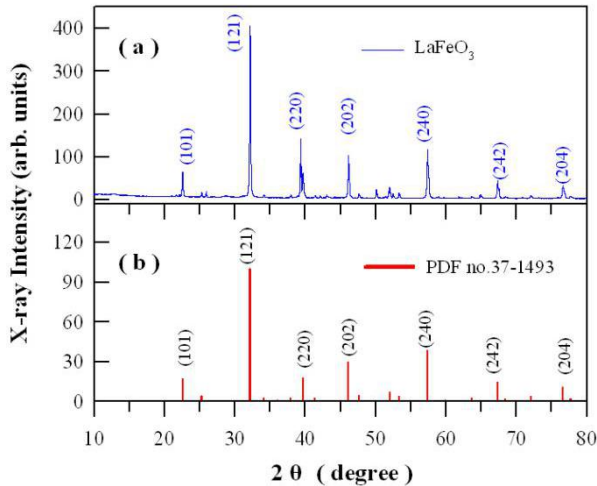


Fig. 2 XRD curve of synthesized LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles.

图 3 为熔盐法所制备的 LaFeO<sub>3</sub> 样品的 SEM 形貌图。由图 3 可以看到，所合成的 LaFeO<sub>3</sub> 颗粒为纳米颗粒，形状不太规则，其颗粒直径分布在 60–350 nm 之间。对图 3 中的大量颗粒进行统计，发现大部分纳米颗粒的直径在 100 nm 左右。结合 XRD 衍射图，可以认定所制备的样品是 LaFeO<sub>3</sub> 纳米晶体。Ding 等人用微波法合成了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米晶体，其大小在 113–137 nm 之间 [9]；Parida 等人用溶胶凝胶燃烧法合成了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米晶体，其大小在 24–104 nm 之间 [10]；Thirumalairajan 等人用水热法合成了 LaFeO<sub>3</sub> 微米球，其大小为 2–3 μm 之间 [11]。与这些方法相比，熔盐法的优点在于合成方法简便、能产生结晶良好的 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒，适当熔盐的使用可以使得 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒分布均匀且无团聚。

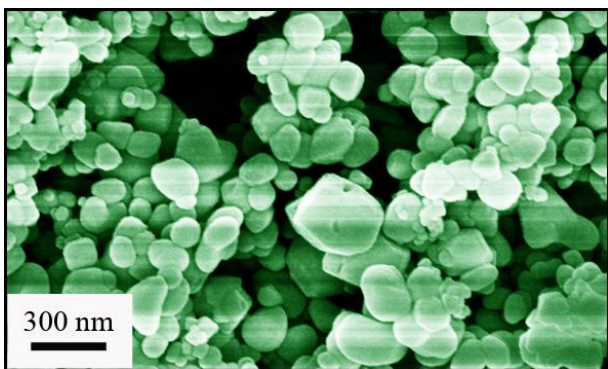


Fig. 3 SEM micrograph of synthesized LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles.

图 4 是 LaFeO<sub>3</sub> 的 EDX 谱。从图 4 可以看出：O(Kα<sub>1,2</sub>) 的特征发射线位于 0.5249 keV [25–27]；Fe(Lα<sub>1,2</sub>)、Fe(Kα<sub>1</sub>)、Fe(Kβ<sub>1,3</sub>) 的特征发射线分别位于 0.7050, 6.4038, 7.0580 keV；La(L<sub>1</sub>), La(Lα<sub>2</sub>), La(Lβ<sub>1</sub>), La(Lβ<sub>2,16</sub>), La(Lγ<sub>1</sub>) 的特征发射线位于 4.124, 4.6342, 5.0421, 5.3835, 5.7885 keV [15, 17, 18]。除此之外，我们还探测到金元素的存在。由图 4 可知，Au(Mα<sub>1</sub>) 和 Au(Lα<sub>1</sub>) 的特征发射线分别位于 2.12299 和 9.71<sub>3</sub> keV [25–27, 29]。这些数据表明：在 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒里含有铁、氧、镧和金元素。而金元素的存在是因为 X

射线衍射测试前需要事先对样品喷金处理，从而引入了金。

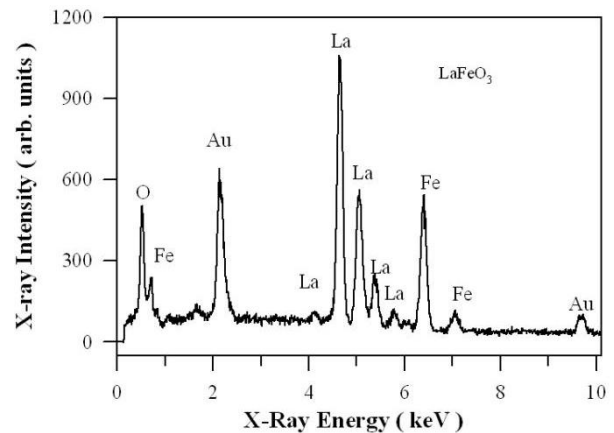


Fig. 4 EDX spectrum of synthesized LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles.

图 5 是 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒在紫外可见光区的吸收光谱。由图 5 可见，LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒在可见光范围 450–600 nm 的吸收性能都很强，这表明 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒具有很强的可见光吸收能力。因此，LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒有可能具有可见光催化特性。由于 LaFeO<sub>3</sub> 是直接带隙半导体，其带隙数值可以由下列方程计算

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中  $\alpha$  是样品的光吸收系数， $h\nu$  是光子能量， $E_g$  是直接带隙值， $A$  是常数。图 5 中的插图表示 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒的 Tauc 图。由此插图可知：其中线性部分的延长线与  $x$  轴的交点即为所求的直接带隙值。我们求得的 LaFeO<sub>3</sub> 的直接带隙  $E_g$  值为 2.09 eV。这与文献报道的 LaFeO<sub>3</sub> 的  $E_g$  值很接近。例如，Parida 等报道的 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒的直接带隙值是 2.07–2.1 eV [10]。LaFeO<sub>3</sub> 的带隙值较小对材料的可见光催化性能是至关重要的。

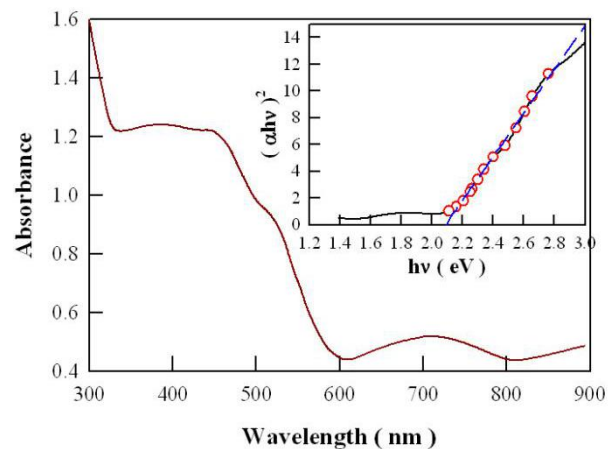


Fig. 5 Absorption spectrum of synthesized LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles. Inset: Tauc plot of the synthesized LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles..

我们用密度泛函理论计算了 LaFeO<sub>3</sub> 的能带结构，其中电子与电子之间的关联交换作用采用局域密度近似



来描述。LaFeO<sub>3</sub>晶胞中包含4个LaFeO<sub>3</sub>分子。图6是理想LaFeO<sub>3</sub>的能带结构图(上)和态密度图(下)。从能带结构图可以看出:价带最高点和导带最低点都落在Γ点上,所以LaFeO<sub>3</sub>为直接带隙半导体材料。综合能带结构图和态密度图,可以得出其带隙值约为1.92eV。由于密度泛函理论计算所得的带隙值一般都比实际值小。Scafetta等用密度泛函方法计算了LaFeO<sub>3</sub>的带隙,得到的带隙值为2.4 eV [30]。Ravindran等用密度泛函方法计算了LaFeO<sub>3</sub>的带隙,采用广义梯度近似来描述电子-电子相互作用,得到的带隙值为0.67 eV [31]。一般而言,基于密度泛函理论计算出的LaFeO<sub>3</sub>能带结构值略小于实验观测值。由此可见,在误差范围内,我们理论计算值与实验值符合得很好。根据LaFeO<sub>3</sub>的带隙值2.1 eV,波长范围在590 nm以下的可见光和紫外光都可以吸收。

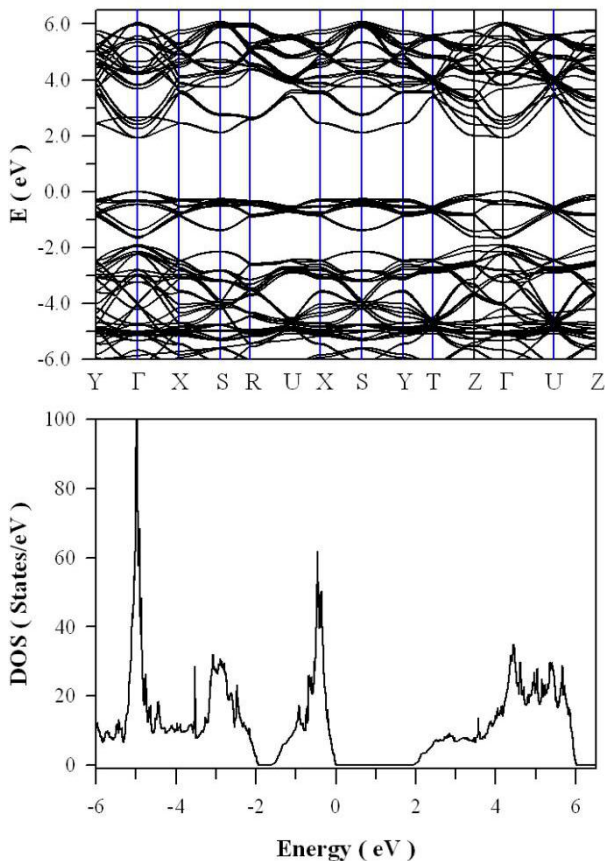


Fig. 6 Calculated bandstructure and density of states of LaFeO<sub>3</sub>.

我们测试了LaFeO<sub>3</sub>纳米颗粒在室温下的荧光光谱,激发波长为325 nm,激光功率为13 mW。在紫外光激发下,LaFeO<sub>3</sub>在室温下的荧光光谱很弱,以致于我们的荧光光谱仪很难探测到LaFeO<sub>3</sub>纳米颗粒的荧光光谱。从理论上来说,因为是直接半导体,LaFeO<sub>3</sub>在325 nm紫外光激发下所发射的荧光应该很强,其荧光谱峰位应该大于590 nm。然而,实验表明LaFeO<sub>3</sub>的光荧光强度很弱。这一实验现象说明在紫外光激发下产生的光电子和空穴的辐射复合率很低,非辐射复合率很高。

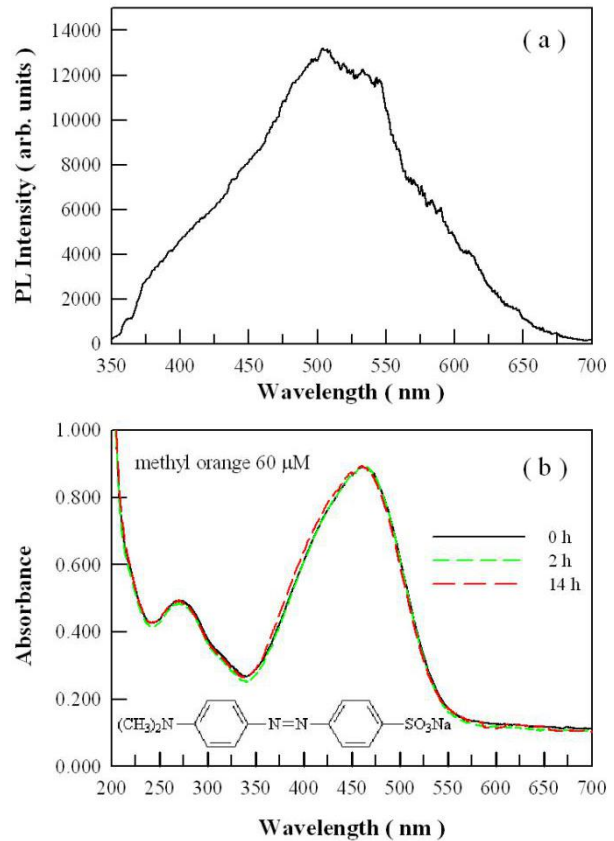


Fig. 7 (a). PL spectrum of LaFeO<sub>3</sub>. Fig. 7(b). Plot of Ct/Co as a function of visible light irradiation time for LaFeO<sub>3</sub>.

图7(a)300W卤钨灯的发射光谱。由图7(a)可以看出,300W卤钨灯的发射光谱是一个宽光谱,分布范围在350–700 nm之间,其峰位在500 nm左右。总的来说,300W卤钨灯发射光谱中的紫外光成分可以忽略不计。图7(b)表示含有LaFeO<sub>3</sub>纳米颗粒的甲基橙溶液在300W的卤钨灯照射不同时间的紫外可见光吸收谱。甲基橙溶液含有LaFeO<sub>3</sub>纳米颗粒的浓度为1g/L。从图7(b)中还可以看出,甲基橙有两个吸收峰,它们分别位于270 nm和464 nm左右。根据文献报道,含有单苯环结构的碳氢化合物的吸收峰在255 nm左右 [21, 32, 33];含有偶氮苯环结构的碳氢化合物的吸收峰在460 nm左右 [21, 34, 35]。所以,图7(b)中270 nm的吸收峰可以归因于甲基橙分子中单苯环的吸收,而464 nm的吸收峰可以归因于甲基橙分子中偶氮苯环结构的吸收,即甲基橙分子中整个大π键的吸收。更重要的是,图7(b)表明,随着照射时间从2h增加到14h,甲基橙在270nm和464nm处的吸收峰值基本没变化,说明没有掺杂的LaFeO<sub>3</sub>纳米颗粒在可见光区没有光降解效果。也就是说,我们的LaFeO<sub>3</sub>纳米颗粒对甲基橙溶液没有明显的可见光光催化作用,这个结果与众多的文献报道相反[1, 8–20]。LaFeO<sub>3</sub>属于直接半导体,其带隙值在2.1 eV左右,光激发所产生的电子和空穴的辐射复合率很低,故从理论上来说,LaFeO<sub>3</sub>纳米颗粒应该具有比较好的可见光光催化特性。然而,我们的实验证明:在300W卤钨灯照射14小时的情况下,LaFeO<sub>3</sub>纳米颗粒对甲基橙溶液没有明显的可见光光催化作

用。

众所周知，用于光催化反应的理想光催化剂必须符合一系列条件：（1）作为可见光光催化剂的首先要有合适的带隙；（2）光催化剂对光有较好的吸收；（3）合适的能带位置；（4）光致电子空穴载流子分离好；（5）光生电荷的迁徙速率较高，从而使电子空穴能够迁移到催化剂表面以进行氧化还原反应；（6）具有亲水性以利于电子空穴与水进行反应从而产生羟基自由基；（7）普适性，即要有通用性，或者非选择性降解，能对多种污染物都具有降解活性；（8）稳定性；（9）高降解速率，因长时间降解对于实际应用没有很大意义。对照上述条件，我们合成的 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒仅仅满足第 1、2、4 条。深入的探讨还需要大量的具体研究工作。

#### 4. 结论

采用熔盐法在 500 °C 制备了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒。经 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜等分析手段对样品进行分析，结果表明：LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒属于正交晶系结构，颗粒大小在 100 nm 左右，具有直接带隙半导体特性，其直接带隙值为 2.1 eV。在 300 W 卤钨灯所产生的可见光（350–700nm）照射下，测量了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒对甲基橙的光降解效果。光催化结果表明：LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒没有明显的可见光催化活性。

#### 致谢

This work was financially supported by Natural Science Foundation of China under the Grant No 11574036.

#### References

- [1] P. Kanhere, Z.A. Chen, Review on visible light active perovskite-based photocatalysts, *Molecules* 19 (2014) 199950–20022.
- [2] Y.M. Huang, Q.L. Ma, B.G. Zhai, Core-shell Zn/ZnO structures with improved photocatalytic properties synthesized by aqueous solution method, *Funct. Mater. Lett.* 6 (2013) 1350058.
- [3] Q.L. Ma, R. Xiong, B.G. Zhai, Y.M. Huang, Core-shelled Zn/ZnO microspheres synthesized by ultrasonic irradiation for photocatalytic applications, *Micro Nano Lett.* 8 (2013) 491–495.
- [4] B.G. Zhai, Q.L. Ma, Y.M. Huang, Top-down synthesis of ZnO hexagonal pyramids and towers via thermal decomposition of zinc nitrate, *Optoelectron. Mater.* 1 (2015) 1–6.
- [5] B.G. Zhai, Y.M. Huang, A review on recent progress in ZnO based photocatalysts, *Optoelectron. Mater.* 1 (2016) 22–36.
- [6] B.G. Zhai, Q.L. Ma, L. Yang, Y.M. Huang, Synthesis of morphology-tunable ZnO nanostructures via the composite hydroxide mediated approach for photocatalytic applications, *Mater. Res. Express* 3 (2016) 105045.
- [7] B.G. Zhai, L. Yang, Q.L. Ma, Y.M. Huang, Visible light driven photocatalytic activity of Fe-doped ZnO nanocrystals, *Funct. Mater. Lett.* 10 (2017) 1750002.
- [8] Y. Ye, H. Yang, R. Li, X. Wang, Enhanced photocatalytic performance and mechanism of Ag-decorated LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 82 (2017) 509–518.
- [9] J.L. Ding, X.M. Lu, H.M. Shu, J.M. Xie, H. Zhang H, Microwave assisted synthesis of perovskite ReFeO<sub>3</sub> (Re: La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst, *Mater. Sci. Eng. B-Adv* 171 (2010) 31–34.
- [10] K.M. Parida, K.H. Reddy, S. Martha, D.P. Das, N. Biswal, Fabrication of nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub>: An efficient sol-gel autocombustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition. *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2012) 12161–12168.
- [11] S. Thirumalairajan, K. Girija, I. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, A. Balamurugan, N. Ponpandian, Controlled synthesis of perovskite LaFeO<sub>3</sub> microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 420–428.
- [12] S. Thirumalairajan, K. Girija, N.Y. Hebalkar, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, N. Ponpandian, Shape evolution of perovskite LaFeO<sub>3</sub> nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities, *RSC Adv.* 3 (2013) 7549–7561.
- [13] P. Tang, Y. Tong, H. Chen, F. Cao, G. Pan, Microwave assisted synthesis of nanoparticulate perovskite LaFeO<sub>3</sub> as a high active visible-light photocatalyst, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 340–343.
- [14] S. Thirumalairajan, K. Girija, V.R. Mastelaro, N. Ponpandian, Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation by floral-like LaFeO<sub>3</sub> nanostructures comprised of nanosheet petals, *New J. Chem.* 38 (2014) 5480–5490.
- [15] R.D. Kuma, R. Jayavel, Facile hydrothermal synthesis and characterization of LaFeO<sub>3</sub> nanospheres for visible light photocatalytic applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25 (2014) 3953–3961.
- [16] R. Abazari, S. Sanati, L.A. Saghatforoush, A unique and facile preparation of lanthanum ferrite nanoparticles in emulsion nanoreactors: Morphology, structure, and efficient photocatalysis, *Mater. Sci. Semicond. Process* 25 (2014) 301–306.
- [17] V.M. Gaikwad, J.R. Sheikh, S.A. Acharya, Investigation of photocatalytic and dielectric behavior of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel combustion route. *J. Sol-gel Sci. Technol.* 76 (2015) 27–35.
- [18] H. Shen, T. Xue, Y. Wang, G. Cao, Y. Lu, G. Fang, Photocatalytic property of perovskite LaFeO<sub>3</sub> synthesized by sol-gel process and vacuum microwave calcination, *Mater. Res. Bull.* 84 (2016) 15–24.
- [19] R. Hu, C. Li, X. Wang, Y. Sun, H. Jia, H. Su, Y. Zhang, Photocatalytic activities of LaFeO<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>FeTiO<sub>6</sub> in p-chlorophenol degradation under visible light, *Catal. Commun.* 29 (2012) 35–39.
- [20] Z.X. Wei, Y. Wang, J.P. Liu, C.M. Xiao, W.W. Zeng, Synthesis, magnetization and photocatalytic activity of LaFeO<sub>3</sub> and LaFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5-x</sub>O<sub>3-δ</sub>, *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 755–761.
- [21] Y.M. Huang, B.G. Zhai, F.F. Zhou, Effects of photo-irradiation on the optical properties and electronic structures of an azo-containing bent-core liquid crystal, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 510 (2009) 34–42.
- [22] Y.M. Huang, Q.L. Ma, B.G. Zhai, Controlled morphology of ZnO nanostructures by adjusting the zinc foil heating temperature in an air-filled box furnace. *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 788–795.
- [23] L. Yang, Q.L. Ma, Y.G. Cai, Y.M. Huang, Enhanced photovoltaic performance of dye sensitized solar cells using one dimensional ZnO nanorod decorated porous TiO<sub>2</sub> electrode. *Appl. Surf. Sci.* 292 (2014) 297–300.
- [24] Q.L. Ma, R. Xiong, B.G. Zhai, Y.M. Huang, Ultrasonic synthesis of fern-like ZnO nanoleaves and their enhanced photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 324 (2015) 842–848.

- [25] B.G. Zhai, Q.L. Ma, Y.M. Huang, Instability of the characteristic emissions of dopant Tb in ZnO hexagonal pyramids, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 947–954.
- [26] B.G. Zhai, D. Liu, Y. He, L. Yang, Y.M. Huang, Tuning the photoluminescence of Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> co-doped SrSO<sub>4</sub> through post annealing technique, *J. Lumin.* 194 (2018) 485–493.
- [27] B.G. Zhai, L. Yang, Q.L. Ma, X.Y. Liu, Y.M. Huang, Mechanism of the prolongation of the green afterglow of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> caused by the use of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> flux, *J. Lumin.* 181 (2017) 78–87.
- [28] B.G. Zhai, Y.M. Huang, Green photoluminescence and afterglow of Tb doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1813–1822.
- [29] B.G. Zhai, Q.L. Ma, L. Yang, Y.M. Huang, Synthesis and optical properties of Tb-doped pentazinc dimolybdate pentahydrate, *Results in Physics* 7 (2017) 3991–4000.
- [30] M.D. Scafetta, A.M. Cordi, J.M. Rondinelli, S.J. May, Band structure and optical transitions in LaFeO<sub>3</sub>: theory and experiment, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 505502.
- [31] P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag, A. Kjekshus, Electronic structure and excited-state properties of perovskite-like oxides, *J. Cryst. Growth* 268 (2004) 554–559.
- [32] A.G. Siryuk, Use of ultraviolet absorption spectra for investigation of hydrocarbons containing a benzene ring, *Petroleum Chemistry U.S.S.R.* 6 (1966) 252–256.
- [33] R.N. Jones, The ultraviolet absorption spectra of aromatic hydrocarbons, *Chem. Rev.* 32 (1943) 1–46.
- [34] E. Rusu, D.-O. Dorohoi, A. Airinei, Solvatochromic effects in the absorption spectra of some azobenene compounds, *J. Mol. Struct.* 887 (2008) 216–219.
- [35] H.M. Dhammika Bandar, S.C. Burdette, Photoisomerization in different classes of azobenzene, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1809–1825.