

## سنتز و شناسایی نانو ذرات $TiO_2$ دوپه شده با $La^{3+}$ - بررسی شکاف انرژی و فعالیت فوتوکاتالیتیکی آن‌ها

سیمین جانی تبار درزی<sup>۱\*</sup> و علیرضا محجوب<sup>۲</sup>

۱- سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، تهران، ایران

۲- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، تهران، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۸۹، بازنگری: شهریور ۱۳۸۹، پذیرش: آبان ۱۳۸۹

**چکیده:** نانو ذرات  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  با روش سل-ژل و با استفاده از ماده‌های اولیه  $TiCl_4$  و  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  سنتز شدند. شناسایی فرآورده با استفاده از روش‌های BET-BJH، UV-vis، EDX، SEM، XRF، XRD انجام شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که ماده‌ی سنتزی حاوی ۶ درصد یون  $La^{3+}$  بوده و حضور فازهای آاناتاز و روتیل  $TiO_2$  در کنار  $La_2O_3$  تأیید شد. شکاف انرژی این ماده ۲.۵ eV، مساحت سطح ویژه آن  $59.3 \text{ m}^2/\text{g}$  و متوسط قطر حفرات آن ۴۶۱ nm محاسبه شد. فعالیت فوتوکاتالیتیکی نانوکاتالیست سنتز شده و  $TiO_2$  تجاری (دگوسا P25) جهت تجزیه رنگ آزوی کنگورد تحت تابش نورهای فرابنفش و مرئی مورد مقایسه قرار گرفت.  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  در مقایسه با  $TiO_2$  تجاری (دگوسا) کارایی فوتوکاتالیتیکی بسیار بالاتری در حذف رنگ تحت نور مرئی نشان داد به طوری که راندمان رنگ‌زدایی با استفاده از  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  در مدت زمان ۱۱۰ دقیقه ۸۸ درصد محاسبه شد

**کلمات کلیدی:**  $TiO_2$ ، سل-ژل، شکاف انرژی،  $La^{3+}$ ، نانو ذرات

### مقدمه

زیست محیطی بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۷-۱۳]. فرایندهای تصفیه‌ی فوتوکاتالیتیکی که ظرفیت استفاده از انرژی پاک و لایزال خورشید را دارند می‌توانند به‌عنوان جانشینی مناسب برای روش‌های متداول تصفیه که هزینه و انرژی بالایی دارند، پیشنهاد شوند. شکاف انرژی فوتوکاتالیست  $TiO_2$  در گستره‌ی پرتو فرابنفش قرار دارد. گستره‌ی پرتو فرابنفش تنها ۵٪ از گستره‌ی طیف خورشیدی را تشکیل می‌دهد در حالی که ۴۵٪ از

تیتانیم دی‌اکسید به دلیل دارا بودن ضریب شکست بالا، قابلیت جذب پرتو فرابنفش، فعالیت فوتوشیمیایی، هزینه‌ی سنتز پایین، پایداری شیمیایی و فیزیکی تحت شرایط واکنش، قابلیت اکسایش بالا و غیر سمی بودن [۱-۶] علاوه بر کاربردهای متنوعی که در پیگمنت‌ها، نگه‌دارنده‌ها، کاتالیست‌ها، سرامیک‌ها و غشاهای معدنی دارد، به عنوان فوتوکاتالیست در زمینه حذف آلاینده‌های

دارا بودن گروه‌های اسیدی، آمینی، آلدهیدی، الکلی، تیولی و غیره می‌توانند به راحتی با یون‌های لاتنانیدی برهم‌کنش داشته باشند. بنابراین ملحق کردن لاتنانیدها به ساختار  $TiO_2$  می‌تواند عامل تأثیرگذاری در میزان جذب مواد آلی در سطح فوتوکاتالیزور بوده، سبب افزایش ویژگی کاتالیتیکی شود [۲۰]. در گزارش‌های قبلی [۲۰-۲۲] بیشتر مسأله‌هایی چون میزان تأثیر یون لاتنانید بر انتقال فاز آناز به روتیل مورد توجه قرار گرفته بودند و تأثیر عامل‌هایی چون ساختار اتمی و شعاع یون لاتنانید، درصد یون لاتنانید دوپه شده و ریز ساختار ماده بر انتقال فاز و ویژگی‌های فوتوکاتالیتیکی مورد بررسی قرار گرفته بودند. بعلاوه بررسی‌های فوتوکاتالیتیکی گزارش شده بیشتر تنها تحت پرتو فرابنفش و بدون مقایسه با نتیجه‌های نور مرئی انجام شده بودند. به نظر می‌رسد قابلیت بسیار بالایی نانو ذرات  $TiO_2$  دوپه شده با یون لاتنانید در جذب سطحی مواد آلی، می‌تواند سبب رقم خوردن کارایی فوتوکاتالیتیکی بسیار متفاوتی در نواحی مرئی و فرابنفش شود.

در این پژوهش نانو ذرات  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  سنتز و ویژگی‌های فوتوکاتالیتیکی آن جهت حذف رنگ کنگورد (شماره ۱) در نور مرئی و فرابنفش در مقایسه با  $TiO_2$  خالص مورد بررسی قرار گرفت.

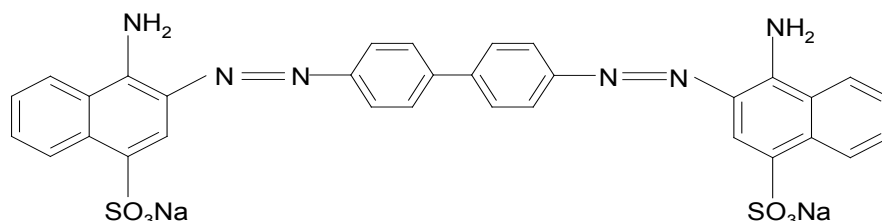
## مواد و روش‌ها

### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده در این تحقیق لاتنانیم نیترات ۶ آبه ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )، اوره ( $(NH_2)_2CO$ )، نقره‌نیترات ( $AgNO_3$ )

طیف خورشید مربوط به ناحیه مرئی است. از آن‌جایی که بکارگیری انرژی خورشیدی باعث پاک و اقتصادی شدن روش تصفیه فوتوکاتالیتیکی می‌شود، بنابراین لزوم تحقیقات بیشتر در زمینه استفاده از نور مرئی در سیستم‌های فوتوکاتالیتیکی اجتناب ناپذیر بوده و توانایی تغییر حساسیت نوری از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی از نکات مهم در توسعه‌ی فرایند فوتوکاتالیتیکی است [۱۴].  
دوپه کردن  $TiO_2$  با برخی یون‌ها سبب تغییر مکان لبه جذب این ماده به سمت طول موج‌های بزرگتر می‌شود. این تغییر مکان که تحت عنوان جابجایی قرمز<sup>(۱)</sup> نامیده می‌شود، گاهی اوقات سبب حساس شدن ماده به نور مرئی می‌شود. بنابراین ذرات  $TiO_2$  خالص با  $TiO_2$  در حالتی که یون‌های فلزات واسطه در شبکه و یا در سطح ذرات آن وجود دارند، از نظر فعالیت نوری و کاتالیتیکی متفاوت هستند. در بسیاری از موارد، یون‌های فلزی می‌توانند باعث جدایی مؤثر الکترون و حفره شده، فعالیت فوتوکاتالیتیکی را افزایش دهند [۱۵ - ۱۸]. ولی در برخی مقالات این یون‌های فلزی به عنوان مکانی مناسب برای بازترکیب الکترون و حفره گزارش شده‌اند [۱۹]. بنابراین گزارش‌های ضد و نقیضی در مورد فعالیت فوتوکاتالیتیکی  $TiO_2$  دوپه شده با فلزات واسطه وجود دارد و این مسأله لزوم مطالعه و پژوهش بیشتر در این راستا را روشن می‌کند.

از طرف دیگر در سال‌های اخیر دوپه کردن  $TiO_2$  با یون‌های لاتنانیدی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یون‌های لاتنانیدی به دلیل دارا بودن اوربیتال‌های f توانایی بالایی را برای کمپلکس شدن با بازهای لوئیس متفاوت نشان می‌دهند. بنابراین، مواد آلی با



شماره ۱ ساختار مولکولی رنگ کنگورد

1. Red Shift

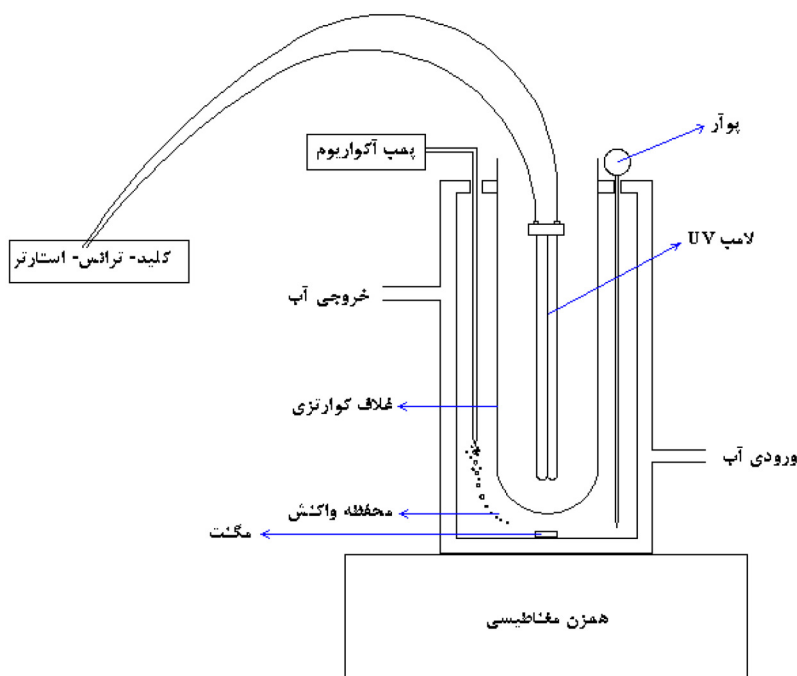
شده حل و سپس به محیط واکنش افزوده شد. در مرحله پس، ۱۵ گرم اوره به محیط واکنش افزوده و مخلوط واکنش به دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد رسانده و به مدت ۱۲ ساعت همزده شد. رسوب به دست آمده پس از فیلتر شدن، با آب مقطر یون زدایی شده، شستشو شد تا یون‌های کلر موجود در مخلوط واکنش حذف شوند. حذف یون کلر با آزمایش نقره نترات تأیید شد. سپس فراورده در دمای اتاق خشک و در نهایت پودر سفید رنگ حاصل در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت کلسینه شد.

روش انجام واکنش‌های فوتوشیمیایی و واکنشگر مورد استفاده در این پژوهش، برای انجام واکنش‌های فوتوکاتالیتیکی تحت پرتو فرابنفش و مرئی، از یک واکنشگر که مطابق شکل ۱ طراحی شد، استفاده شد. در واکنش‌های تحت پرتو فرابنفش، منبع تابش یک لامپ کم فشار جیوه (UV-C) ساخت شرکت فیلیپس و در واکنش‌های تحت نور مرئی، منبع تابش لامپ کم مصرف، ساخت شرکت اسرام استفاده شد. در این واکنشگر، غلاف محافظ لامپ یک لوله ته بسته کوارتزی از نوع کوارتز ضد تولید ازن و محفظه‌ی

و رنگ کنگورد ( $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ) از شرکت Merck، تیتانیوم تتراکلراید ( $TiCl_4$ ) و هیدروکلریک اسید (HCl) از شرکت Fluka، تیتانیوم دی‌اکسید  $P25$  ( $TiO_2$ ) از شرکت Degussa بود. در این پژوهش، دستگاه‌های آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مدل (Philips X-pert)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تجهیز شده با (EDX)، مدل (Philips XL-300) و دستگاه طیف سنج جذبی UV-vis مدل UV 2100-Shimadzu و دستگاه‌های اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات با روش BET-BJH، مدل Quantachrome NOVA 200 e و طیف‌بینی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مدل (Oxford ED 2000)، مورد استفاده قرار گرفتند.

#### سنتز نانو ذرات $TiO_2$ دوپه شده با $La^{3+}$

در دمای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد، به ۸ میلی‌لیتر HCl غلیظ، با هم‌زدن مداوم، قطره قطره ۲ میلی‌لیتر  $TiCl_4$  افزوده شد. به سل حاصل ۱۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر یون زدایی شده افزوده شد. ۷۶ گرم لاتانیوم نترات ۶ آبه را در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر یون زدایی



شکل ۱ فتو واکنشگر طراحی شده برای واکنش‌های فوتوکاتالیتیکی در نور UV

را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که ماده سنتز شده حاوی فاز آناتاز و فاز روتیل  $\text{TiO}_2$  در کنار هم است. حضور  $\text{La}^{3+}$  به دلیل همپوشانی پیک‌های مربوط به  $\text{La}_2\text{O}_3$  با پیک‌های آناتاز  $\text{TiO}_2$ ، از طریق آنالیز انجام شده قابل رویت نیست اما تشکیل فاز روتیل به مقدار زیاد در کنار فاز آناتاز، می‌تواند نشانه الحاق یون‌های  $\text{La}^{3+}$  به شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$  باشد. بر اساس گزارش‌های ارایه شده، الحاق یون‌های با شعاع کوچک و با بار کمتر از چهار، مانند  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Cr}^{3+}$  و  $\text{Mn}^{2+}$  به شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$  سبب افزایش مکان‌های کمبود اکسیژن شده، در نتیجه سبب افزایش سرعت انتقال فاز آناتاز به روتیل می‌شوند [۲۲ - ۲۴].

اندازه بلورهای آناتاز در نانوذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$  به وسیله‌ی رابطه‌ی دبی‌ی شرر<sup>(۱)</sup> ( $D = 0.9 \lambda / (\beta \cos \theta)$ ) تعیین شد. در این رابطه  $D$  متوسط قطر ذرات بلوری بر حسب نانومتر و  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس به کار گرفته شده جهت انجام این آنالیز است [۲۵]. در این تحقیق طول موج مزبور  $\lambda_{\text{Cu}} = 1/54.06 \text{ \AA}$  انتخاب شد.  $\theta$  زاویه پراش و  $\beta$  پهناهای پیک در نصف ارتفاع پیک با بیشترین شدت است. با استفاده از این معادله قطر ذرات بلوری  $\text{TiO}_2$  آناتاز در ماده سنتزی ۱۵،۵۴ نانومتر محاسبه شد.

ماده سنتزی به منظور بررسی نوع ترکیب<sup>(۲)</sup> به وسیله آنالیز اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس این آنالیز، ماده حاوی ۹۳،۰ درصد  $\text{TiO}_2$  و ۳،۷ درصد  $\text{La}_2\text{O}_3$  است.

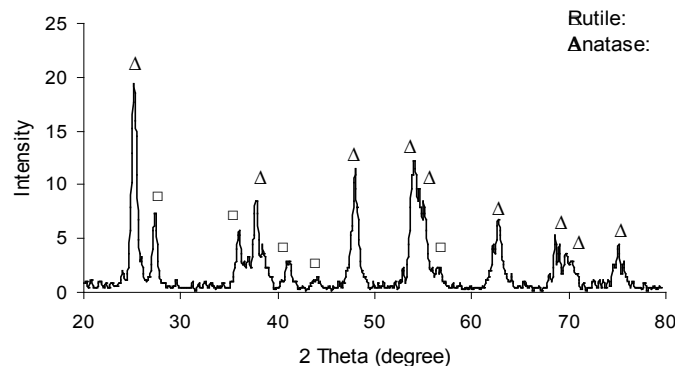
واکنش از جنس شیشه‌ی پیرکس انتخاب شد. محفظه‌ی واکنش دو جداره ساخته شد تا در طول واکنش، با استفاده از ژاکتی از آب سرد دمای واکنش ثابت نگه داشته شود. سوسپانسیون موجود در محفظه واکنش همواره به وسیله‌ی یک همزن مغناطیسی هم زده شد. در طول واکنش‌ها، جریان ثابتی از هوا به وسیله یک پمپ آکواریوم به درون محفظه داخل شد. برای نمونه برداری از واکنش در زمان‌های مورد نظر، یک لوله‌ی پلاستیکی با قطر کم به درون محفظه‌ی واکنش هدایت شده و نمونه به وسیله پواری که به سر دیگر لوله وصل شده بود، خارج شد.

در بررسی‌های فوتوشیمیایی درصد تخریب رنگ کنگورد (X) بر حسب زمان در  $\lambda = 497 \text{ nm}$  با استفاده از فوتوکاتالیست سنتز شده و  $\text{TiO}_2$  دگوسا مقایسه شد. X نشان دهنده درصد تخریب فوتوکاتالیستی رنگ بوده که بر طبق معادله ( $X = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$ ) محاسبه شد [۲۰ و ۲۱]. در این معادله  $A_0$  نشان دهنده‌ی جذب اولیه‌ی محلول رنگ در  $\lambda = 497 \text{ nm}$  و A نشان دهنده میزان جذب محلول رنگ در  $\lambda = 497 \text{ nm}$  در زمان نمونه برداری است. در تمامی این واکنش‌ها غلظت رنگ ۵ ppm و مقدار فوتوکاتالیست ۱ g/L انتخاب شد.

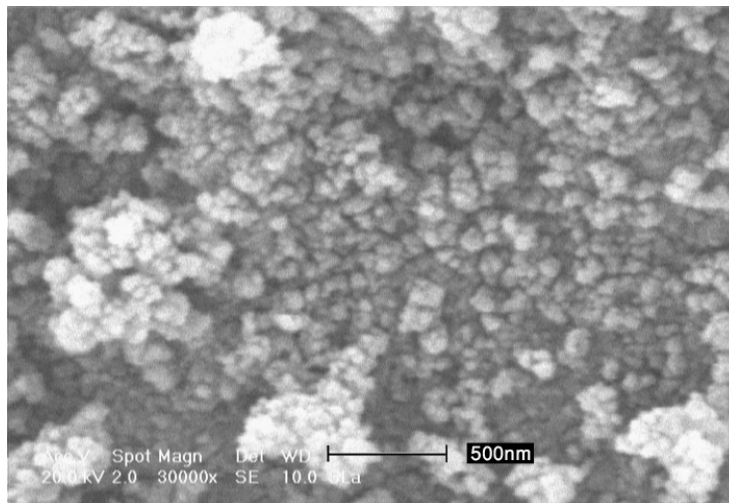
## نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$

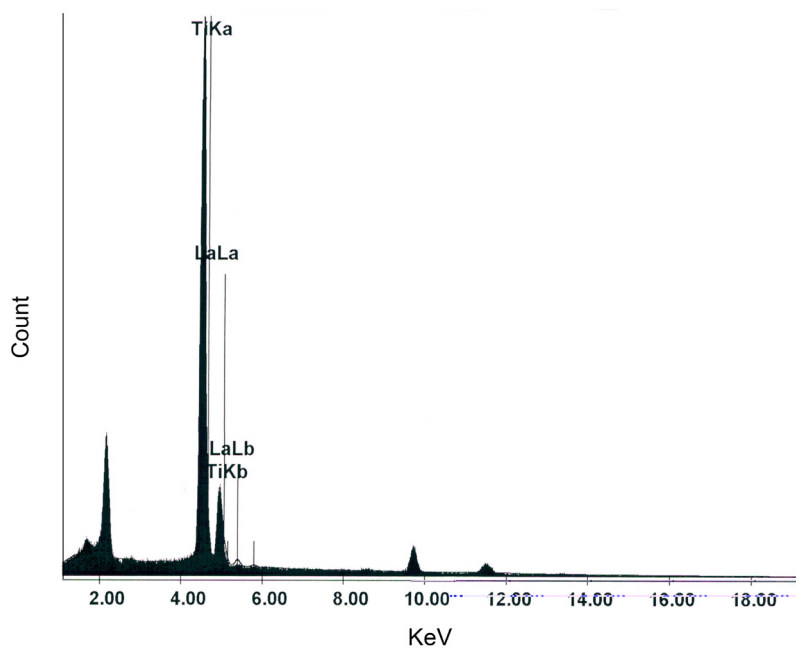
شکل ۲ الگوی پراش XRD نانوذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$



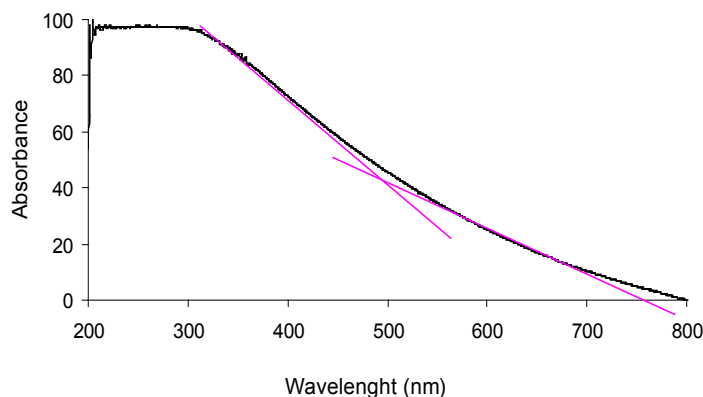
شکل ۲ الگوی پراش XRD نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$



شکل ۳ تصویر SEM نانو ذرات آناتاز دوپه شده با  $La^{3+}$



شکل ۴ نمودار EDX نانو ذرات آناتاز دوپه شده با  $La^{3+}$



شکل ۵ نمودار جذب UV-vis نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$  و تعیین لبه جذب آن

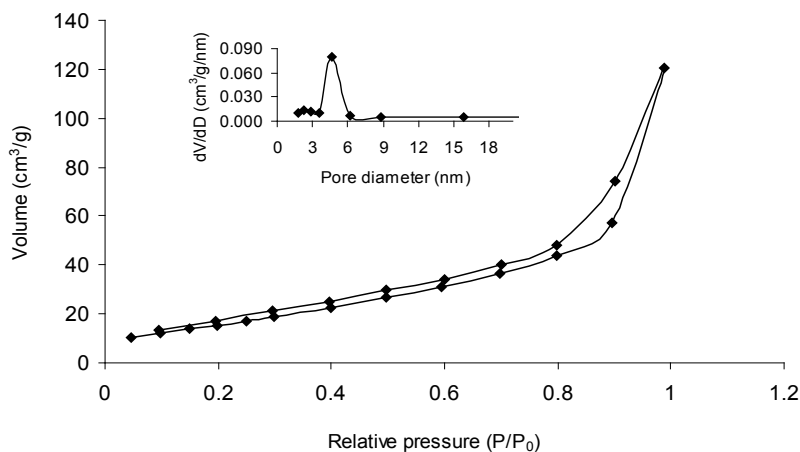
نانوذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$  معادل  $2.50 \text{ eV}$  تخمین زده شد. شکاف انرژی این ماده نسبت به شکاف انرژی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  دگوسا ( $E_g = 3.1 \text{ eV}$ )، یک جابجایی قرمز نشان می‌دهد. این مسأله به طور عمده ناشی از ایجاد یک سطح انرژی جدید در ناحیه شکاف انرژی یعنی در حد فاصل نوار ظرفیت و نوار هدایت  $\text{TiO}_2$  است. سطح انرژی جدیدی که در اثر دوپه کردن یون فلزی در شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$  ایجاد شده است، به دو صورت می‌تواند باعث جابجایی قرمز در لبه جذب  $\text{TiO}_2$  شود. انتقال الکترون از نوار ظرفیت به سطح انرژی جدید و یا از سطح انرژی جدید به نوار هدایت می‌تواند لبه جذب  $\text{TiO}_2$  را به سمت ناحیه مرئی جابجا کند [۲۷ و ۲۸].

شکل ۶ ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه‌ی حفره را برای نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$  نشان

شکل ۳ مورفولوژی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$  را با استفاده از آنالیز SEM نشان می‌دهد. بر اساس این تصویر، نانو ذرات تولید شده تقریباً کروی شکل هستند.

به منظور بررسی نوع و درصد عناصر تشکیل دهنده، ماده سنتزی از طریق آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ نمودار EDX این ماده را نشان می‌دهد. مطابق این شکل ماده سنتزی حاوی ۶ درصد یون  $\text{La}^{3+}$  و ۹۳ درصد یون  $\text{Ti}^{4+}$  است.

شکل ۵ منحنی جذب UV-vis نانوذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$  و مکان لبه جذب آن را نشان می‌دهد. برای تعیین شکاف انرژی این ماده از معادله ( $E_g = \frac{1240}{\lambda}$ ) استفاده شد. در این معادله  $\lambda$  نشان دهنده لبه جذب نیمه هادی در طیف جذبی UV-vis است [۲۶]. براساس معادله فوق و با توجه به شکل ۵، شکاف انرژی



شکل ۶ ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه‌ی حفره‌ی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  دوپه شده با  $\text{La}^{3+}$

در مدت زمان ۱۱۰ دقیقه ۸۸ درصد است. در پرتو فرابنفش  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  نسبت به دگوسا، راندمان پایین تری در تخریب فوتوکاتالیتیکی این رنگ نشان می‌دهد بطوریکه میزان تخریب رنگ در پرتو فرابنفش با استفاده از این ماده در مدت زمان ۱۱۰ دقیقه ۵۵ درصد است. افزون بر آن، کارایی این فوتوکاتالیست در نور مرئی بیشتر از پرتو فرابنفش است. این نتیجه با یافته‌های انپو و همکارانش مطابقت دارد.

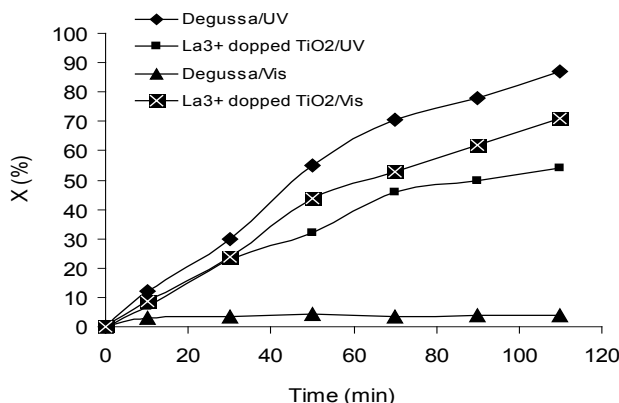
پژوهشگران گزارش کردند که زمانی که یون‌های فلزی با روش‌های شیمیایی به کاتالیست  $TiO_2$  دوپه می‌شوند، باعث کاهش کارایی آن تحت تابش پرتو فرابنفش می‌شوند. افزون بر آن، این اثر را به دلیل افزایش بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها در محل سطوح انرژی جدیدی که در اثر دوپه شدن یون‌های فلزی در شکاف انرژی  $TiO_2$  ایجاد شده‌اند، نسبت داده‌اند [۳۰ - ۳۲].

### نتیجه گیری

نانو ذرات  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$ ، با شکاف انرژی  $2.5 eV$ ، به منظور استفاده در واکنش‌های فوتوکاتالیتیکی سنتز و جهت حذف رنگ کنگورد در مقایسه با  $TiO_2$  تجاری (دگوسا) در پرتو فرابنفش و مرئی مورد استفاده قرار گرفتند. مطالعه‌های فوتوکاتالیتیکی تخریب رنگ کنگورد نشان داد که برخلاف  $TiO_2$  (دگوسا) که در نور مرئی فاقد ارزش فوتوکاتالیتیکی است، نانو ذرات  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$ ، فعالیت فوتوکاتالیتیکی بسیار بالایی را در حذف رنگ در ناحیه مرئی نشان می‌دهند.

می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن برای این ماده از نوع IV و ماده سنتزی مزوحفره است. از آنجایی که شاخه‌های جذب و واجذب منحنی موازی یکدیگرند و تقریباً حالت افقی دارند، در نتیجه لوپ هیسترسیز ماده از نوع  $H_4$  است. لوپ هیسترسیز نوع  $H_4$ ، نشانگر تولید حفره‌های شکاف مانند در ماده سنتزی است [۲۹]. مساحت سطح ویژه ذرات با استفاده از روش BET، معادل  $59.30$  مترمربع بر گرم محاسبه شد و مبه‌وسیله‌ی قطر حفرات ماده با استفاده از شاخه واجذب منحنی و با روش BJH،  $461$  nm به دست آمد.

بررسی نتیجه‌های آزمایش‌های تخریب فوتوکاتالیتیکی رنگ کنگورد با استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  شکل ۷ درصد تخریب رنگ کنگورد (X) را برحسب زمان در  $\lambda = 497$  nm با استفاده از فوتوکاتالیست نانو ذرات  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  و  $TiO_2$  تجاری (Degussa) در پرتو فرابنفش و مرئی نشان می‌دهد. براساس این شکل تخریب نوری رنگ کنگورد در پرتو فرابنفش با استفاده از فوتوکاتالیست دگوسا در مقایسه با فوتوکاتالیست  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  بهتر انجام می‌پذیرد. در نور مرئی فوتوکاتالیست دگوسا برای تخریب این رنگ مؤثر واقع نمی‌شود ولی فوتوکاتالیست  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  با راندمان بالایی قادر به رنگ زدایی محلول کنگورد در نور مرئی است. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده از واکنش‌های فوتوکاتالیتیکی، میزان تخریب رنگ کنگورد در نور مرئی با استفاده از این ماده سنتزی



شکل ۷ مقایسه درصد تخریب رنگ کنگورد (X) برحسب زمان در  $\lambda = 497$  nm با استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  دوپه شده با  $La^{3+}$  و دگوسا در نور مرئی و نور ماوراء بنفش

## مراجع

- [1] Xia, B; Xie, H.Y; Mater. Sci. Eng. B. 57, 150-154; 1999.
- [2] Seoa, B.S; Leea, T.K; Kimb, H; J. Crystal Growth 233, 282-302; 2001.
- [3] Ito, S; Inoue, S; Kawada, H; Hara, M; Iwasaki, M; Tada, H; J. Coll. Int. Sci. 216, 59-64; 1999.
- [4] Sugimoto, T; Zhou, X; Muramatsu, A; J. Coll. Int. Sci. 259, 43-52; 2003.
- [5] Shi, L; Li, C; Chenb, A; Zhub, Y; Fang, D; Mater. Chem. Phys. 66, 51-57; 2000.
- [6] Kwon, C; Kim, T.H; Jung, I.S; Shin, H; Yoon, K. H; Ceram. Inter. 29, 851-856; 2003.
- [7] Chen, Y.C; Smirmiotis, P; Ind. Eng. Chem. Res. 41, 5958-5965; 2002.
- [8] Ao, C.H; Lee, S.C; Chem. Eng. Sci. 60 103-109; 2005.
- [9] Dmitry, G.S; Dmitry, V.S; J. Photoch. Photobiol. C: Photochem. Rev. 7, 23-39; 2006.
- [10] Hirakawa, T; Yawata, K; Nosaka, Y; Appl. Catal. A. 325, 105-111; 2007.
- [11] Habibi, M.H; Vosooghian, H; J. Photochem. Photobiol. A. 174, 45-52; 2005.
- [12] Ilisz, I; Dombi, A; Mogyorósi, K; Farkas, A; Dékány, I; Appl. Catal. B: Environ. 39, 247-256; 2002.
- [13] Chun, H; Yizhong, W; Hongxiao, T; Chemosphere 41, 1205-1209; 2000.
- [14] Kumar, S; Fedorov, A. G; Gole, J.L; Appl. Catal. B: Environ. 57, 93-107; 2005.
- [15] Yuan, Z; Zhang, J; Li, B; Li, J; Thin Solid Films 515, 7091-7095; 2007.
- [16] Pantelides, S.T; Rev.Mod. Phys. 50, 797-858; 1978.
- [17] Lukac, J; Klementova, M; Bezdicka, P; Bakardjieva, S; Subrt, J; Szatmary, L; Bastl, Z; Jirkovsky, J; Appl. Catal. B: Environ. 74, 83-91; 2007.
- [18] Twesme, T.M; Tompkins, D.T; Anderson, M.A; Root, T.W; Appl. Catal. B: Environ. 64, 153-160; 2006.
- [19] Fox, M.A; Dulay, M.T; Chem. Rev. 93, 341-357; 1993.
- [20] Zhang, Y; Zhang, H; Xu, Y; Wang, Y; J. Solid State Chem. 177, 3490-3498; 2004.
- [21] Liqiang, J; Xiaojun, S; Baifu, X; Baiqi, W; Weimin, C; Honggang, F; J. Solid State Chem. 177, 3375-3382; 2004.
- [22] Yuan, S; Sheng, Q; Zhang, J; Chen, F; Anpo, M; Zhang, Q; Micro. Meso. Mater. 79, 93-99; 2005.
- [23] Muruganandham, M; Swaminathan, M; Dyes Pigments 62. 271-277; 2004.
- [24] Mahmoodi, N.M; Arami, M, Limaee, N.Y; Tabrizi, N.S; Chem. Eng. J. 112, 191-196; 2005.
- [25] Shannon, R.D; Pask, J. A; Am. Mineral. 49, 1707-1717; 1964.
- [26] Arrayo, R; Codoba, G; Padilla, J; Lara, V.H; Mater. Lett. 54, 397-402; 2002.
- [27] Karvinen, S; Solid State Sci. 5, 811-619; 2003.
- [28] Stengl, V; Bakardjieva, S; Murafa, N; Vecernikova, E; Subrt, J; Balek, V; J Nanopart. Res. 2007; 9, 455.
- [29] Yoneyama, H; Haga, S; J. Phys. Chem. 93, 4833-4837; 1981.
- [30] Nagaveni, K; Sivalingan, G; Hegde, M.S; Madras, G; Appl. Catal. B. 48, 83-93; 2004.
- [31] Zhao, J; Takeuchi, M; Ray, A.K; Anpo, M; Zhao, X.S; J. Colloid. Interf. Sci. 311, 497-501; 2007.
- [32] Kruk, M; Jaroniec, M; Chem. Mater. 13, 3169-3183; 2001.
- [33] Neppolian, B; Seock, H; Anpo, M; Chem. Lett. 33, 1562-1563; 2004.
- [34] Anpo, M; Kishiguchi, S; Ichihashi, Y; Takeuchi, M; Yamashita, H; Ikeue, K; Morin, B; Davidson, A; Che, M; Res. Chem. Intermed. 27, 459-467; 2001.
- [35] Anpo, M; Takeuchi, M; Ikeue, K; Dohshi, S; Current Opinion in Solid State and Materials Science 6, 381-388; 2002.



## Synthesis and characterization of La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles - investigation of their band gap and photocatalytic properties

S. Janitabar Darzi<sup>1\*</sup> and A. R. Mahjoub<sup>2</sup>

1- Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute AEOI, Tehran, Iran

2 Faculty of Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Received: April 2010, Revised: September 2010, Accepted: November 2011

**Abstract:** La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> was synthesized via sol-gel technique using TiCl<sub>4</sub> and La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O as raw materials. Characterization of the product was carried out by means of XRD, XRF, SEM, EDX, UV-Vis, and BET-BJH analyses. The results of analyses showed that synthesized material was composed of 6% La<sup>3+</sup> and existence of anatase and rutile phases of TiO<sub>2</sub> beside La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was confirmed. The band gap of the matter estimated to be 2.5 eV also its specific surface area and average pore diameter calculated to be and 59.3 m<sup>2</sup>/g and 4.61 nm, respectively. Photocatalytic properties of the synthesized nanocatalyst and commercial TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) were compared for degradation of congo red azo dye in UV and Vis lights irradiation. In comparison to Degussa TiO<sub>2</sub>, La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> showed superior photocatalytic efficiency towards the removal dye in visible light so that, decolorization efficiency using La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> during 110 minute calculated to be 88%.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, sol-gel, band gap, La<sup>3+</sup>, nanoparticles