



Original Article

# Research Synthesis of La<sup>3+</sup> Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Hydrothermal Method, Study on Photocatalytic Activity of Decomposition of Methylene Blue under Ultraviolet Irradiation

Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Tuyet Mai\*, Tran Van Chau,  
Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Thi Lan, Ta Ngoc Dung, Huynh Dang Chinh

*School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology,  
1 Dai Co Viet, Hai Ba trung, Hanoi, Viet Nam*

Received 15 May 2019

Revised 13 June 2019; Accepted 20 June 2019

**Abstract:** In this study, with the aim of improving the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>, we studied the synthesis of La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> (with doped rates 1 %, 2.5 %, 5 % mol/mol compared to Ti<sup>4+</sup>) by hydrothermal method. The hydrothermal condition was set at 180 °C for 12 hours. Material characteristics were investigated by XRD, SEM and solid UV-Vis methods. The results show that, all prepared materials have a crystal particle size of about nano-meters, small and smooth (4.5 ÷ 6.5 nm). La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> samples had a shift towards longer wavelengths ( $\lambda \approx 400 \div 500$  nm) compared to non-doped TiO<sub>2</sub> sample ( $\lambda \leq 380$  nm). The band gap energy (E<sub>g</sub>) of La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> samples was reduced to 3.04 ÷ 3.10 eV. The yield of MB degradation of La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> at 5 % mol/mol reached the highest ~93 % after 60 minutes under ultraviolet irradiation.

**Keywords:** Anatase TiO<sub>2</sub>, photocatalysis, La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub>, hydrothermal method, ultraviolet irradiation.

\* Corresponding author.

Email address: maibk73@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4899>



# Nghiên cứu chế tạo thủy nhiệt bột nano $\text{TiO}_2$ pha tạp $\text{La}^{3+}$ , khảo sát hoạt tính xúc tác quang phân hủy chất màu xanh metylen dưới chiếu tia tử ngoại

Đặng Thị Minh Huệ, Nguyễn Thị Tuyết Mai\*, Trần Văn Châu,  
Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Lan, Tạ Ngọc Dũng, Huỳnh Đăng Chính

*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội,  
1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 15 tháng 5 năm 2019

Chỉnh sửa ngày 13 tháng 6 năm 2019; Chấp nhận đăng ngày 20 tháng 6 năm 2019

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, với mục đích nâng cao hiệu quả xúc tác quang của  $\text{TiO}_2$ , chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp  $\text{La}^{3+}$  với các tỷ lệ pha tạp 1 %, 2,5 %, 5 % (mol/mol so với  $\text{Ti}^{4+}$ ) bằng phương pháp thủy nhiệt. Nhiệt độ thủy nhiệt được khảo sát ở 180 °C trong 12 giờ. Các đặc trưng vật liệu đã được khảo sát bằng các phương pháp đo XRD, SEM, UV-Vis rắn. Kết quả cho thấy, các vật liệu tổng hợp được đều có kích thước hạt tinh thể nhỏ, mịn cỡ nano-mét (4,5 ÷ 6,5 nm). Các mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp bởi  $\text{La}^{3+}$  đã có sự chuyển dịch về phía bước sóng dài hơn ( $\lambda \approx 400 \div 500$  nm) so với mẫu  $\text{TiO}_2$  không pha tạp ( $\lambda \leq 380$  nm). Năng lượng vùng cấm quang  $E_g$  của các mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp được giảm xuống tới 3,04 ÷ 3,10 eV. Hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu xanh metylen của mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp 5%  $\text{La}^{3+}$  đạt cao nhất ~93 % sau 60 phút dưới chiếu ánh sáng tử ngoại.

**Từ khóa:**  $\text{TiO}_2$  pha anatase, chất xúc tác quang,  $\text{TiO}_2$  pha tạp  $\text{La}^{3+}$ , phương pháp thủy nhiệt, chiếu tia tử ngoại.

## 1. Mở đầu

Vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  và tính chất xúc tác quang của nó đã thu hút sự nghiên cứu của rất nhiều nhà khoa học bởi tiềm năng trong xử lý và làm sạch môi trường như phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ, làm sạch không khí, xử lý nước thải,... Tuy nhiên, hiệu quả sử dụng chất xúc tác quang  $\text{TiO}_2$

bị hạn chế trong vùng ánh sáng tử ngoại ( $\lambda \leq 400$  nm) do năng lượng vùng cấm rộng ( $E_g \approx 3,25$  eV đối với  $\text{TiO}_2$  pha anatase, 3,05 eV đối với  $\text{TiO}_2$  pha rutin) và do sự tái kết hợp của cặp điện tử- lỗ trống quang sinh [1-9]. Đã có nhiều các nghiên cứu chuyên sâu nhằm mục đích mở rộng phổ hấp thụ của  $\text{TiO}_2$  và nâng cao hiệu quả xúc tác quang của vật liệu. Một trong các phương pháp đó là

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: maibk73@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4899>

pha tạp vào vật liệu  $\text{TiO}_2$  các nguyên tố phi kim (N, C, F) hoặc các nguyên tố kim loại (Fe, Ni, Cr, La, Ag, Pt). Các chất pha tạp này đóng vai trò như các bẫy điện tích, làm giảm tốc độ tái kết hợp của cặp điện tử- lỗ trống quang sinh, do đó làm nâng cao hiệu quả xúc tác quang của vật liệu  $\text{TiO}_2$ . Thêm vào đó, các mức năng lượng trung gian được tạo ra trong vùng cấm của chất bán dẫn  $\text{TiO}_2$ , dẫn tới làm giảm khe năng lượng vùng cấm và do đó làm dịch chuyển mở rộng phổ hấp thụ của vật liệu về vùng ánh sáng nhìn thấy [1, 2, 4-7]. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy, việc pha tạp vào vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  bởi các nguyên tố đất hiếm được cho là có nhiều lợi thế, cụ thể là: (i) làm bền pha anatata của  $\text{TiO}_2$  trong quá trình chế tạo ( $\text{TiO}_2$  pha anatata được cho là có hoạt tính xúc tác quang hiệu quả cao hơn so với  $\text{TiO}_2$  pha rutin); (ii) ngăn cản sự phát triển kích thước hạt tinh thể của  $\text{TiO}_2$ ; (iii) giới hạn số lượng các khuyết tật tinh thể và (iv) cải thiện tính chất xúc tác quang [4-9]. Mặt khác, một trong những tham số đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện tính chất xúc tác quang của  $\text{TiO}_2$  đó là kích cỡ hạt tinh thể, diện tích bề mặt riêng và thành phần pha anatata.

Cho đến nay, việc chế tạo vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  đã được tiến hành theo nhiều phương pháp khác nhau, nhưng ưu việt hơn vẫn là phương pháp thủy nhiệt. Phương pháp thủy nhiệt là phương pháp dùng nước dưới áp suất cao và nhiệt độ cao hơn điểm sôi bình thường. Lúc đó nước thực hiện hai chức năng: thứ nhất, vì nó ở trạng thái lỏng hoặc hơi nên đóng vai trò là môi trường truyền áp suất; thứ hai, nó đóng vai trò như một dung môi có thể hòa tan một phần chất phản ứng dưới áp suất cao, do đó phản ứng được thực hiện trong pha lỏng hoặc có sự tham gia một phần của pha lỏng hoặc pha hơi.

Dưới điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao sẽ tạo điều kiện cho sự hình thành vật liệu ngay trong điều kiện thủy nhiệt.

Cũng nhờ áp suất và nhiệt độ cao, có thể kiểm soát, điều khiển được kích thước và hình dạng vật liệu thông qua việc thay đổi các thông số trong điều kiện thủy nhiệt là nhiệt độ và áp suất [3, 5]. Ngoài ra, phương pháp thủy nhiệt còn

có ưu điểm là tiết kiệm năng lượng, do vật liệu đã được hình thành ngay trong điều kiện thủy nhiệt, không cần trải qua quá trình nung ở nhiệt độ cao.

Trong nghiên cứu này, với mục đích nâng cao hiệu quả xúc tác quang của  $\text{TiO}_2$ , chúng tôi đã tiến hành tổng hợp vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp La bằng phương pháp thủy nhiệt, và khảo sát tính chất xúc tác quang của vật liệu qua phản ứng phân hủy chất màu xanh metylen.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu thuộc loại tinh khiết phân tích gồm: Tetraisopropyl Titanate  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  (Merck); Lanthanum (III) nitrate hexahydrate  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck); Acetyl acetone  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  (Merck); Ethanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Merck); chất màu xanh metylen; nước cất 2 lần.

### 2.2. Tổng hợp vật liệu $\text{TiO}_2$ x%La (x= 1; 2,5; 5) bằng phương pháp thủy nhiệt

Chuẩn bị dung dịch A theo tính toán gồm Ethanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Acetylacetone  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  và  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ , được khuấy đồng đều trên máy khuấy từ khoảng 15 phút. Dung dịch B được chuẩn bị theo tính toán gồm ethanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , acetylacetone  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (với số mol của  $\text{La}^{3+} = 1; 2,5$  và 5 % so với số mol của  $\text{Ti}^{4+}$ ) và nước cất 2 lần (theo tỷ lệ mol  $\text{Ti}^{4+} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$ ), cũng được khuấy đồng đều trên máy khuấy từ khoảng 15 phút. Sau đó, nhỏ từ từ dung dịch B vào dung dịch A và đồng thời khuấy đều tiếp tục trong 30 phút. Dung dịch hỗn hợp được đem thủy nhiệt ở  $180^\circ\text{C}$  trong 12 giờ. Sản phẩm thu được sau thủy nhiệt đem rửa ly tâm bằng nước cất 3 lần, sau đó sấy  $100^\circ\text{C}$  qua đêm, thu được mẫu bột nano  $\text{TiO}_2$ -x%La (x= 1; 2,5; 5).

Một quy trình tổng hợp  $\text{TiO}_2$  hoàn toàn tương tự như trên, nhưng trong dung dịch B không có mặt của  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , thu được mẫu bột nano  $\text{TiO}_2$  không pha tạp, được sử dụng để so sánh.

### 2.3. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Cân chính xác lượng xúc tác quang cần cho thí nghiệm 0,04 g vào một cốc thủy tinh pyrex dung tích 100 ml, thêm vào đó 50 ml dung dịch chất màu MB nồng độ 32  $\mu\text{mol/l}$ . Dung dịch được khuấy nhẹ trên máy khuấy từ và đặt trong hộp tối để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó đem chiếu sáng bằng tia tử ngoại (UV), sử dụng đèn thủy ngân cao áp Osram 220V-250W. Sau các khoảng thời gian thí nghiệm, một lượng dung dịch chất màu được trích ra, đem đo độ hấp thụ trên máy đo quang Spectrometer để xác định nồng độ còn lại của chất màu MB. Hiệu suất phân hủy MB được tính theo công thức:  $H(\%) = (C_0 - C) * 100\% / C_0$ . Tỷ lệ MB trong dung dịch theo thời gian là  $C/C_0$ . Trong đó,  $C_0$  là nồng độ ban đầu của MB,  $C$  là nồng độ còn lại ở thời điểm đo.

Đặc trưng cấu trúc của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance Bruker, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ )). Hình thái bề mặt của vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S4800). phổ hấp thụ UV-Vis cho chất rắn (DRUV-Vis, Jasco V-670) và chất lỏng (UV-Vis, Agilent 8453).

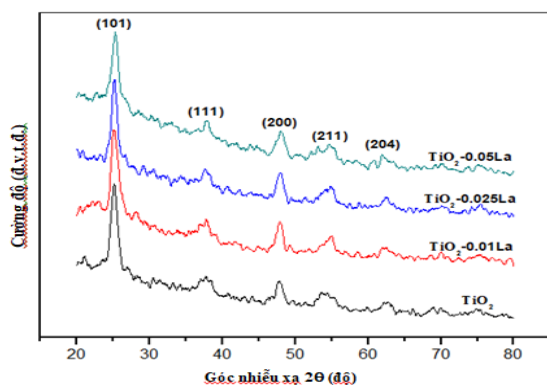
### 3. Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -x%La (x= 1; 2,5; 5), tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong điều kiện  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ , thời gian thủy nhiệt 12 giờ, được thể hiện trên hình 1. Kết quả cho thấy trên các giản đồ nhiễu xạ đều có các pic ở các góc  $2\theta \approx 25,40; 38; 48; 54; 62$  và  $73$  được quy cho ứng với các mặt 101; 004; 200; 105 và 204 của  $\text{TiO}_2$  pha anata (JCPDS 21-1272- thể phổ chuẩn  $\text{TiO}_2$ ). Ngoài ra không nhận thấy sự xuất hiện của các pha khác. Sử dụng công thức Scherer [1, 9, 10] để tính kích thước hạt tinh thể trung bình của nano  $\text{TiO}_2$ :

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

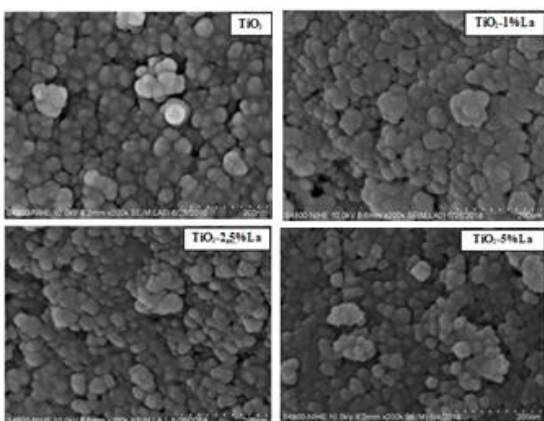
Trong đó:  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $\beta_{hkl}$  là độ bán rộng của vạch phổ (tính cho họ mặt mạng (101) của  $\text{TiO}_2$ ),  $\theta$  giá trị góc nhiễu xạ của mặt (101). Tính toán thu được kích thước tinh thể trung bình của các tinh thể  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -1%La,  $\text{TiO}_2$ -2,5 %La,  $\text{TiO}_2$ -5 %La tương ứng là 6,5, 6,36, 6,23 và 4,33 nm. So sánh với vật liệu chế tạo bằng phương pháp sol-gel thì thấy rằng vật liệu chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có kích thước tinh thể trung bình nhỏ hơn rất nhiều [1, 6]. Điều này được giải thích do vật liệu được hình thành ngay trong quá trình thủy nhiệt, dưới tác dụng của nhiệt độ ( $180^\circ\text{C}$ ) và áp suất cao. Mặt khác, vật liệu không trải qua quá trình nung nhiệt độ cao, nên các tinh thể có kích thước nhỏ, không bị kết khối. Trên giản đồ XRD của các mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp  $\text{La}^{3+}$  không thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho cấu trúc pha  $\text{La}_2\text{O}_3$  (kể cả trong trường hợp pha tạp hàm lượng lớn 5 % La). Điều này có thể được giải thích là do hàm lượng pha tạp nguyên tố La vào vật liệu chế tạo là nhỏ (1%, 2,5 % La) hoặc là chất pha tạp  $\text{La}_2\text{O}_3$  được tạo ra ở dạng hạt nano rất nhỏ và được phân tán đồng đều trong nền hoặc trên bề mặt của vật liệu  $\text{TiO}_2$  chế tạo (ở mẫu pha tạp 5 % La) [2, 4-6]. Đồng thời cũng có thể do có sự phân tán đồng đều của các hạt  $\text{La}_2\text{O}_3$  rất nhỏ này trong cấu trúc của  $\text{TiO}_2$  làm ngăn cản sự phát triển của các hạt tinh thể  $\text{TiO}_2$ , dẫn đến làm giảm kích thước hạt tinh thể của các mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp so với  $\text{TiO}_2$  không pha tạp [4].

Ảnh SEM cho thấy các hạt có kích thước nhỏ cỡ khoảng  $8 \div 10 \text{ nm}$  và được phân bố tương đối đồng đều. Hình 3 là phổ UV-Vis rắn của các mẫu bột nano  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -1%La,  $\text{TiO}_2$ -2,5 %La,  $\text{TiO}_2$ -5%La. Kết quả cho thấy đã có sự chuyển dịch về phía bước sóng dài hơn ( $\lambda \approx 400 \div 500 \text{ nm}$ ) của các mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp bởi nguyên tố La so với mẫu  $\text{TiO}_2$  không pha tạp. Năng lượng vùng cấm quang  $E_g$  của các mẫu vật liệu được xác định sử dụng phương pháp đồ thị Tauc ( $\alpha h\nu$ ) $^2 = B(h\nu - E_g)$  [1, 9, 10], được thể hiện trên hình 4. Trong đó,  $\alpha$  là hệ số hấp thụ,  $B$  là hằng số,  $h\nu$  là năng lượng của photon,  $E_g$  là năng lượng vùng cấm quang.

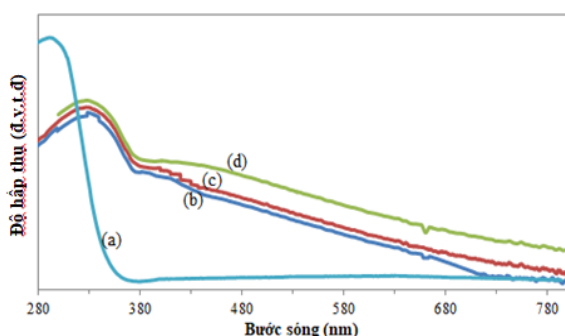


Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -2,5%La,  $\text{TiO}_2$ -5%La tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở  $180^\circ\text{C}$  trong 12 giờ.

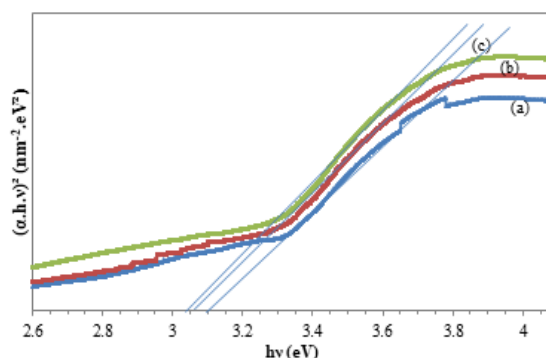
Hình 2 là ảnh SEM của mẫu bột nano  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -1%La,  $\text{TiO}_2$ -2,5%La,  $\text{TiO}_2$ -5%La tổng hợp bằng thủy nhiệt ở  $180^\circ\text{C}$  trong 12 giờ.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu bột nano  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -1%La,  $\text{TiO}_2$ -2,5%La,  $\text{TiO}_2$ -5%La tổng hợp bằng thủy nhiệt  $180^\circ\text{C}$  trong 12 giờ.



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis rắn của các mẫu nano  $\text{TiO}_2$  (a),  $\text{TiO}_2$ -1%La (b),  $\text{TiO}_2$ -2,5%La (c),  $\text{TiO}_2$ -5%La (d).

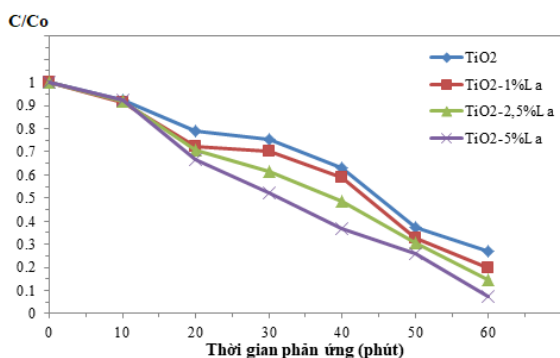


Hình 4. Đồ thị sự phụ thuộc của hàm  $(\alpha h\nu)^2$  vào  $h\nu$  của các mẫu  $\text{TiO}_2$ -1%La (a),  $\text{TiO}_2$ -2,5%La (b),  $\text{TiO}_2$ -5%La (c).

Bằng phương pháp ngoại suy từ đồ thị phụ thuộc của hàm  $(\alpha h\nu)^2$  vào  $h\nu$  ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ) trên hình 4, xác định được năng lượng  $E_g$  của các mẫu vật liệu  $\text{TiO}_2$ -1%La,  $\text{TiO}_2$ -2,5%La,  $\text{TiO}_2$ -5%La tương ứng là: 3,04; 3,05 và 3,1 eV. Như vậy, năng lượng vùng cấm quang của các mẫu vật liệu bột nano  $\text{TiO}_2$  được pha tạp bởi  $\text{La}^{3+}$  là giảm hơn so với vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  không pha tạp (3,25 eV). Năng lượng  $E_g$  của các mẫu vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp bởi  $\text{La}^{3+}$  được giảm so với mẫu  $\text{TiO}_2$  không pha tạp, tuy nhiên không giảm nhiều hẳn. Điều này có thể được giải thích là do vật liệu  $\text{TiO}_2$  được pha tạp  $\text{La}^{3+}$  đã làm giảm kích thước hạt tinh thể của  $\text{TiO}_2$ , do đó làm dịch chuyển bờ hấp thụ về vùng ánh sáng bước sóng dài (400 ÷ 500 nm), dẫn đến làm giảm khe năng lượng  $E_g$  vật liệu [4-6].

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của các mẫu vật liệu bột nano  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -1%La,  $\text{TiO}_2$ -2,5%La,  $\text{TiO}_2$ -5%La qua phản ứng phân hủy chất màu xanh metylen. Kết quả được trình bày trong hình 5. Trên hình 5 cho thấy, sau 1 giờ chiếu sáng bằng đèn UV, phản ứng phân hủy MB của các mẫu vật liệu chế tạo đã cho hiệu suất phân hủy đáng kể. Vật liệu  $\text{TiO}_2$  phân hủy được ~73% chất màu, mẫu  $\text{TiO}_2$ -1%La phân hủy MB ~8%, mẫu  $\text{TiO}_2$ -2,5%La phân hủy ~88% và mẫu  $\text{TiO}_2$ -5%La đạt hiệu suất phân hủy cao hơn ~93%. Điều này có thể giải thích do quá trình thủy nhiệt hình thành và hoàn thiện tinh thể vật liệu không qua quá trình nung ở nhiệt độ cao như các

phương pháp khác nhiệt độ tổng hợp vật liệu trong nghiên cứu này là thấp ở  $180^{\circ}\text{C}$ , vật liệu thu được có kích thước nhỏ  $4,3 \div 6,5$  nm, dẫn đến các hạt nano này sẽ có diện tích bề mặt lớn và số tâm hoạt động của vật liệu cao hơn, thuận lợi hơn cho quá trình hấp phụ chất màu và sau đó là xúc tác phân hủy chất màu [1-2, 4-6, 9]. Các mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp  $\text{La}^{3+}$  đều có hoạt tính xúc tác quang tốt hơn mẫu  $\text{TiO}_2$  không pha tạp. Điều này có thể được giải thích: do chất pha tạp  $\text{La}^{3+}$  có kích thước lớn hơn nhiều so với  $\text{Ti}^{4+}$  (bán kính ion  $\text{La}^{3+}$  là  $r_{\text{La}^{3+}} = 1,1$  Å, bán kính ion  $\text{Ti}^{4+}$  là  $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,64$  Å), nên khi cho pha tạp vào vật liệu  $\text{TiO}_2$  sẽ thâm nhập vào cấu trúc ô mạng của  $\text{TiO}_2$  tạo ra những vị trí trống và các khuyết tật. Những khuyết tật này là những tâm hoạt động mà có thể bẫy các electron quang sinh hoặc ngăn cản tái tổ hợp của cặp ( $e^-$ ,  $h^+$ ) quang sinh, dẫn đến làm tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu  $\text{TiO}_2$  [2,4-6].



Hình 5. Kết quả phân hủy chất màu MB của các mẫu vật liệu bột nano  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -1%La,  $\text{TiO}_2$ -2,5%La,  $\text{TiO}_2$ -5%La theo thời gian chiếu sáng UV.

#### 4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu bột nano  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  - 1 % La,  $\text{TiO}_2$  - 2,5 % La và  $\text{TiO}_2$ -5 % La bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ  $180^{\circ}\text{C}$  trong 12 giờ. Các mẫu vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  được pha tạp bởi nguyên tố La có sự chuyển dịch về phía bước sóng dài hơn ( $\lambda \approx 400 \div 500$  nm) so với mẫu  $\text{TiO}_2$  không pha tạp có bước sóng kích thích  $\lambda \leq 380$  nm. Năng lượng vùng cấm quang Eg của các mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp  $\text{La}^{3+}$  xác định theo phương pháp Tauc cho thấy đều giảm xuống

$3,04 \div 3,10$  eV (so với  $\text{TiO}_2$  không pha tạp là  $3,25$  eV). Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu  $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2$  pha tạp  $\text{La}^{3+}$  thể hiện tốt trong vùng ánh sáng tử ngoại, và tốt hơn các vật liệu tương tự tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Hiệu suất phân hủy chất màu xanh metylen của vật liệu nano bột  $\text{TiO}_2$  - 5 % La đạt cao nhất  $\sim 93$  % sau 60 phút dưới chiếu sáng tia tử ngoại.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu được hoàn thành với sự tài trợ của đề tài T2017-LN-03, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] D. Nassoko, Y.F. Li, H. Wang, J.L. Li, Y.Z. Li, Y. Yu, Nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by using EDTA as nitrogen source and soft template: Simple preparation, mesoporous structure, and photocatalytic activity under visible light, Journal of Alloys and Compounds. 540 (2012) 228-235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.085>.
- [2] M. Khatamian, S. Hashemian, A. Yavari, M. Saket, Preparation of metal ion ( $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ) doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles supported on ZSM-5 zeolite and investigation of its photocatalytic activity, Materials Science and Engineering B. 177 (2012) 1623-1627. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2012.08.015>.
- [3] X. Zhang, Q. Liu, Visible-light-induced degradation of formaldehyde over titania photocatalyst co-doped with nitrogen and nickel, Applied surface Science. 254 (15) (2008) 4780-4785. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.094>.
- [4] Y. Wang, H. Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li, The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 151 (2000) 205-216. [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(99\)00245-9](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(99)00245-9).
- [5] M. Meksi, G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, Design of  $\text{TiO}_2$  nanorods and nanotubes doped with lanthanum and comparative kinetic study in the photodegradation of formic acid, Catalysis Communications. 61 (2015) 107-111. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.12.020>.
- [6] Q. Wang, S. Xu, F. Shen, Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts co-doped

- with iron (III) and lanthanum for the degradation of organic pollutants, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 7671-7677. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.157>.
- [7] L. Ellselami, H. Lachheb, A. Houas, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Li, Cd-, and La-doped TiO<sub>2</sub>, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 36 (2015) 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.032>.
- [8] J. Nie, Y. Mo, B. Zheng, H. Yuan, D. Xiao, Electrochemical fabrication of lanthanum-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability, *Electrochimica Acta*. 90 (2013) 589-596. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.049>.
- [9] Y. Chen, Q. Wu, C. Zhou, Q. Jin, Enhanced photocatalytic activity of La and N co-doped TiO<sub>2</sub>/diatomite composite, *Powder Technology*. 322 (2017) 296-300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.026>.
- [10] I. Ganesh, P.P. Kumar, I. Annapoorna, J.M. Sumliner, M. Ramakrishna, N.Y. Hebalkar, G. Padmanabham, G. Sundararajan, Preparation and characterization of Cu-doped TiO<sub>2</sub> materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications, *Applied Surface Science* 293 (2014) 229-247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.140>.