

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANO ZnO PHA TẠP Ce^{4+} CHẾ TẠO BẰNG THUỶ NHIỆT HỖ TRỢ SIÊU ÂM

Đến toà soạn 10-05-2024

Dương Thị Tú Anh, Chu Mạnh Như^{*}, Mai Xuân Trường, Bùi Đức Nguyên,
Nguyễn Thị Hiền Lan, Trần Thị Huế, Phạm Hồng Chuyên, Lê Thị Phương

Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

^{*}Email: nhuongcm@tnue.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON THE STRUCTURE, PROPERTIES OF Ce^{4+} DOPED ZnO NANOPARTICLES FABRICATED BY ULTRASONIC ASSISTED HYDROTHERMAL

In this investigation, the Ce^{4+} doped ZnO nanoparticles ($Zn/x\%Ce$) have been successfully synthesized via simple ultrasonic assisted hydrothermal. The X-ray diffraction diagram showed that Ce^{4+} ions has replaced Zn^{2+} ions in the hexagonal structure of ZnO, forming nanoparticles. The hexagonal wurtzite lattice of ZnO is not changed and the strain increased with the concentration of doped Ce^{4+} . The FE-SEM and the TEM images showed that $Zn/x\%Ce$ nanoparticles had spherical aggregates with an average particle size of less than 35 nm. Fourier transform infrared spectroscopy has demonstrated the Zn–O characteristic vibration group and the material surface vibration groups. The BET parameters of the $Zn/5\%Ce$ material show that the N_2 adsorption/desorption isotherm is typical type III, with average capillary size and micropores. The high purity and density distribution of elements Zn, O, Ce in the samples host, confirmed through X-ray energy dispersive spectroscopy for elemental and mapping. Nanoparticles $Zn/x\%Ce$ will be applicability to effectively removal for pollutants in environmental water.

Keywords: $Zn/x\%Ce$; nanoparticles; ultrasonic; hydrothermal; characterization.

I. MỞ ĐẦU

Hiện nay, việc tổng hợp các vật liệu xử lý ô nhiễm môi trường nước bằng các giải pháp khác nhau là nhiệm vụ trọng tâm của nhiều nghiên cứu. Vật liệu nano có những đặc điểm nổi bật và khả năng ứng dụng cao, đã thúc đẩy các nghiên cứu tổng hợp nhiều loại vật liệu nano sử dụng làm chất hấp phụ và quang xúc tác [1, 2]. Trong nhiều vật liệu nano, nano ZnO được quan tâm sử dụng, do có tính phổ biến, thân thiện môi trường, bền cơ học, thường có diện tích bề mặt riêng khá lớn và cấu trúc xốp, rỗng. ZnO thuộc nhóm bán dẫn loại

n, nhóm II–VI, mang bản chất ion, nằm ranh giới giữa chất bán dẫn cộng hóa trị và ion, với độ rộng vùng cấm 3,3–3,4 eV, ít độc hại, năng lượng liên kết 60 meV, có tính chất dẫn điện, dẫn nhiệt, hóa học, quang học độc đáo, khả năng chọn lọc và tương thích sinh học tốt [3, 4]. Các vật liệu nano nền ZnO đang được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như, ức chế ăn mòn, làm chất chống vi trùng, để tái tạo mô, lớp phủ cấy ghép, hình ảnh sinh học, chữa lành vết thương, phát triển các liệu pháp điều trị ung thư, tế bào năng lượng, đầu

dò áp điện, dược phẩm, mỹ phẩm, hấp phụ và quang xúc tác, chuyển đổi CO₂, màng mỏng điện tử, thiết bị điện tử trong suốt, cảm biến và quang điện [5, 6].

Nano ZnO có thể được chế tạo nhanh bằng các kỹ thuật sol–gel, bay hơi dung môi, đồng kết tủa trong các hệ thống vi nhũ tương, tổng hợp xanh,... nhằm kiểm soát về kích thước và độ đồng nhất. Bên cạnh đó, công nghệ thủy nhiệt có nhiều ưu điểm, được ưa chuộng với các bước đơn giản, không sử dụng các dung môi, hoá chất độc hại, nguy hiểm và có thể được hỗ trợ bằng vi sóng hoặc siêu âm [1–3].

Khi pha tạp một số nguyên tố C, Ce, Mn, W, Sb vào nền ZnO, sẽ thu được các vật liệu nano bền và không độc, sẽ giúp tăng cường khả năng phản ứng quang hóa, kháng khuẩn và từ tính, chống oxy hóa và chống ung thư, phù hợp cho ứng dụng nông nghiệp, sinh học, y học, xúc tác phản ứng tổng hợp hữu cơ và xúc tác quang [4, 7, 8].

Gần đây, các nghiên cứu tập trung vào vật liệu quang xúc tác trên cơ sở oxit bán dẫn, hướng đến mục tiêu làm sạch nước thải ô nhiễm chất hữu cơ dưới bức xạ ánh sáng mặt trời. Trong quang xúc tác bán dẫn, khi bị kích thích bởi năng lượng photon, các electron (e⁻) chuyển từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB), đồng thời hình thành các lỗ trống (h_{VB}⁺). Các (e⁻) và (h⁺) được tạo ra, trực tiếp hoặc gián tiếp, sẽ kích hoạt quá trình phân hủy thuốc nhuộm bằng phản ứng khử và/hoặc oxy hóa. Các (e⁻) và (h⁺) được tạo ra do quang hóa có thể tái tổ hợp dễ dàng, nên cần phải được ngăn chặn hoặc hạn chế, nhằm tăng cường hiệu quả phân hủy bằng quang xúc tác [9].

CeO₂ là oxit bán dẫn được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực môi trường, sinh học, xúc tác quang và điện tử. Ce có cấu trúc electron độc đáo 4f¹5d¹6s², có thể tồn tại ở 2 dạng số oxi hóa +4 hoặc +3. Tinh

thể CeO₂ thuộc loại fluorit có cấu trúc lập phương tâm diện với 8 ion O²⁻ xung quanh mỗi ion Ce⁴⁺. CeO₂ có chỉ số khúc xạ cao, khả năng hấp thụ tia cực tím hiệu quả với độ ổn định cao. Ngưỡng hấp thụ ánh sáng của CeO₂ có thể đạt tới 420 nm, cao hơn so với vật liệu bán dẫn TiO₂ thường sử dụng. Nano CeO₂ có độ rộng vùng cấm nhỏ, với các ứng dụng vượt trội trong sản xuất màn hình phát sáng, xúc tác oxy hóa CO, đánh bóng cơ học, chuyển đổi năng lượng và xử lý nước thải. Đặc trưng hình thái, cấu trúc, kích thước, tính chất bề mặt và mức độ trống oxy trong CeO₂ có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính quang xúc tác của nó. Trong quá trình biến đổi giữa hai dạng Ce⁴⁺ và Ce³⁺, các chỗ trống oxy có thể tham gia trực tiếp vào phản ứng lưu trữ và giải phóng oxy. Do đó, các chỗ trống oxy có khả năng gây ra sự oxy hóa hoặc sự khử, tạo ra tiềm năng sử dụng trong xúc tác quang hoá và chuyển đổi năng lượng [10–12].

Trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi tập trung nghiên cứu các đặc trưng tính chất của nano ZnO pha tạp (0–9 mol%) Ce⁴⁺, được tổng hợp bằng thủy nhiệt hỗ trợ rung siêu âm. Vật liệu nano Zn/x%Ce được đánh giá cấu trúc pha tinh thể, khảo sát các nhóm đặc trưng bề mặt, nhận định hình thái, kích thước, kiểm tra độ tinh khiết và đặc điểm phân bố nguyên tố trong mẫu bằng các phép phân tích lý hoá hiện đại.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Các bước chế tạo vật liệu

Các nano ZnO pha tạp x mol% ion Ce⁴⁺ (Zn/x%Ce, x = 0–9), được chế tạo đơn giản bằng công nghệ thủy nhiệt. Kết tủa hoàn toàn hỗn hợp chứa 0,01 mol Zn(NO₃)₂ và x% mol Ce(SO₄)₂·4H₂O (x = 0–9) bằng dung dịch NH₃ 1 M vừa đủ (các hoá chất đều có độ tinh khiết 99% của Merck). Hỗn hợp phản ứng được rung siêu âm ở 60 °C trong 1 giờ với tần số 37 kHz.

Chuyển hỗn hợp sang autoclave và thực hiện thủy nhiệt ở 200 °C trong 12 giờ. Sản phẩm thô được lọc, rửa nhiều lần bằng (C₂H₅OH/H₂O = 1/1, v/v), làm khô ở 60 °C trong 8 giờ và nung thiêu kết 5 giờ ở 600 °C trong không khí. Sản phẩm thu được là các vật liệu nano Zn/x%Ce, dùng để ghi đo các loại phổ phân tích hiện đại.

2.2. Đánh giá các tính chất vật liệu

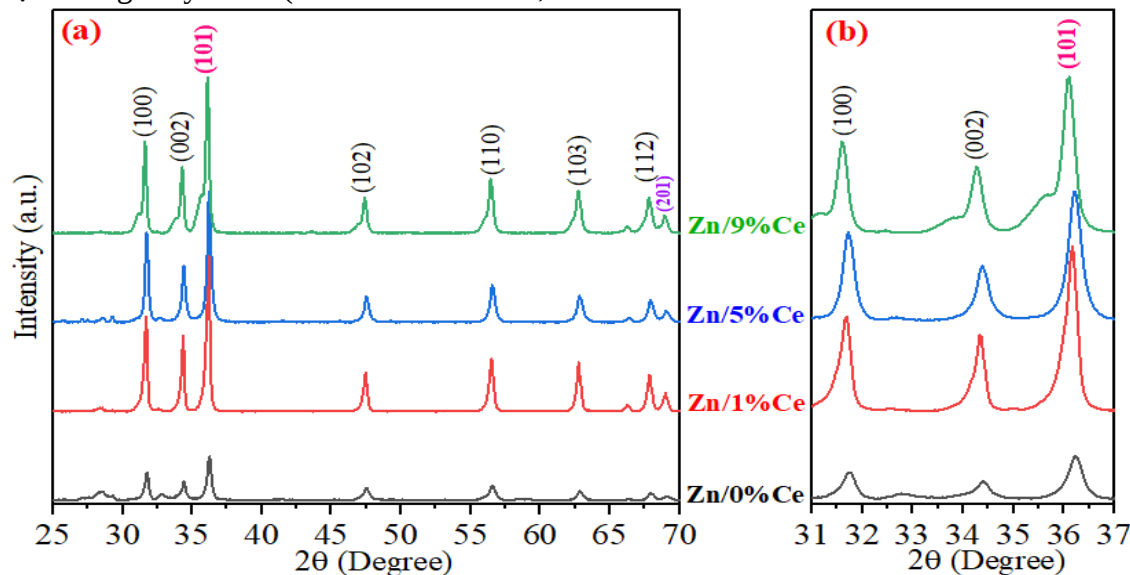
Các nano Zn/x%Ce⁴⁺ sau khi tổng hợp thành công, được tiến hành khảo sát cấu trúc tinh thể bởi hệ XRD (D8 Advance) vận hành ở 40 kV, 20 mA, nguồn bức xạ CuK_α, bước nhảy góc 2θ ~ 0,02° và tốc độ 4 °/min; Phép đo FT-IR bởi hệ Perkin-Elmer Spectrum BX; Khảo sát hình thái bề mặt và kích thước hạt bằng việc đo FESEM với hệ JEOL JSM-7600F; Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng máy BET (NOVA touch 4LX,

Quantachrome Instruments); Xác định thành phần và đặc điểm phân bố các nguyên tố được đánh giá bởi hệ EDS Hitachi TM4000Plus.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc của vật liệu ZnO pha tạp ion Ce⁴⁺

Pha tinh thể lục giác của các vật liệu ZnO:Ce⁴⁺ được xác nhận bằng giản đồ nhiễu xạ tia X, trình bày trên hình 1a. Quan sát hình 1a nhận thấy, toàn bộ đỉnh nhiễu xạ ở vị trí các góc 2θ ~ 31,60°; 34,27°; 36,25°; 47,38°; 56,42°; 62,73°; 66,26°; 67,79° và 68,95° phù hợp với các mặt phản xạ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) và (112) và (201) trong cấu trúc wurtzite của tinh thể ZnO (JCPDS card no. 036-1451) [2, 5, 9-11].



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các nano: (a) Zn/(0-9)%Ce, (b) Đỉnh nhiễu xạ ở góc 2θ ~ 36,11°.

Bảng 1. Đường kính trung bình tinh thể (D) của vật liệu Zn/x%Ce theo Scherrer.

Vật liệu	FWHM (°) (2θ ~ 36,11°)	Phương trình Scherrer
		D (nm)
Zn/0%Ce	0,3969	20,83
Zn/1%Ce	0,4150	20,33
Zn/5%Ce	0,4346	18,61
Zn/9%Ce	0,4638	17,40

Kết quả XRD xác nhận rằng không có đỉnh của tạp chất và không có sự thay đổi nào trong cấu trúc wurtzite lục giác của vật liệu ZnO:Ce⁴⁺, chứng minh sự pha tạp thành công ion Ce⁴⁺ vào bên trong mạng nền ZnO. Đáng chú ý là, khi tăng nồng độ pha tạp Ce⁴⁺, tạo ra xu hướng dịch chuyển đỉnh (101) về phía góc nhiễu xạ nhỏ hơn (Hình 1b). Điều này được cho là khi thay thế Zn²⁺ bằng Ce⁴⁺, vì điện tích của ion Zn²⁺ nhỏ hơn Ce⁴⁺, gây ra tương tác tĩnh điện mạnh của Ce⁴⁺ với O²⁻, vượt qua hiệu ứng bán kính của Ce⁴⁺ (0,87 Å) và lớn hơn so với Zn²⁺ (0,74 Å), kết quả là mạng tinh thể của vật liệu bị co lại [12]. Việc mở rộng kích thước ô mạng cơ sở do pha tạp Ce⁴⁺ có bán kính ion lớn hơn bán kính ion của Zn²⁺ dẫn đến làm giảm kích thước hạt trung bình của vật liệu Zn/x%Ce, được xác định theo phương trình Scherrer:

$$D = \frac{0.89 * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (1)$$

Ở đây, $\lambda = 0,15406$ nm (CuK_α), β là độ rộng ứng với nửa chiều cao của cực đại nhiễu xạ (FWHM) tại góc 2θ tương ứng. Kết quả ở bảng 1 cho thấy, sử dụng kỹ thuật thủy nhiệt hỗ trợ siêu âm, đã thu được các nano Zn/x%Ce với đường kính trung bình tinh thể tính theo biểu thức (1) nằm trong khoảng 17,40–20,83 nm.

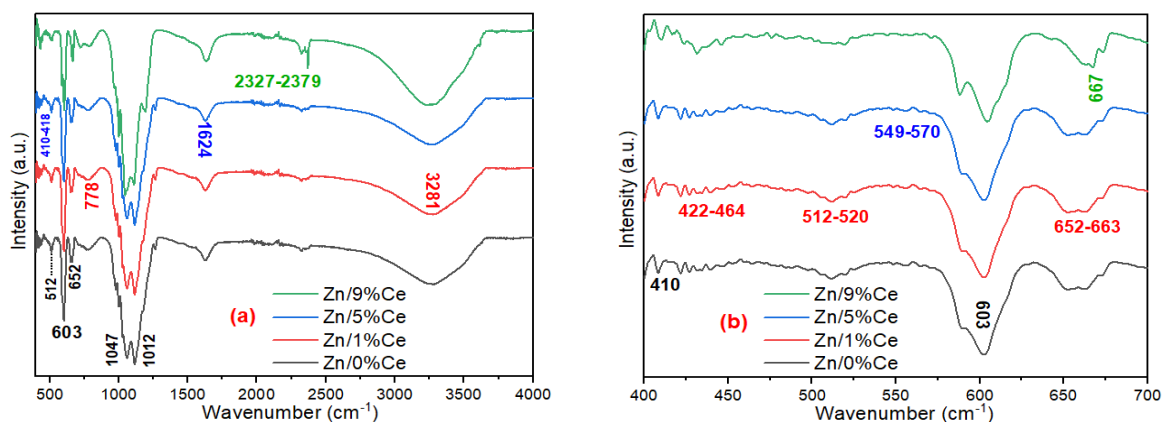
3.2. Đặc trưng FT-IR của vật liệu nano ZnO pha tạp Ce⁴⁺

Những đỉnh đặc trưng dao động hồng ngoại của nano Zn/x%Ce được mô tả trên hình 2. Trên phổ FT-IR của các mẫu Zn/x%Ce đều xuất hiện hai dải hấp thụ cực đại ở vị trí 2327–2379 cm⁻¹, được quy gán cho dao động của liên kết C=O trong CO₂. Đỉnh hấp thụ khá mạnh ở 3281 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo dài nhóm –OH của nước hấp phụ bề mặt và cường độ nhóm –OH mạnh hơn so với nhóm C=O. Số sóng ở 1624 cm⁻¹ liên

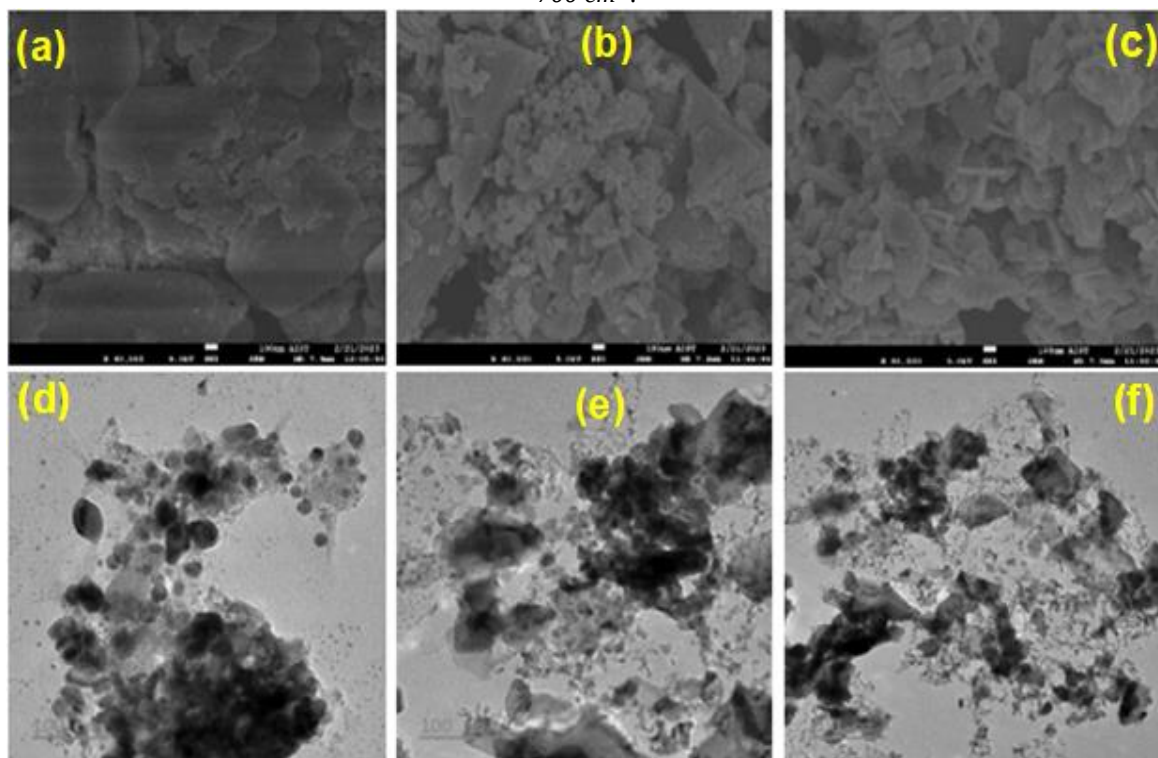
quan đến dao động uốn cong của nước bị hấp phụ bề mặt vật liệu. Các nhóm –OH cùng với các phân tử nước bị hấp phụ đóng một vai trò quan trọng, chúng phản ứng với các lỗ quang sinh (h⁺ trên bề mặt vật liệu và tạo ra gốc OH[•], là tác nhân oxy hóa mạnh các chất hữu cơ. Các đỉnh tập trung ở 512 và 667 cm⁻¹ xuất hiện trong vùng từ 410–778 cm⁻¹, được quy gán cho dao động rung kéo dài của Zn–O–Zn và O–Zn–O trong các hốc tứ diện của các nano Zn/x%Ce, tương ứng. Các đỉnh nhỏ hơn 500 cm⁻¹, nằm ở 410–418 và 422–464 cm⁻¹, ứng với dao động kéo dài của Ce–O. Thông tin dữ kiện này phù hợp tốt với các công bố trước đây [1–3, 6, 8]. Ngoài ra, với mẫu Zn/9%Ce⁴⁺, quan sát thấy sự dịch chuyển các pic cực đại về phía tần số cao hơn. Khi tăng nồng độ pha tạp Ce⁴⁺, sẽ gây ra ít nhiều sự biến đổi trong cấu trúc tinh thể của vật liệu nano Zn/x%Ce chế tạo được theo kỹ thuật thủy nhiệt kết hợp rung siêu âm.

3.3. Đặc trưng bề mặt và kích thước hạt của vật liệu nano ZnO pha tạp Ce⁴⁺

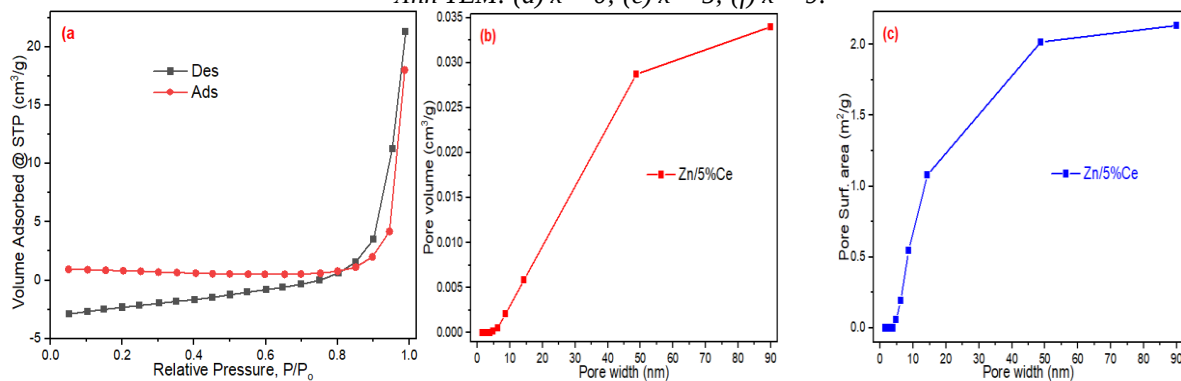
Hình 3(a-f) trình bày ảnh FE-SEM và TEM của các vật liệu nano Zn/x%Ce. Ảnh FE-SEM trên hình 3(a-c) cho thấy, các nano Zn/x%Ce có hình thái xốp với nhiều khoảng trống giữa các hạt nano, có lẽ được hình thành do rung siêu âm, được đặc trưng bởi các hạt nano cầu ZnO:Ce kết tụ không đều và biến đổi nhẹ khi tăng nồng độ Ce⁴⁺ pha tạp. Quan sát ảnh TEM trên hình 3(d-f) nhận thấy, các vi cầu CeO₂/Ce₂O₃ nhỏ hơn gắn vào hạt ZnO lớn hơn, tạo ra các hạt vật liệu với đường kính khoảng 25–35 nm. Sự phân bố tốt của các vi cầu CeO₂/Ce₂O₃ trên ZnO, giúp cho sự chuyển đổi electron của cặp Ce⁴⁺/Ce³⁺ tốt hơn trong nano Zn/x%Ce. Mật độ cao của các hạt mang điện tích có liên quan đến tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và tổng thể tích của các lỗ mao quản, sẽ có tác động lớn đến hiệu quả phản ứng quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ.



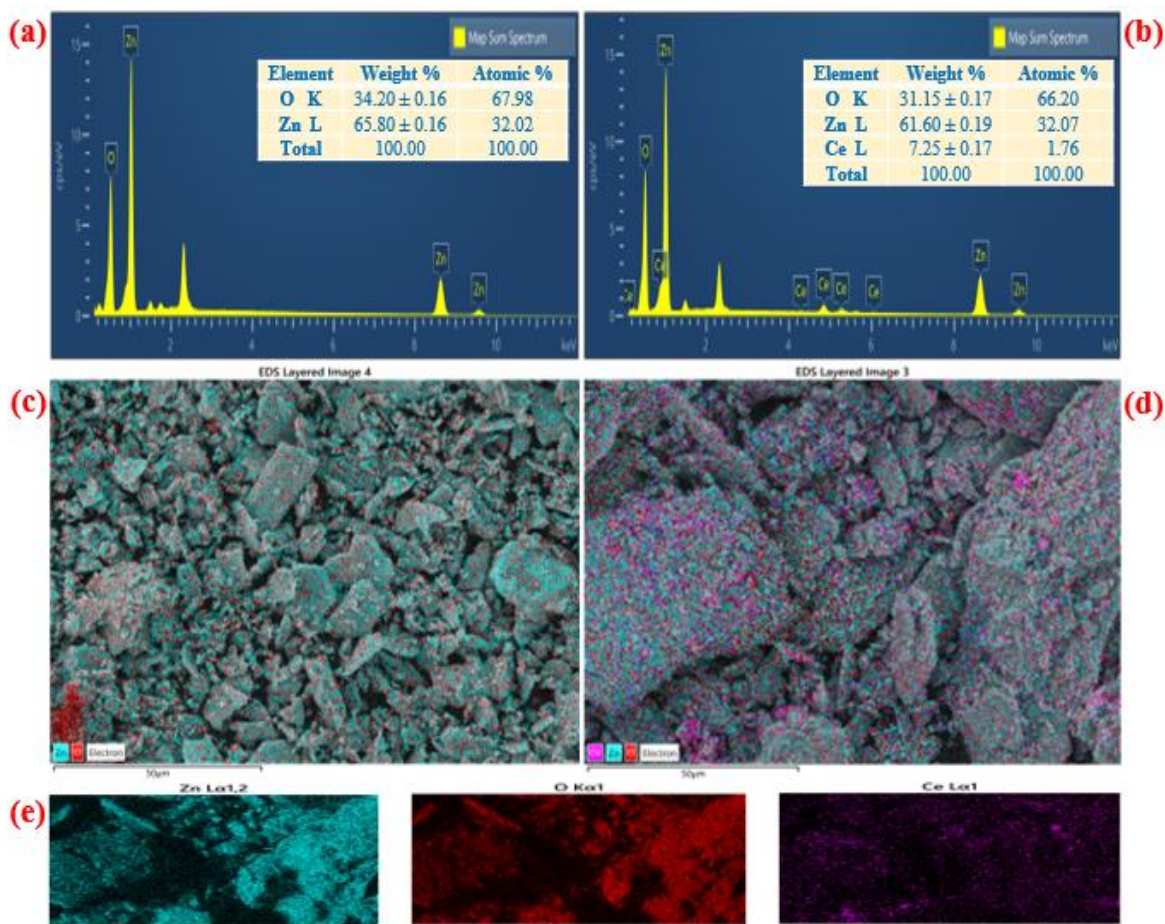
Hình 2. Phổ hồng ngoại FT-IR của các nano Zn/(0-9)%Ce: (a) Vùng 400 đến 4000 cm^{-1} và (b) Vùng 400 đến 700 cm^{-1} .



Hình 3. Ảnh FE-SEM của các nano Zn/(0-9)%Ce: (a) $x = 0$; (b) $x = 5$; (c) $x = 9$ và Ảnh TEM: (d) $x = 0$; (e) $x = 5$; (f) $x = 9$.



Hình 4. BET của vật liệu Zn/5%Ce: (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 ; (b) Sự phân bố thể tích mao quản theo đường kính mao quản; (c) Sự phân bố diện tích bề mặt riêng theo đường kính mao quản.



Hình 5. Phổ EDX thành phần của: (a) Zn/0%Ce, (b) Zn/5%Ce và Phổ EDX mapping của: (c) Zn/0%Ce, (d) Zn/5%Ce, (e) Màu sắc nguyên tố (Zn - xanh, O - đỏ, Ce - tím).

3.4. Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản của vật liệu Zn/x%Ce

Mẫu nghiên cứu đại diện Zn/5%Ce được phân tích diện tích bề mặt riêng bằng phép đo BET và chỉ ra trên hình 4. Quan sát nhận thấy, đường đẳng nhiệt đa điểm mô tả sự hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77,35 K của vật liệu Zn/5%Ce phù hợp với đường đẳng nhiệt hấp phụ loại III, điển hình cho vật liệu mao quản trung bình, chứng tỏ vật liệu có hình thái hạt nano, trong đó có sự sụt giảm trên trục tung là do lượng N_2 được hấp phụ bởi vật liệu đã giảm nhanh hơn so với sự giảm áp suất [7]. Vật liệu Zn/5%Ce bao gồm các lỗ vi xốp và trung gian, có khả năng hấp phụ tốt các chất. Căn cứ vào sự phân bố kích thước lỗ của Barrett Joyner Halenda (BJH), khẳng định sự tồn tại của các lỗ siêu nhỏ. Nano

Zn/5%Ce có diện tích bề mặt riêng là $5,88295 \text{ m}^2/\text{g}$, các mao quản có tổng thể tích là $0,03782 \text{ cm}^3/\text{g}$ và trung bình đường kính mao quản là $1,91965 \text{ nm}$. Các thông số đặc trưng của nano Zn/x%Ce⁴⁺ như kích thước hạt, diện tích bề mặt riêng, độ rộng vùng cấm, có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất hấp phụ và quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ trong nước.

3.5. Thành phần hóa học của các hạt nano ZnO pha tạp ion Ce⁴⁺

Hai dạng phổ EDX của các nano Zn/0%Ce và Zn/5%Ce được chỉ ra trên hình 5(a-e). Các hình 5(a-b) xác nhận các mẫu vật liệu Zn/x%Ce chỉ chứa 3 thành phần nguyên tố: Ce, Zn, O với tổng hàm lượng là 100%, khẳng định các vật liệu không lẫn tạp chất và có độ tinh khiết cao.

Phổ EDX mapping của Zn/0%Ce và Zn/5%Ce trên hình 5(c-e) đã khẳng định sự xuất hiện ánh xạ và mật độ phân bố đều của Zn, Ce và O trong tinh thể nano của các vật liệu. Kết quả này đã chứng minh hiệu quả của biện pháp rung siêu âm kết hợp thủy nhiệt, nhằm chế tạo thành công các vật liệu nano Zn/x%Ce với độ sạch và đồng nhất tuyệt vời, kỳ vọng tính chất quang tốt và khả năng ứng dụng các nano Zn/x%Ce trong xử lý ô nhiễm môi trường nước, kháng khuẩn, thiết bị quang học và điện tử.

4. KẾT LUẬN

Đã kết hợp thủy nhiệt và rung siêu âm tần số 37 kHz để chế tạo thành công các nano ZnO pha tạp Ce⁴⁺. Giảm đồ XRD xác nhận sự pha tạp ion Ce⁴⁺ vào cấu trúc lục giác của ZnO với sự biến đổi nhẹ kích thước hạt theo nồng độ Ce⁴⁺ pha tạp. Phân tích ảnh TEM và FE-SEM cho thấy, các nano cầu ZnO:Ce kết tụ không đều, đường kính hạt dưới 35 nm. Phổ FT-IR đã khẳng định sự xuất hiện các nhóm Zn-O dao động kéo dài, đặc trưng ở 512 và 663 cm⁻¹. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ của vật liệu Zn/5%Ce thuộc loại III, có mao quản trung bình và các lỗ vi xốp. Phổ EDX đã xác nhận độ sạch cao và sự phân bố đều các thành phần Zn, O, Ce trong toàn nền mẫu. Với các đặc trưng tính chất nổi bật, nano Zn/x%Ce có tiềm năng sử dụng làm vật liệu quang xúc tác trong xử lý chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường nước là rất lớn, sẽ được chúng tôi trình bày ở bài báo tiếp theo.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên thông qua đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở, mã số TNUE-2023-13.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Andrea Gomez-Zavaglia, Lucia Cassani, Elvira María Hebert, Esteban Gerbino, (2022). Green synthesis, characterization and applications of iron and zinc nanoparticles by probiotics. *Food Research International*, **155**, 111097, 1-15.
- [2] Maymounah N. Alharthi, Iqbal Ismail, Stefano Bellucci, Mohamed Abdel Salam, (2021). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by Ziziphus jujuba leaves extract: Environmental application, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **158**, 110237, 1-14.
- [3] Muthusamy Velumani, Govindhan Thirupathi, Amirthalingam Mohankumar, Duraisamy Kalaiselvi, Palanisamy Sundararaj, Paramasivam Premasudha, (2022). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Cananga odorata essential oil and its antibacterial efficacy in vitro and in vivo. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, **262**, 109448, 1-9.
- [4] P. Pachamuthu, A. Pricilla Jeyakumari, N. Srinivasan, R. Chandrasekaran, K. Revathi, P. Karuppannan, (2022). Structure, surface analysis and bioactivity of Mn doped zinc oxide nanoparticles. *Journal of the Indian Chemical Society*, **99**, 100342, 1-10.
- [5] Jawad Ali, Rabia Irshad, Baoshan Li, Kamran Tahir, Aftab Ahmad, Muhammad Shakeel, Naeem Ullah Khan, Zia Ul Haq Khan, (2018). Synthesis and characterization of phytochemical fabricated zinc oxide nanoparticles with enhanced antibacterial and catalytic applications. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, **183**, 349-356.
- [6] P. Archana, B. Janarthanan, S. Bhuvana, P. Rajiv, S. Sharmila, (2022). Concert of zinc oxide nanoparticles synthesized using Cucumis melo by green synthesis and the antibacterial activity on pathogenic bacteria. *Inorganic Chemistry Communications*, **137**, 109255, 1-7.
- [7] Chih-Chiang Wang, An-Ya Lo, Ming-Che Cheng, Yu-Sung Chang, Han-Chang Shih, Fuh-Sheng Shieu, He-Ting Tsai, (2023). Zinc oxide nanostructures enhanced photoluminescence by carbon-black nanoparticles in Moiré heterostructures. *Scientific Reports* **13**, 9704, 1-10.
- [8] Shreya Modi, Virendra Kumar Yadav, Abdelfattah Amari, Abeer Yousef Alyami, Amel

Gacem, Hamed N. Harharah, Madhusudan Hiranman Fulekar, (2023). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye from Wastewater by Using Doped Zinc Oxide Nanoparticles. *Water*, **15**, 2275, 1-26.

[9] I. Muthuvel, S. Sathyapriya, S. Suguna, K. Gowthami, G. Thirunarayanan, S. Rajalakshmi, N. Sundaramurthy, A. Dinesh Karthik, T. Rajachandrasekar, (2021). Solar light driven cerium molybdate nanocatalyst for effective photodecomposition of fuchsin basic dye. *Materials Today: Proceedings*, **43**, 2274-2279.

[10] Hebing Pei, Hongjuan Zhang, Zunli Mo, Ruibin Guo, Nijuan Liu, Qianqian Jia, Qinqin Gao, (2020). Highly efficient photocatalytic degradation of rhodamine B by conical graphene

quantum dots/cerium oxide composite. *Ceramics International*, **46**, 3827-3836.

[11] K.B. Kusuma, M. Manju, C.R. Ravikumar, N Raghavendra, M.A. Shilpa Amulya, H.P. Nagaswarupa, H.C. Ananda Murthy, M.R. Anil Kumar, T.R. Shashi Shekhar, (2022). Photocatalytic degradation of Methylene Blue and electrochemical sensing of paracetamol using Cerium oxide nanoparticles synthesized via sonochemical route. *Applied Surface Science Advances*, **11**, 100304, 1-8.

[12] M. Kumar, Mohinder Singh Chauhan, M. Shaheer Akhtar, Ahmad Umar, (2021). Effect of cerium ions in Ce-Doped ZnO nanostructures on their photocatalytic and picric acid chemical sensing. *Ceramics International*, **47**, 3089-3098.