

TĂNG CƯỜNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY RHODAMIN B BẰNG HẠT NANO ZnO PHA TẠP Ce^{4+} CHẾ TẠO BẰNG THỦY NHIỆT HỖ TRỢ SIÊU ÂM

Đến toà soạn 10-05-2024

**Chu Mạnh Nhung^{1*}, Dương Thị Tú Anh¹, Mai Xuân Trường¹, Đỗ Trà Hương¹,
Phạm Văn Khang¹, Nguyễn Thanh Nga¹, Ngân Hoàng Mỹ Linh¹, Lê Tiến Hà²**

¹Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên;

²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

*Email: nhuongcm@tnue.edu.vn

SUMMARY

THE ENHANCE OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RHODAMINE B VIA Ce^{4+} DOPED ZnO NANOPARTICLES FABRICATED BY ULTRASONIC ASSISTED HYDROTHERMAL

In the previous study, authors have showed the outstanding material properties of Ce^{4+} doped ZnO (Zn/x%Ce) nanoparticles, which were successfully synthesized by hydrothermal and ultrasonic assisted method. In this research, authors continue to investigate the optical characteristics, band gap energy of Zn/x%Ce nanoparticles and application to treatment of rhodamine B (RhB) in water. The PL spectrum of the Zr/5%Ce material has a peak at 420 nm, corresponding to the process of electron transfer from the 5d orbitals to the 4f orbitals of Ce^{4+} . The broad overlapping emission band in the fluorescence spectrum is due to the contribution of Ce^{3+} ions. The Ce^{4+} and Ce^{3+} ions replaced Zn^{2+} ions, significantly reducing the band-edge emission of ZnO at 385 nm. Based on the diffuse reflectance spectra, band gap energies of Zn/x%Ce nanocomposites are determined about 2.99-3.14 eV and the energy absorption in the visible region. Rhodamine B was partially adsorbed by Zn/x%Ce nanoparticles with an efficiency of 10.435-20.676%. According to Lagergren's second-order adsorption kinetics equations for RhB with the correlation coefficient $R^2 = (0.9835-0.9921)$ closed to 1. Notably, the Zn/x%Ce nanoparticles have good photocatalytic ability, the photodegradation efficiency of 92.665% is calculated for RhB when irradiated visible light in 3 hours. The photodegradation reaction according to the 1st order decomposition reaction kinetics model. Based on outstanding properties, the Zn/x%Ce nanoparticles are potential use in the treatment of organic dyes in wastewater is very promising.

Keywords: Zn/x% Ce^{4+} ; nanoparticles; hydrothermal; photodegradation; rhodamine B.

I. MỞ ĐẦU

Vật liệu nano có kích thước nhỏ, do đó tỷ lệ diện tích bề mặt/thể tích lớn hơn nhiều so với vật liệu dạng khối với các tính chất vật lý, hóa học độc đáo và được ứng

dụng làm vật liệu huỳnh quang, chiếu sáng, đánh dấu sinh học, quang xúc tác [1-2].

ZnO là oxit bán dẫn có vùng cấm thẳng, độ rộng vùng cấm khá lớn (~3,37 eV), năng lượng liên kết exciton cao (~60 meV) hấp thụ tốt trong vùng UV-Vis, có độ bền cơ, hoá, nhiệt rất cao, giá thành rẻ và thân thiện với môi trường. Chính vì vậy mà vật liệu này được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm đến cả hướng nghiên cứu cơ bản lẫn ứng dụng. Các nghiên cứu cho thấy thời gian sống của trạng thái kích thích trong vật liệu ZnO là nhỏ nên chúng thường được ứng dụng trong huỳnh quang hoặc đánh dấu sinh học [3]. Để biến ZnO thành vật liệu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, giải pháp composit với một số oxit khác hoặc pha tạp với một số ion đất hiếm hoặc kim loại chuyển tiếp họ d, nhằm kéo dài thời gian sống của tín hiệu kích thích, định hướng trong ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác [4-6], phát quang [7], xử lý nước thải bằng hấp phụ [8], kháng khuẩn [4, 5, 9, 10] và chống ung thư [11].

Nano CeO₂ và nanocomposit trên nền CeO₂ cũng được chú ý nghiên cứu ứng dụng trong cảm biến phân tích dư lượng kháng sinh [11], quang xúc tác phân huỷ phẩm nhuộm [2, 12-16] và phát quang [17].

Nghiên cứu này tiếp tục khảo sát các tính chất quang của các hạt nano ZnO pha tạp ion Ce⁴⁺ nồng độ từ 0 đến 9 mol%, được tổng hợp bằng công nghệ thủy nhiệt hỗ trợ siêu âm và nghiên cứu đánh giá khả năng xử lý RhB trong môi trường nước.

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, dụng cụ, thiết bị

Tổng hợp vật liệu ZnO pha tạp từ 0 đến 9 mol% Ce⁴⁺ (Zn/x%Ce) bằng rung siêu âm kết hợp thủy nhiệt từ các tiền chất ban đầu Zn(NO₃)₂, Ce(SO₄)₂.4H₂O, NH₃ (đều có độ sạch 99% của Merck) ở nhiệt độ 200 °C trong thời gian 12 giờ. Vật liệu sau đó được lọc rửa, nung thiêu kết 5 giờ ở 600

°C trong không khí và được sử dụng cho các phép đo nghiên cứu thực nghiệm.

Phổ phát quang của vật liệu Zn/x%Ce được ghi đo bằng hệ huỳnh quang FLS 1000 (Edinburgh). Thiết bị UV-Vis-DRS (Cary 5000) được dùng để ghi phổ phản xạ khuếch tán của vật liệu Zr/x%Ce. Hệ quang phổ UV-1700 (PharmaSpec, Shimadzu, Kyoto, Japan) dùng để đo phổ UV-Vis của RhB. Đèn xenon (HID, H4, 12V, 7A, 55W) phát sáng theo cơ chế hồ quang điện cho ánh sáng trắng chói xanh (520-575 nm) với cường độ sáng 4300 K.

2.2. Xử lý RhB bằng các vật liệu Zn/x%Ce

Các nano Zn/x%Ce được cân chính xác mỗi loại vật liệu 25,0 mg và cho vào cốc thủy tinh dung tích 100 mL có chứa sẵn 30,0 mL dung dịch RhB (C₀ = 10,0 mg/L). Giai đoạn đầu, khuấy từ các dung dịch 15, 30, 45 và 60 phút trong bóng tối, để đạt cân bằng hấp phụ. Giai đoạn sau, chiếu ánh sáng đèn xenon 55W trong các khoảng thời gian khác nhau từ 0-180 phút. Giữ cố định khoảng cách từ đèn đến mặt cốc chứa dung dịch RhB là 10 cm và đặt trong buồng tối, nhằm hạn chế tối đa ảnh hưởng của ánh sáng bên ngoài.

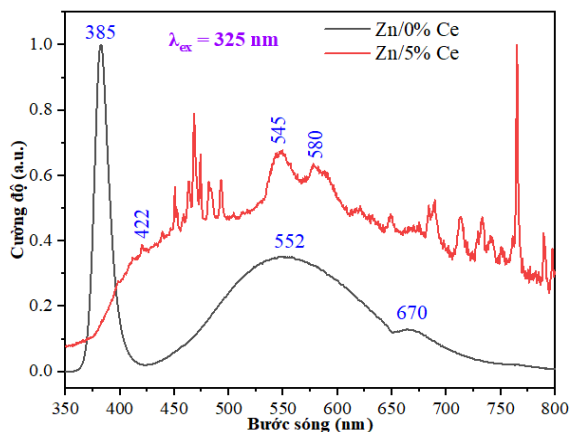
Thí nghiệm so sánh được tiến hành tương tự như trên, nhưng không có các vật liệu ZnO:Ce⁴⁺. Tại các mốc thời gian nghiên cứu, ly tâm dung dịch với tốc độ 4000 vòng/phút trong 5 phút để vật liệu lắng cặn hoàn toàn, lấy khoảng 3,0 mL dung dịch RhB sau xử lý, ghi đo phổ UV-Vis trong khoảng bước sóng 400-700 nm. Từ các giá trị hấp thụ cực đại tại λ = 526 nm, tính hiệu suất xử lý RhB (%H) theo biểu thức:

$$\%H = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

trong đó A₀ và A là các giá trị độ hấp thụ quang của dung dịch RhB ở thời điểm ban đầu và sau thời gian xử lý (t) phút, tương ứng.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ phát quang của Zn/x%Ce



Hình 1. Phổ PL của vật liệu Zn/x%Ce ($x = 0; 5$).

Hình 1 là phổ phát quang (PL) của các nano Zn/0%Ce và Zn/5%Ce, được ghi đo với bước sóng kích thích 325 nm. Vật liệu Zn/0%Ce phát xạ mạnh trong vùng tử ngoại gần (385 nm) và vùng ánh sáng xanh-đỏ (552 nm, 670 nm). Đỉnh 385 nm được quy cho phát xạ bờ vùng, trong khi các đỉnh 552 và 670 nm được cho là quá trình dịch chuyển năng lượng ở trạng thái giả kẽm và trạng thái khuyết oxi của ZnO. Vật liệu Zn/5%Ce phát xạ mạnh trong vùng khả kiến từ 400-800 nm, do quá trình phát xạ chồng chập của mạng nền ZnO và các dịch chuyển trong mạng nền ZnO từ mức 5d của trạng thái kích thích về mức 4f của các ion Ce^{4+} và Ce^{3+} . Đỉnh ở vị trí 420 nm được quy gán cho quá trình chuyển dời electron từ orbital 5d về orbital 4f của ion Ce^{4+} . Còn dải phát xạ rộng chồng chập trong phổ huỳnh quang là do sự đóng góp của ion Ce^{3+} [1, 2]. Kết quả nghiên cứu tính chất phát quang của vật liệu Zn/x%Ce đã xác nhận rằng, các ion Ce^{4+} và Ce^{3+} đã thay thế ion Zn^{2+} , làm giảm đáng kể quá trình phát xạ bờ vùng của ZnO ở 385 nm. Hiện tượng phát quang được sinh ra do sự pha tạp Ce^{4+} , cũng như do cấu trúc giả kẽm và mức độ khuyết thiếu oxi được tăng cường [2, 5].

Kết quả này là một minh chứng thuyết phục, khẳng định sự pha tạp thành công Ce^{4+}/Ce^{3+} vào mạng nền ZnO, sẽ thúc đẩy nâng cao hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu Zn/x%Ce [17]. Cường độ phát xạ cao trong vùng UV có liên quan đến sự tái hợp nhanh chóng của cặp lỗ trống-electron, trong khi các đỉnh phát xạ rộng trong miền khả kiến cho thấy sự phân tách hiệu quả giữa các electron và lỗ trống [1].

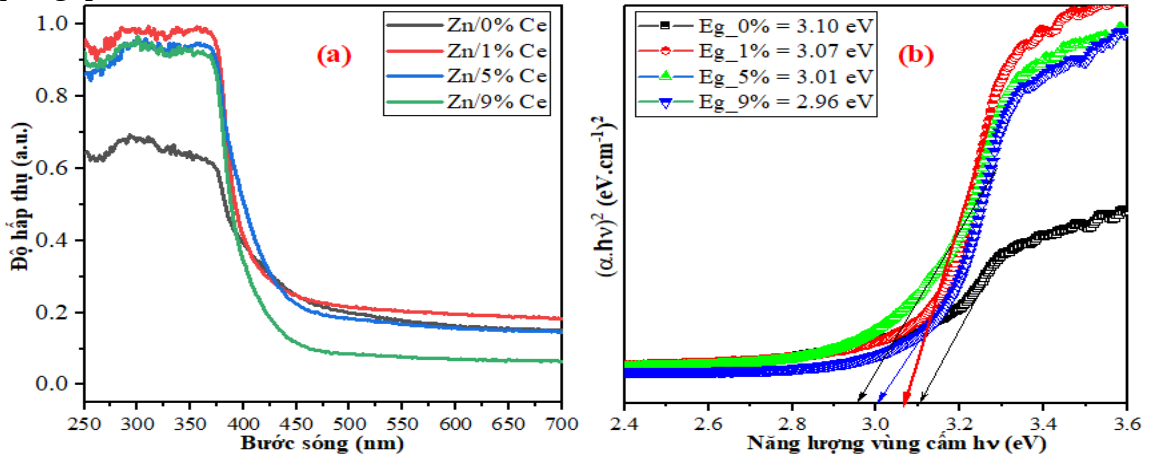
3.2. Nghiên cứu phổ UV-Vis-DrS và độ rộng vùng cấm của các nano Zn/x%Ce

Đặc trưng phản xạ khuếch tán năng lượng của các nano Zn/x%Ce ($x = 0-9$) được đánh giá thông qua phổ UV-Vis-DrS và được trình bày trên hình 2a. So với ZnO nguyên chất, dải hấp thụ cực đại của các nano Zn/x%Ce có xu hướng chuyển dịch về phía vùng khả kiến, trong khoảng bước sóng 395 đến 415 nm. Điều này tạo thuận lợi cho quá trình quang phân chất hữu cơ bằng các xúc tác nano Zn/x%Ce dưới ánh sáng nhìn thấy. Sự liên hệ giữa độ rộng vùng cấm (E_g) và $(\alpha h\nu)^2$ của nano Zn/x%Ce được thể hiện trên các đường cong năng lượng Kubelka-Munk (hình 2b).

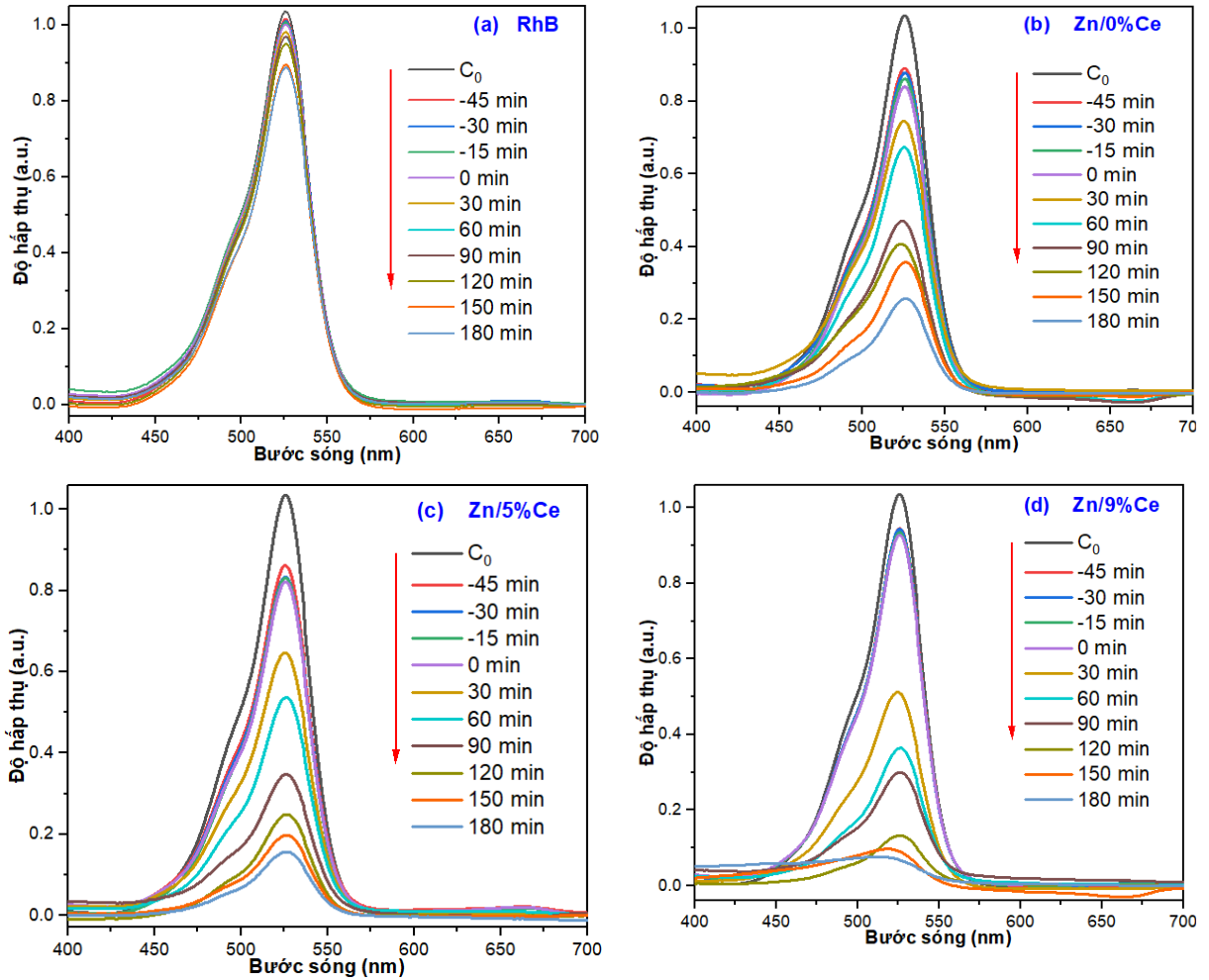
Quan sát hình 2b nhận thấy, giá trị E_g của ZnO khoảng 3,14 eV đã giảm xuống còn 2,99 eV khi tăng nồng độ pha tạp của Ce^{4+} đến 9 mol% và thấp hơn nhiều so với các công bố trước đó [2, 3, 5, 9, 13]. Dữ kiện này đã xác nhận sự ảnh hưởng tích cực của Ce^{4+}/Ce^{3+} khi được pha tạp vào nền ZnO, gây dịch chuyển mạnh sự hấp thụ năng lượng sang vùng nhìn thấy và cải thiện tính chất quang của nền ZnO [13]. Khi tăng mol% Ce^{4+} pha tạp, có xu hướng gia tăng nhẹ đường kính trung bình của hạt nano và làm giảm năng lượng E_g [2]. Hiện tượng này xảy ra là do các phân mức năng lượng 4f của ion Ce^{4+} đã được chèn vào giữa khoảng cách hai vùng VB và CB của ZnO, hình thành các mức năng lượng nhỏ hơn vùng cấm của ZnO (~3,14

eV) [2, 12, 15]. Hiệu ứng này góp phần nâng cao khả năng và hiệu suất phản ứng quang phân của nano Zn/x%Ce đối với

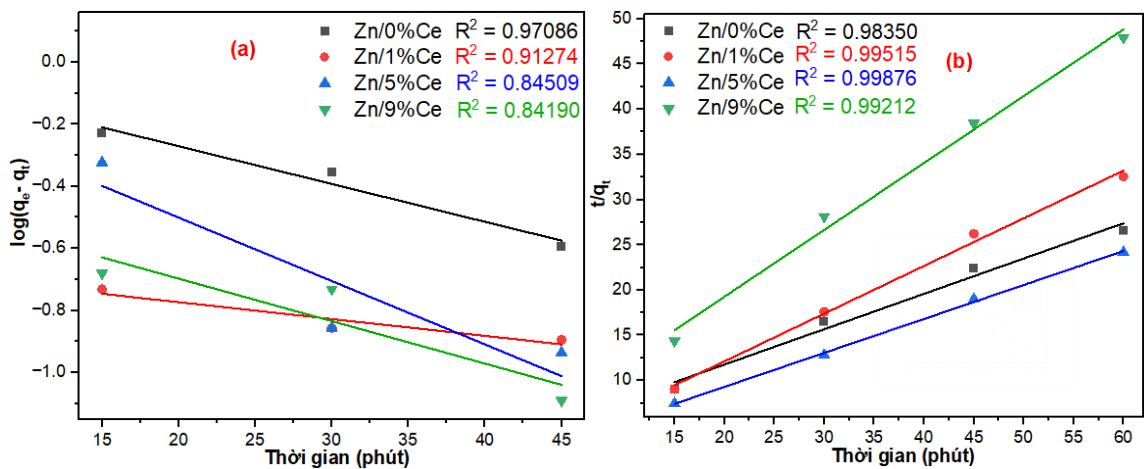
thuốc nhuộm hữu cơ và kháng sinh trong nước dưới ánh sáng khả kiến.



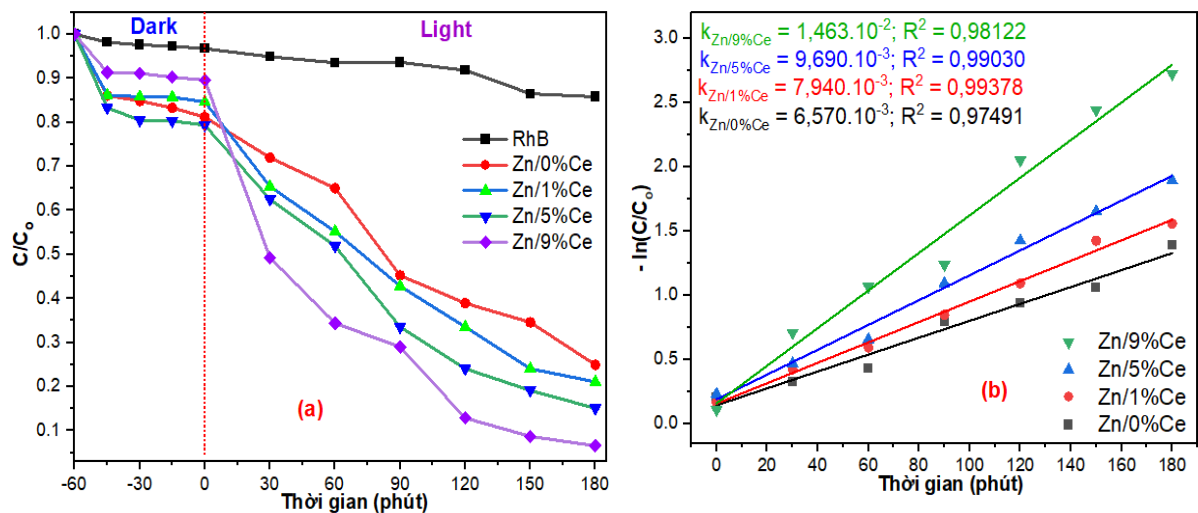
Hình 2. (a) Phổ UV-Vis-Drs và (b) Đường cong Kubelka-Munk của các nano Zn/(0-9)%Ce.



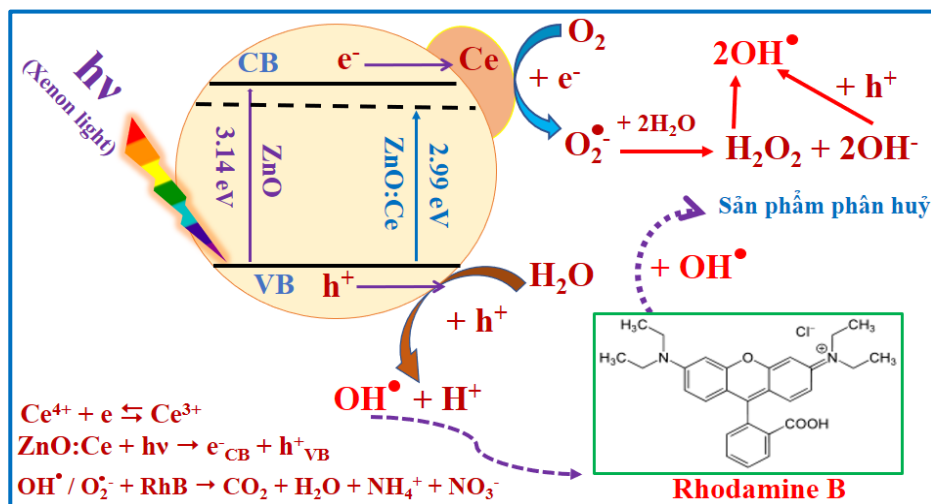
Hình 3. Phổ UV-Vis dưới ánh sáng khả kiến của RhB: (a) Thí nghiệm đối chứng; (b) Zn/0%Ce; (c) Zn/5%Ce; (d) Zn/9%Ce.



Hình 4. Mô hình biểu kiến động học hấp phụ RhB dạng tuyến tính của các nano Zn/(0-9)%Ce: (a) Bậc 1; (b) Bậc 2.



Hình 5. (a) Giá trị C/C_0 của dung dịch RhB theo thời gian xử lý; (b) Động học tuyến tính của phản ứng quang phân RhB bằng các xúc tác Zn/(0-9)%Ce dưới ánh sáng khả kiến (đèn xenon 55W).



Hình 6. Sự oxy hoá khử RhB trong quá trình quang phân bởi các xúc tác nano Zn/x%Ce dưới ánh sáng khả kiến

3.3. Động học hấp phụ RhB của các nano Zn/x%Ce

Hình 3(a-d) trình bày phổ hấp thụ phân tử của RhB theo thời gian khi thí nghiệm đối chứng và khi có các xúc tác nano Zn/x%Ce (x = 0; 5; 9). Khi chưa chiếu sáng, hiệu suất hấp phụ RhB của các vật liệu Zn/x%Ce đạt 10,435 đến 20,676%. Tại thời điểm t (phút), dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với RhB được tính theo biểu thức:

$$q_t = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (2)$$

Lagergren đã đưa ra các mô hình động học tuyến tính bậc 1 và bậc 2 theo các phương trình sau [8, 14]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Ở đây, q_t và q_e lần lượt là dung lượng hấp phụ RhB trên Zn/x%Ce tại thời điểm t phút và thời điểm cân bằng (mg/g); k_1 và k_2 là các hằng số tốc độ hấp phụ bậc 1 (phút⁻¹) và bậc 2 (g.mg⁻¹.phút⁻¹), tương ứng.

Hình 4(a,b) mô tả các dạng mô hình động học tuyến tính hấp phụ RhB bởi các nano Zn/x%Ce. Quan sát nhận thấy, các vật liệu Zn/x%Ce hấp phụ RhB tuân theo mô hình động học hấp phụ bậc 2 (hình 4b) với hệ số tương quan $R^2 = 0,9835 - 0,9921$, rất gần 1,0 và cao hơn so với mô hình động học hấp phụ bậc 1 (hình 4a). Giá trị q_e xác định theo phương trình (4) lần lượt là 2,5590; 1,8958; 2,6630; 1,3522 mg/g và hằng số k_2 tương ứng là 0,0386; 0,1767; 0,0787; 0,1221 (g.mg⁻¹.phút⁻¹).

3.4. Vai trò của ion Ce⁴⁺ nâng cao hiệu suất quang phân RhB của xúc tác nano Zn/x%Ce

Sự giảm nồng độ của RhB theo thời gian xử lý trong thí nghiệm đối chứng và

khi có các xúc tác Zn/x%Ce⁴⁺ được trình bày trên hình 5a. Hiệu suất phản ứng quang phân RhB khi có các xúc tác Zn/5%Ce và Zn/9%Ce tăng lên đáng kể, từ 75,072% (ZnO) tăng lên 92,665% (Zn/9%Ce), xác nhận ảnh hưởng tích cực của Ce⁴⁺/Ce³⁺ trong nền ZnO, làm tăng cường hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu Zn/x%Ce.

Các giá trị độ rộng vùng cấm (E_g) của vật liệu pha tạp Ce là thấp hơn so với khi không pha tạp Ce (Hình 2b), đã tăng cường khả năng quang xúc tác phân hủy phẩm nhuộm của các nano Zn/x%Ce. Nhờ quá trình bẫy electron ($\text{Ce}^{4+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$), đã thúc đẩy hiệu quả sự phân tách điện tích và ngăn ngừa sự tái hợp các electron và lỗ trống, làm gia tăng giải phóng các nhóm có khả năng phản ứng cao như O_2^- và $\text{OH}^\bullet$, tăng cường hiệu quả quang xúc tác của các vật liệu ZnO:Ce⁴⁺/Ce³⁺ [5, 10]. Quá trình quang phân được xúc tác bởi các vị trí tâm liên vùng ZnO:Ce⁴⁺/Ce³⁺, trong đó có lượng lớn các chỗ khuyết oxy linh động cao ở vị trí của ion Ce⁴⁺.

3.5. Động học và cơ chế quang xúc tác phân hủy RhB bằng vật liệu Zn/x%Ce

Hình 5b mô tả phương trình động học tuyến tính bậc nhất của phản ứng quang phân RhB bởi các xúc tác Zn/x%Ce. Các phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB có hằng số tốc độ xác định được lần lượt là $6,570.10^{-3}$; $7,940.10^{-3}$; $9,690.10^{-3}$ và $1,463.10^{-2}$ phút⁻¹ tương ứng với các xúc tác Zn/x%Ce (x = 0-9). Như vậy, vật liệu Zn/9%Ce có khả năng quang xúc tác tốt hơn và hằng số tốc độ phản ứng cao gấp 2,23 lần so với ZnO ban đầu, dưới ánh sáng khả kiến. Vai trò của cặp Ce⁴⁺/Ce³⁺ và các phản ứng xảy ra trong quá trình quang phân RhB khi có xúc tác Zn/x%Ce được mô tả khái quát trong hình 6.

4. KẾT LUẬN

Phổ huỳnh quang của nano Zn/(0-5)%Ce đã xác nhận vùng phát xạ chống chập của ion Ce^{3+} vào phổ phát quang của ion Ce^{4+} và sự thay thế các ion Ce^{4+} , Ce^{3+} vào vị trí của Zn^{2+} đã làm giảm sự phát xạ bờ vùng của nền ZnO ở ~ 385 nm. Sự hấp thụ năng lượng của các vật liệu nano Zn/x%Ce xảy ra trong vùng nhìn thấy, với năng lượng vùng cấm nhỏ trong khoảng 3,14-2,99 eV. Ban đầu, các vật liệu Zn/x%Ce hấp phụ một phần RhB với hiệu suất từ 10,435-20,676%. Trong quá trình quang xúc tác, các Zn/x%Ce có khả năng thúc đẩy sự oxi hoá khử và phân huỷ RhB đạt hiệu suất cao nhất 92,665% trong 180 phút chiếu sáng khả kiến, phù hợp với phương trình động học phản ứng bậc 1. Hoạt động quang xúc tác được tăng cường gấp 2,23 lần khi pha tạp 9 mol% Ce^{4+} vào nền ZnO. Các xúc tác quang Zn/x%Ce có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu xử lý triệt để kháng sinh tồn dư và chất hữu cơ độc hại gây ô nhiễm nguồn nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Ben Salem, G. Essalah, S. Ben Ameer, B. Duponchel, H. Guermazi, S. Guermazi, G. Leroy, (2023). Synthesis and comparative study of the structural and optical properties of binary ZnO-based composites for environmental applications. *RSC Advances*, **13**, 6287, 6287-6303.
- [2] Ligang Ma, Xiaoqian Ai, Wenjun Jiang, Pengpeng Liu, Yujie Chen, Kehong Lu, Xiang Song, Xiaoshan Wu, (2022). Zn/Ce metal-organic framework-derived ZnO@CeO₂ nano-heterojunction for enhanced photocatalytic activity. *Colloid and Interface Science Communications*, **49**, 100636, 1-9.
- [3] Hengtao Ge, Yuan Yuan, Zhenhua Dan, Hui Chang, (2023). Nearly complete photodegradation of azo dyes on flaky ZnO@p-Sn macrosandwich nanocomposites via in-situ dealloying-oxidation strategy. *Applied Surface Science*, **636**, 157753, 1-16.
- [4] 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.
- [5] Shreya Modi, Virendra Kumar Yadav, Abdelfattah Amari, Abeer Yousef Alyami, Amel Gacem, Hamed N. Harharah, Madhusudan Hiraman Fulekar, (2023). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye from Wastewater by Using Doped Zinc Oxide Nanoparticles. *Water*, **15**, 2275, 1-26.
- [6] Tammanoon Chankhanittha, Jidapa Watcharakitti, Voranan Piyavarakorn, Benjamin Johnson, Richard J. Bushby, Chitiphon Chuaicham, Keiko Sasaki, Supinya Nijpanich, Hideki Nakajima, Narong Chanlek, Suwat Nanan, (2023). ZnO/ZnS photocatalyst from thermal treatment of ZnS: Influence of calcination temperature on development of heterojunction structure and photocatalytic performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **179**, 111393, 1-16.
- [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] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.

[11] 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.

[12] Manh Nhuong Chu, Lan T. H. Nguyen, Mai Xuan Truong, Tra Huong Do, Thi Tu Anh Duong, Loan T. T. Nguyen, Mai An Pham, Thi Kim Ngan Tran, Thi Cam Quyen Ngo, Van Huan Pham, (2022). Ce³⁺/Ce⁴⁺-Doped ZrO₂/CuO Nanocomposite for Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Light. *Toxics*, **10**, 463, 1-14.

[13] 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.

[14] 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.

[15] 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.

[16] 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.

[17] Umang Berwal, Vinod Singh, Rinku Sharma, (2023). Effect of Ce⁴⁺→Ce³⁺ conversion on the structural and luminescence properties of Ce⁴⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ pyrochlore oxide. *Journal of Luminescence*, **257**, 119687, 1-12.