

ẢNH HƯỞNG CỦA pH ĐẾN HÌNH THÁI VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO Ta-ZnO TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đến tòa soạn 10-05-2024

Lưu Thị Việt Hà^{1*}, Nguyễn Thị Liễu¹, Lê Thị Toàn²

¹Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh, 12 Nguyễn Văn Bảo,
Phường 4, Quận Gò Vấp, TP. Hồ Chí Minh

²Trường THPT Nguyễn Duy Trinh, Huyện Nghi Lộc, Tỉnh Nghệ An.

*Email: luuthivietha@iuh.edu.vn

SUMMARY

INFLUENCES OF pH ON MORPHOLOGY AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Ta-ZnO NANOMATERIALS PREPARED BY HYDROTHERMAL METHOD

The synthesis of Ta-doped ZnO nanomaterials (TZ) was carried out in this study using the hydrothermal method. The synthesis was performed at various pH levels (9, 11, and 14), with a concentration of 2% mol of Ta. The shape and photocatalytic effectiveness of TZ materials are greatly influenced by the pH of the solution. The surface morphology (SEM) experiments revealed the formation of rods at a pH of 9. However, the morphology and size of the rods were not consistent. Nevertheless, their structure and dimensions become more distinct and consistent when the pH is equal to or greater than 11. In addition, the impact of the pH of the synthesis solution on the photocatalytic activity of the TZ material was investigated by examining the Rhodamine B (RhB) decomposition reaction. The findings indicated a positive correlation between pH levels and the effectiveness of photodecomposition, with higher pH values resulting in a steady increase in efficiency. The RhB breakdown efficiency of TZ14 particles, produced at pH = 14, was much higher than that of undoped ZnO, with an approximate increase of 2.5 times. In addition, the impact of RhB concentration and catalyst content on the effectiveness of RhB photodegradation was also investigated.

Keywords: Ta-doped ZnO, Rhodamine B, Photocatalyst, Visible light, Hydrothermal.

1. Giới thiệu

Rhodamine B (RhB) là hợp chất hóa học có màu đỏ đậm, được sử dụng nhiều trong công nghiệp để nhuộm màu gỗ, sợi vải, giấy. Chất này còn cũng được dùng để tạo màu trong phòng thí nghiệm cho xét nghiệm tế bào hay tốc huỳnh quang...Tuy nhiên, cho đến nay rhodamine B được xếp vào loại chất độc, do nó có thể gây kích thích cực mạnh lên da, võng mắt, mũi và

miệng. Tiếp xúc lâu dài, RhB có khả năng kích ứng mạnh lên đường tiêu hóa, gây nôn nao, thậm chí có thể gây độc ở gan và ung thư [1]. Vì thế, việc nghiên cứu để loại bỏ RhB ra khỏi nguồn nước thải trước khi thải ra môi trường là rất quan trọng và có ý nghĩa thực tiễn.

ZnO là oxit bán dẫn thuộc nhóm II-VI, có năng lượng vùng cấm rộng (xấp xỉ 3,37eV

ở nhiệt độ phòng), năng lượng liên kết exciton lớn (60 meV), ổn định nhiệt và cơ. Vật liệu ZnO được xem là vật liệu đa chức năng bởi nó có các tính chất vật lý, hóa học độc đáo như ổn định hóa học, hệ số ghép điện hóa cao, phạm vi hấp thụ bức xạ rộng và khả năng ổn định quang cao. Ngoài ra, vật liệu ZnO có giá thành tương đối rẻ, độc tính thấp, tương thích sinh học và khả năng phân hủy sinh học tốt [2–4]. Trong vòng 2 thập kỷ qua, ZnO được quan tâm nghiên cứu nhiều với vai trò là chất xúc tác quang hóa và các kết quả chỉ ra rằng ZnO có hoạt tính xúc tác tốt dưới ánh sáng cực tím [4–6]. Một số nghiên cứu thì chỉ ra rằng ZnO có cho hoạt tính xúc tác quang hóa cao hơn TiO_2 và một số oxit bán dẫn khác trên cơ sở hấp thụ năng lượng bức xạ mặt trời ánh sáng mặt trời [7,8].

Năng lượng vùng cấm rộng và sự tái kết hợp nhanh cặp điện tử và lỗ trống quang sinh là hai nguyên nhân chính khiến cho việc ứng dụng ZnO như một xúc tác quang hóa bị hạn chế. Một trong những phương pháp khắc phục là pha tạp kim loại, kim loại chuyển tiếp như Mn, Co, Fe, Cu, Mg, Ta...[9–14]. Vật liệu ZnO pha tạp Ta cũng đã được nghiên cứu và báo cáo. Các ion kim loại chuyển tiếp Ta (Ta^{3+} : 0,64 Å; Ta^{4+} : 0,68 Å và Ta^{5+} : 0,72 Å) có bán kính gần với bán kính ion Zn (Zn^{2+} : 0,74 Å). Về mặt lý thuyết các ion Ta có thể thay thế các ion kẽm trong quá trình pha tạp tạo nên các khuyết tật mạng và chỉ một lượng nhỏ thích hợp Ta pha tạp có thể tạo nên các điện tử tự do cần thiết [13–21]. Các kết quả nghiên cứu này cho thấy, pha tạp Ta đã làm thay đổi một số tính chất của vật liệu như tính chất điện, nhiệt điện, quang điện và xúc tác quang của ZnO. Trong đó, các báo cáo này tập trung nghiên cứu về tính chất điện, nhiệt và quang của vật liệu, rất ít nghiên cứu về ZnO pha tạp Ta với vai trò là chất xúc tác quang hóa. Và theo hiểu biết của tác giả, cho đến thời điểm hiện tại, chưa có nghiên cứu về ảnh hưởng ảnh

hưởng của pH dung dịch tổng hợp đến hình thái và hoạt tính quang xúc tác của ZnO pha tạp Ta, cũng như nghiên cứu về sự phân hủy RhB của vật liệu ZnO pha tạp Ta. Trong bài báo này, vật liệu ZnO pha tạp Ta được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với điều kiện pH tổng hợp khác nhau. Ảnh hưởng của pH đến hình thái, cấu trúc và hoạt tính quang oxi hóa của vật liệu tổng hợp được nghiên cứu và thảo luận chi tiết.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu TZ bằng phương pháp thủy nhiệt

Vật liệu ZnO pha tạp 2% mol Ta (TZ) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với các tiền chất kẽm axetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), Tantan clorua (TaCl_5), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (dung môi), NaOH (điều chỉnh môi trường pH). Tất cả hóa chất đều là tinh khiết phân tích của (Himedia-Ấn Độ). Các mẫu tổng hợp TZ9, TZ11 và TZ14 được tổng hợp ở pH = 9, 11 và 14. Quá trình tổng hợp: hòa tan hỗn hợp gồm 0,664g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 0,022g TaCl_5 trong 100 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và khuấy trên máy khuấy từ 30 phút. Sau đó, chỉnh pH dung dịch hỗn hợp bằng cách cho từ từ dung dịch NaOH 1M vào đến pH thích hợp, đồng thời khuấy đều hỗn hợp 30 phút. Chuyển toàn bộ hỗn hợp này vào bình phản ứng thủy nhiệt và ổn định nhiệt trong tủ sấy ở 150°C trong 20 giờ. Để nguội bình phản ứng đến nhiệt độ phòng, rồi tiến hành lọc, rửa chất rắn nhiều lần bằng nước cất đến pH xấp xỉ 7. Sấy chất rắn ở 80°C trong 10 giờ thu được sản phẩm TZ dạng bột.

2.2. Nghiên cứu các đặc trưng tính chất của vật liệu

Sự hình thành và biến đổi pha tinh thể của vật liệu tổng hợp được xác định bằng nhiễu xạ Ronghen trên thiết bị D8 Advance của hãng Bruker (Đức) với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Hình thái học bề mặt vật liệu được quan sát bằng hiển vi điện tử

quét SEM trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản). Phân tích định lượng thành phần các nguyên tố có trong mẫu trên máy Horiba H-7593 (Anh). Phổ FT-IR được thực hiện trên máy 55 EQUINOX Bruker (Đức). Phân tích phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến DRS mẫu bột xúc tác trên máy V-500 JASCO (Nhật Bản).

Năng lượng vùng cấm E_g được xác định theo công thức sau: $E_g = \frac{h \times c}{\lambda}$ (1)

Trong đó: $h = 6,626.10^{-34}$ (Js): hằng số plank; $c = 3.10^8$ (m/s): vận tốc ánh sáng; λ (nm): bước sóng.

2.3. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá dựa trên phản ứng phân hủy metylen blue (RhB) bởi vật liệu tổng hợp được dưới ánh sáng UVA. Nồng độ RhB còn lại theo thời gian của phản ứng quang xúc tác được xác định trên thiết bị UV – VIS Evolution 600 – Thermo Fisher (Mỹ). Nguồn sáng chiếu xạ cho phản ứng quang hóa từ đèn halogen (Osram) 150W. Lấy 0,05 g xúc tác (Ta-ZnO hoặc ZnO) cho vào 100ml dung dịch RhB 7ppm, khuấy hỗn hợp phản ứng 90 phút trong bóng tối trên máy khuấy từ để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó lấy ra 3ml hỗn hợp phản ứng đem li tâm tách xúc tác và đo mật độ quang (tính thời điểm $t = 0$, mật độ quang A_0). Tiếp tục khuấy dưới ánh sáng đèn Osram và cứ sau 30 phút lấy 3ml mẫu ra li tâm tách chất rắn và đo mật độ quang (A_t) cho đến khi dung dịch mất màu.

Hiệu suất (H%) phân hủy RhB của phản ứng quang xúc tác được xác định theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó: A_0 và A_t : mật độ quang RhB tại thời điểm $t = 0$ phút và t phút; C_0 và C_t : nồng độ của RhB tại thời điểm $t = 0$ phút và t phút.

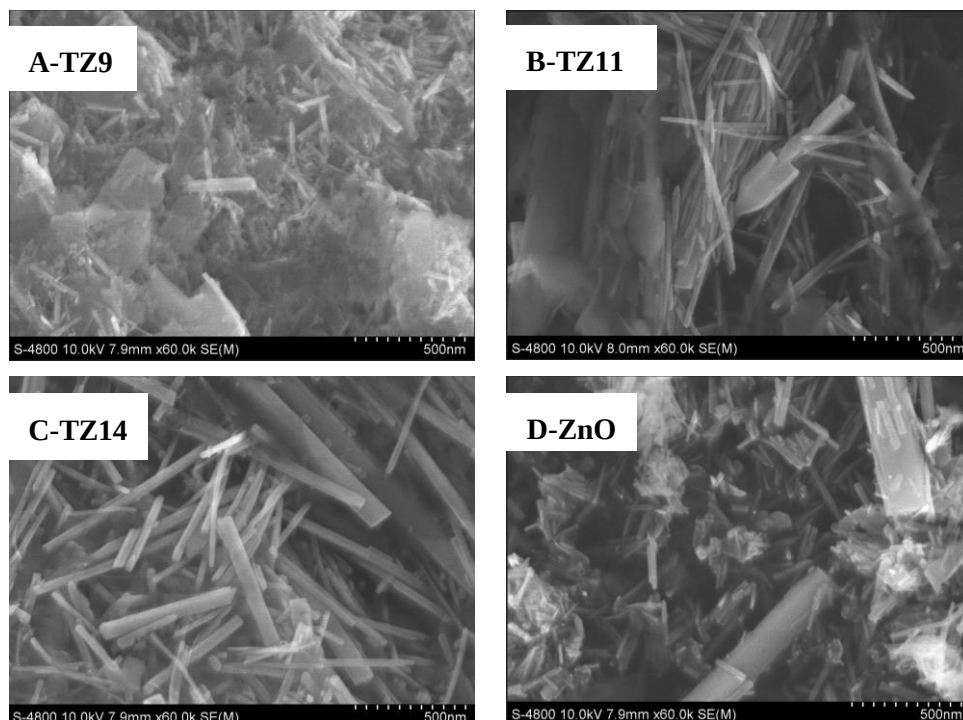
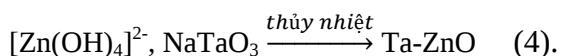
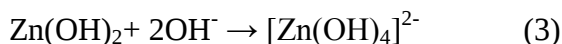
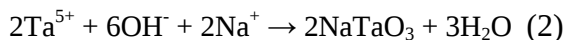
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM)

Ảnh SEM của các mẫu TZ9, TZ11, TZ14 và ZnO không pha tạp thể hiện ở hình 1. Kết quả SEM cho thấy ở vật liệu tổng hợp ở pH dung dịch 9 có hình thái khác nhau như hạt nhỏ hình cầu, hình que và khối lớn với sự kết tập của các hạt hình cầu và hình que trên bề mặt. Trong số đó, vật liệu dạng hình que ngắn, kích thước bé chiếm ưu thế. Khi pH dung dịch tăng lên 11, các que TZ trở nên rõ ràng, sắc nét hơn, kích thước chiều dài tăng mạnh. Tuy nhiên bên cạnh đó vẫn xen lẫn một ít miếng dẹt và các que có hiện tượng kết tập. Tiếp tục tăng pH dung dịch lên 14, các que hình thành rất rõ nét, khá đồng đều về hình dạng, kích thước, đồng thời kích thước chiều dài và rộng cũng tăng lên, đặc biệt là các que không bị kết tập. Có thể dự đoán rằng, quá trình tổng hợp với môi trường pH yếu (pH=9), ban đầu tạo thành các hạt kém tan ($Zn(OH)_2$, $NaTaO_3$), trong quá trình phản ứng, các hạt này có thể kết tập tạo thành các hạt lớn, sau đó dưới tác dụng của nhiệt độ và áp suất tự sinh thủy nhiệt tạo thành các hạt, que và mảng lớn Ta-ZnO không đồng nhất. Khi pH dung dịch tăng lên 11, môi trường bazơ mạnh, nồng độ OH^- lớn hơn, các hydroxit $Zn(OH)_2$ tiếp tục tác dụng với các ion OH^- tạo thành phức tan $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Sau đó, dưới điều kiện thủy nhiệt hình thành nên các que Ta-ZnO có kích thước dài. Tuy nhiên, ở pH =11 vẫn chưa đủ để chuyển hoàn toàn các hydroxit $Zn(OH)_2$ thành phức tan, do đó hệ vẫn tồn tại các mảng kết tập ($Zn(OH)_2$, $NaTaO_3$), do đó vật liệu thu được vẫn tồn tại một ít mảng dẹt Ta-ZnO bên cạnh các que dài Ta-ZnO sau quá trình thủy nhiệt. Trong trường hợp, pH dung dịch tăng lên 14 - môi trường bazơ rất mạnh, các hydroxit $Zn(OH)_2$ chuyển hoàn toàn thành phức $[Zn(OH)_4]^{2-}$, có thể trở thành hệ keo với các hạt $NaTaO_3$ nồng độ bé phân tán trong dung dịch phản ứng. Kết thúc quá trình

thủy nhiệt, các que dài Ta-ZnO khá đồng đều, sắc nét được hình thành mà không bị kết tập. Vật liệu TZ14 tổng hợp ở pH dung dịch 14 (hình 1D) cho thấy hình thái đồng nhất, sắc nét, do đó có thể cho rằng vật liệu TZ14 có độ tinh thể hóa cao.

Các phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp được mô tả như sau:



Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu TZ tổng hợp ở pH khác nhau, A) pH=9; B) pH=11; C) pH = 14 và D) ZnO.

3.2 Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD), phổ FT-IR và UV-Vis

Kết quả nghiên cứu cấu trúc và thành phần pha của các vật liệu TZ (hình 2A, 2B) cho thấy các pic nhiễu xạ của vật liệu TZ9 hơi tù và cường độ tương đối thấp. Cường độ pic nhiễu xạ tăng, sắc nét khi pH dung dịch tăng. Đặc điểm này liên quan đến độ tinh thể hóa của vật liệu, vì thế có thể cho rằng khi pH dung dịch tổng hợp ≥ 11 , vật liệu thu được (TZ11 và TZ14) có độ tinh thể hóa cao. Cả ba vật liệu TZ9, TZ11 và TZ14 đều có cấu trúc đơn pha lục giác wurzite của ZnO tương ứng các họ mặt phẳng mạng 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201. Kết quả này phù hợp với

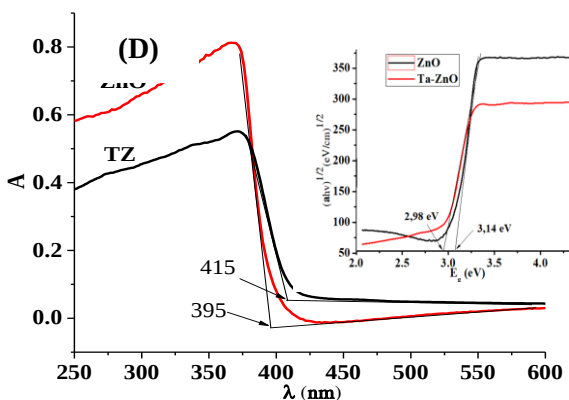
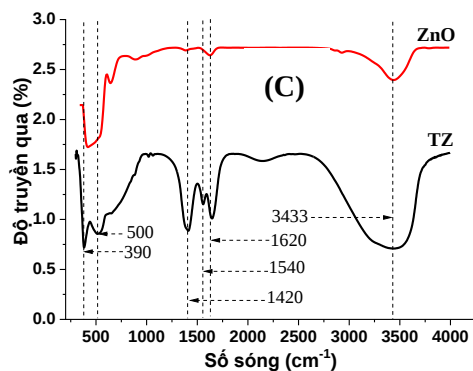
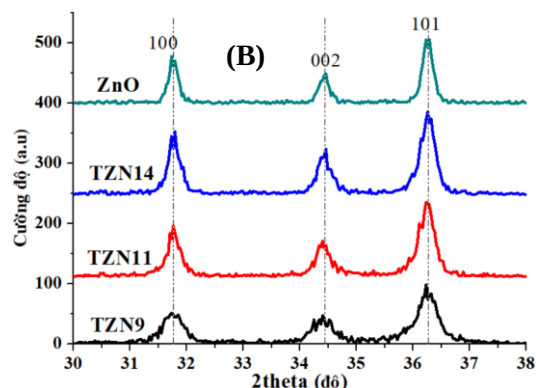
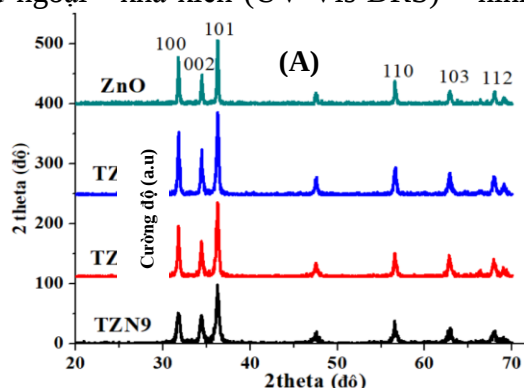
giản đồ XRD của ZnO dạng khối, cấu trúc hexagonal wurzite với thể chuẩn JCPDS 00-036-1451. Tuy nhiên, quan sát kỹ nhận thấy pha tạp Ta dẫn đến sự chuyển dịch nhẹ đỉnh nhiễu xạ của các vật liệu TZ so với ZnO không pha tạp. Bên cạnh đó, nhận thấy pH cũng ảnh hưởng đến kích thước và độ tinh thể hóa của tinh thể thu được, cụ thể pH dung dịch tăng, độ rộng pic nhiễu xạ giảm, đồng thời cường độ pic tăng. Độ rộng pic nhiễu xạ của các vật liệu TZ tổng hợp ở pH khác nhau đều lớn hơn của ZnO, tương ứng với kích thước hạt của TZ nhỏ hơn của ZnO.

Các đặc trưng liên kết của vật liệu TZ được nghiên cứu dựa trên phép đo phổ FT-

IR, kết quả thể hiện ở hình 2C. Phổ này cho thấy, các dao động có số sóng lân cận 390 và 500 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết kim loại-oxi bao gồm Zn-O và Ta-O-Zn [13]. Bên cạnh đó, các pic hấp thụ có số sóng lân cận 3460 và 1620 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết O-H do nước hấp thụ bề mặt [22]. Các pic hấp thụ còn lại có số sóng lân cận 1540 và 1420 cm^{-1} thì đặc trưng cho dao động của liên kết $-\text{COO}^-$ và $-\text{C}=\text{O}$ [22–26].

Tính chất hấp thụ quang của vật liệu TZ được đặc trưng bởi phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại - khả kiến (UV-Vis-DRS) – hình

2D. Kết quả này cho thấy, vật liệu ZnO hấp thụ tốt ánh sáng với $\lambda \leq 395$ nm, tương ứng $E_g = 3,14$ eV, trong khi đó vật liệu TZ hấp thụ tốt ánh sáng với $\lambda \leq 415$ nm, tương ứng $E_g = 2,98$ eV. Như vậy, vật liệu TZ và ZnO đều hấp thụ tốt ánh sáng vùng tử ngoại, nhưng TZ hấp thụ kém hơn (mật độ quang thấp hơn). Tuy nhiên, vật liệu TZ (tổng hợp ở pH=14) hấp thụ được một phần ánh sáng vùng khả kiến (với $\lambda \leq 415$ nm). Như vậy, sự pha tạp 2% Ta đã thu hẹp năng lượng vùng cấm và cải thiện tính chất hấp thụ quang vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu ZnO.



Hình 2. A, B) Giản đồ XRD; C) phổ FT-IR; D) phổ UV-Vis-DRS của vật liệu TZ và ZnO.

Các kết quả nghiên cứu các đặc trưng trên đây cho thấy, pH dung dịch tổng hợp ảnh hưởng rất lớn đến hình thái vật liệu, đó là sự đồng nhất và sắc nét về hình dạng, đồng đều về kích thước. pH dung dịch tổng hợp ≥ 11 tạo ra vật liệu TZ có hình thái khá đồng nhất. Tuy nhiên, pH dung dịch bằng 14 cho đặc điểm về hình thái tốt nhất. Kết

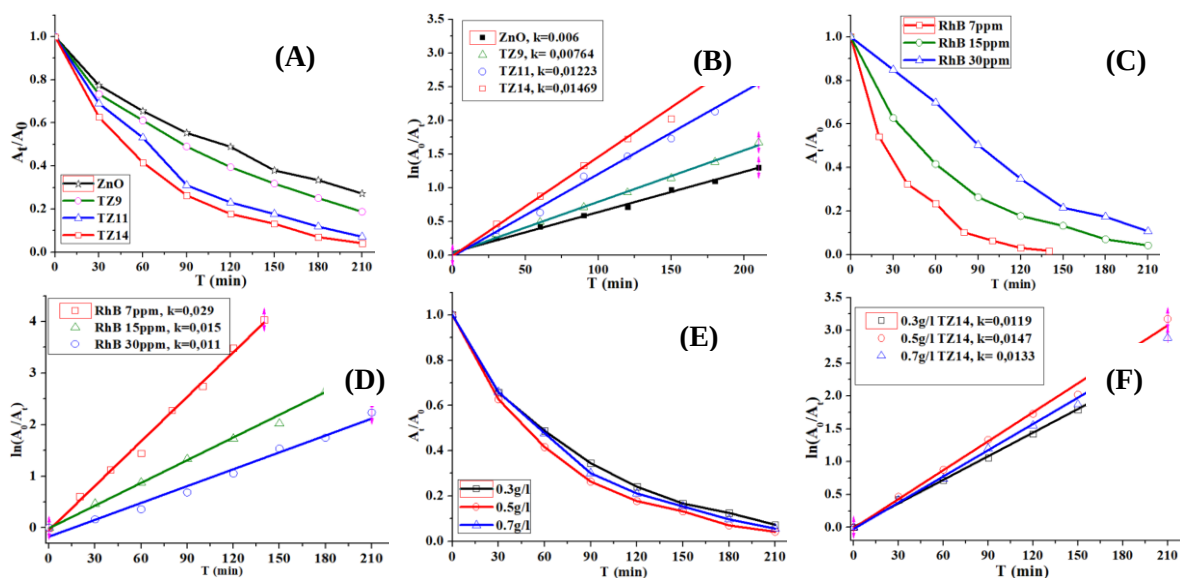
quả này khá phù hợp với kết quả XRD khi nhận thấy vật liệu tổng hợp ở pH ≥ 11 đều cho các pic nhiễu xạ cường độ cao và sắc nét - đặc điểm liên qua đến độ tinh thể hóa của vật liệu. Ngoài ra, sự pha tạp 2% mol Ta đã cho thấy sự giảm kích thước hạt và cải thiện tính chất hấp thụ quang vùng ánh sáng nhìn thấy của ZnO.

3.4 Kết quả nghiên cứu phản ứng phân hủy RhB của các vật liệu TZ

Phản ứng phân hủy quang oxi hóa RhB sự có mặt của xúc tác TZ và ánh sáng nhìn thấy (đèn halogen 150W – Osram) được thực hiện ở các điều kiện khác nhau như pH dung dịch tổng hợp, nồng độ RhB và nồng độ xúc tác. Kết quả thể hiện ở hình 4. Hình 4A thể hiện sự giảm mật độ quang tương ứng sự giảm nồng độ của RhB theo thời gian khi có mặt xúc tác tăng dần theo thứ tự $\text{ZnO} < \text{TZ9} < \text{TZ11} < \text{TZ14}$. Động học phản ứng cũng được nghiên cứu, kết quả hình 4B cho thấy sự tuyến tính tốt giữa $\ln(A_0/A_t)$ theo thời gian, với hệ số tương quan R^2 đều xấp xỉ bằng 1 ($R^2 > 0,995$), chứng tỏ phản ứng quang oxi hóa phân hủy RhB tuân theo động học phản ứng bậc 1. Hằng số tốc độ phản ứng đối với xúc tác ZnO, TZ9, TZ11 và TZ14 lần lượt là 0,006; 0,00764; 0,01223 và 0,01469 phút⁻¹. Như vậy, pH dung dịch tổng hợp ảnh hưởng đến tính chất quang xúc tác của vật liệu, pH tổng hợp tăng thì hoạt tính quang xúc tác tăng. Vật liệu TZ14 (pH dung dịch tổng hợp = 14) cho hiệu quả phân hủy RhB cao nhất, gấp 2,48 lần so với ZnO không pha tạp. Kết quả này khá phù hợp với kết quả SEM và XRD thu được ở trên với việc

liên quan đến sự đồng nhất về hình thái, độ tinh hóa và kích thước của vật liệu. Trong các thí nghiệm tiếp theo, vật liệu TZ14 được sử dụng để nghiên cứu.

Ảnh hưởng của nồng độ RhB được nghiên cứu với nồng độ RhB phản ứng lần lượt là 7, 15 và 30 ppm tương ứng. Kết quả hình 4C và 4D cho thấy nồng độ RhB ảnh hưởng lớn đến tốc độ phân hủy RhB theo thời gian. Hiệu suất phân hủy RhB đạt trên 98% sau 140 phút với nồng độ RhB ban đầu là 7ppm, trong khi đó hiệu suất phân hủy RhB đạt 95,8 và 89,3% sau 210 phút với nồng độ RhB ban đầu tương ứng là 15 và 30 ppm. Hằng số tốc độ phản ứng giảm dần khi tăng dần nồng độ RhB ban đầu. Hằng số tốc độ phản ứng là 0,029; 0,015 và 0,011 phút⁻¹ tương ứng với nồng độ RhB 7; 15 và 30 ppm. Sự giảm này là do nồng độ RhB tăng gây nên hiệu ứng chắn ánh sáng lên bề mặt xúc tác và làm giảm hiệu suất lượng tử. Khi tăng nồng độ RhB lên hai lần, từ 7pp lên 15ppm, hằng số tốc độ phản ứng giảm gần hai lần, nhưng khi tiếp tục tăng lên 30ppm (gấp 2 lần so với 15ppm) thì hằng số tốc độ phản ứng giảm xấp xỉ 1,36. Vậy nên, nồng độ RhB 15ppm được sử dụng cho thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3. Phân hủy RhB dưới sự có mặt của xúc tác TZ và chiếu xạ ánh sáng khả kiến ở các điều kiện khác nhau. A, B) pH dung dịch tổng hợp; C, D) nồng độ RhB và E, F) nồng độ xúc tác.

Khác với yếu tố pH và nồng độ RhB, hàm lượng xúc tác trong giới hạn khảo sát (0,3; 0,5 và 0,7 g/L) ảnh hưởng không nhiều đến tốc độ phản ứng phân hủy của RhB. Hằng số tốc độ là 0,0119; 0,0147 và 0,0133 phút⁻¹ tương ứng với nồng độ xúc tác sử dụng 0,3; 0,5 và 0,7 g/L. Kết quả này cho thấy sự dư thừa khi xúc tác có nồng độ là 0,7g/L. Sự dư thừa xúc tác cũng gây nên hiệu ứng chắn sáng, do đó làm giảm tốc độ phản ứng. Nồng độ xúc tác TZ14 phù hợp cho phản ứng được lựa chọn là 0,5g/L với hiệu suất đạt 95,82% sau 210 phút chiếu sáng.

4. Kết luận

Vật liệu hình que ZnO pha tạp 2% Ta đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt ở điều kiện pH khác nhau 9, 11 và 14. pH dung dịch tổng hợp đã cho thấy ảnh hưởng lớn đến hình thái và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Các vật liệu trở nên đồng nhất, sắc nét và có độ tinh thể hóa cao khi pH tăng từ 9-14. Vật liệu TZ14 có hình thái và hoạt tính quang xúc tác tốt nhất. Vận tốc phản ứng phân hủy quang RhB của vật liệu TZ14 cao hơn gần 2,5 lần so với ZnO không pha tạp. Hiệu suất phân hủy RhB 15ppm đạt 95,82% sau 210 phút chiếu sáng với nồng độ xúc tác TZ14 là 0,5g/L.

Tài liệu tham khảo

[1] Savunthari KV, Balaji D, Sudheer N, Bathwar M, Rangasamy M, Dhandabani GK, Puente Santiago AR, Shanmugam S, Kong KV, Vijayaraghavan R, (2023). Effective photocatalytic degradation of rhodamine-B over Zn-doped BaO₂ and SrO₂ composites under UV and sunlight irradiation. *RSC Sustain*, **1**, 1511-1521.

[2] Özgür Ü, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov MA, Doğan S, Avrutin V, Cho SJ, Morkoç H, (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys*, **98**, 1-103.

[3] Segets D, Gradl J, Taylor RK, Vassilev V, Peukert W, (2009). Analysis of optical

absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy. *ACS Nano*, **3**, 1703-1710.

[4] Kolodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T (2014) Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials (Basel)*, **7**, 2833-2881.

[5] Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C, (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res*, **44**, 2997-3027.

[6] Khalafi T, Buazar F, Ghanemi K, (2019). Phycosynthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Toward Organosulfur Pollutants. *Sci Rep*, **9**, 1-10.

[7] Qiu R, Zhang D, Mo Y, Song L, Brewer E, Huang X, Xiong Y, (2008). Photocatalytic activity of polymer-modified ZnO under visible light irradiation. *J Hazard Mater*, **156**, 80-85.

[8] Cambrussi ANCO, Morais AÍS, Neris ADM, Osajima JA, Filho EC da S, Ribeiro AB, (2019). Photodegradation study of TiO₂ and ZnO in suspension using miniaturized tests. *Rev Mater*, **24**, e-12482.

[9] Chen CS, Liu TG, Lin LW, Xie XD, Chen XH, Liu QC, Liang B, Yu WW, Qiu CY, (2013). Multi-walled carbon nanotube-supported metal-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic property. *J Nanoparticle Res*, **15**, 1295.

[10] Chen CS, Xie XLD, Liu TG, Lin LW, Kuang JC, Xie XLD, Lu LJ, Cao SY, (2012). Multi-walled carbon nanotubes supported Cu-doped ZnO nanoparticles and their optical property. *J Nanoparticle Res*, **14**, 817.

[11] Sapkota G, Gryczynski K, McDougald R, Neogi A, Philipose U, (2012). Low-temperature synthesis of Fe-Doped ZnO nanotubes. *J Electron Mater*, **41**, 2155-2161.

[12] Ko TY, Tsai MH, Lee CS, Sun KW, (2012). Electron transport mechanisms in individual cobalt-doped ZnO nanorods. *J Nanoparticle Res*, **14**, 1253.

[13] Kong JZ, Li AD, Zhai HF, Gong YP, Li H, Wu D, (2009). Preparation, characterization

of the Ta-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity under visible-light illumination. *J Solid State Chem*, **182**, 2061-2067.

[14] Kong JZ, Li AD, Li XY, Zhai HF, Zhang WQ, Gong YP, Li H, Wu D, (2010). Photodegradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. *J Solid State Chem*, **183**, 1359-1364.

[15] Herrera V, Díaz-Becerril T, Reyes-Cervantes E, García-Salgado G, Galeazzi R, Morales C, Rosendo E, Coyopol A, Romano R, Nieto-Caballero FG, (2018). Highly visible photoluminescence from Ta-doped structures of ZnO films grown by HFCVD. *Crystals* **8**, 1-18.

[16] Althaf R, Ashok AM, (2020). Realization of high thermoelectric power factor in Ta-doped ZnO by grain boundary engineering. *J Appl Phys*, **128**, 0-13.

[17] Wu Y, Li C, Li M, Li H, Xu S, Wu X, Yang B, (2016). Microstructural and optical properties of Ta-doped ZnO films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Ceram Int*, **42**, 10847-10853.

[18] Mageswari S, Palanivel B, (2019). Influence of Al, Ta Doped ZnO Seed Layer on the Structure, Morphology and Optical Properties of ZnO Nanorods. *Curr Smart Mater*, **4**, 45-58.

[19] Guo BL, Han P, Guo LC, Cao YQ, Li AD, Kong JZ, Zhai HF, Wu D, (2015). The Antibacterial Activity of Ta-doped ZnO Nanoparticles. *Nanoscale Res Lett*, **10**, 336.

[20] Arias-Serrano BI, Xie W, Aguirre MH, Tobaldi DM, Sarabando AR, Rasekh S, Mikhalev SM, Frade JR, Weidenkaff A, Kovalevsky A V, (2019). Exploring tantalum

as a potential dopant to promote the thermoelectric performance of zinc oxide. *Materials (Basel)*, **12**, 1-11.

[21] Pat S, Mohammadigharehbagh R, Akkurt N, Korkmaz Ş, (2021). Studies on the surface and optical properties of Ta-doped ZnO thin films deposited by thermionic vacuum arc. *Opt Quantum Electron*, **53**, 661.

[22] Kannadasan N, Shanmugam N, Cholan S, Sathishkumar K, Viruthagiri G, Poonguzhali R, (2014). The effect of Ce⁴⁺ incorporation on structural, morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles. *Mater Charact*, **97**, 37-46.

[23] Montero-Muñoz M, Ramos-Ibarra JE, Rodríguez-Páez JE, Teodoro MD, Marques GE, Sanabria AR, Cajas PC, Páez CA, Heinrichs B, Coaquira JAH, (2018). Role of defects on the enhancement of the photocatalytic response of ZnO nanostructures. *Appl Surf Sci*, **448**, 646-654.

[24] Ghasemipour P, Fattahi M, Rasekh B, Yazdian F, (2020). Developing the Ternary ZnO Doped MoS₂ Nanostructures Grafted on CNT and Reduced Graphene Oxide (RGO) for Photocatalytic Degradation of Aniline. *Sci Rep*, 1-16.

[25] Xiao S, Zhang D, Pan D, Zhu W, Liu P, Cai Y, Li G, Li H, (2019). A chloroplast structured photocatalyst enabled by microwave synthesis. *Nat Commun*, **10**, 1-10.

[26] Park SJ, Das GS, Schütt F, Adelung R, Mishra YK, Tripathi KM, Kim T, (2019). Visible-light photocatalysis by carbon- nano-onion-functionalized ZnO tetrapods : degradation of 2 , 4-dinitrophenol and a plant-model-based ecological assessment. *NPG Asia Mater*, **11**,8.