



## A Review on Carbon Nanomaterial-Based Cerium Oxide Nanocomposites for Photocatalytic Applications

S. Zinatloo-Ajabshir<sup>1\*</sup>, S. Soleimanian<sup>2</sup>, H. Mahmoudi-Moghaddam<sup>3</sup>

1- Associate Professor of Nanoscience and Nanotechnology, University of Bonab

2- PhD. Student in Analytical Chemistry, Azarbaijan Shahid Madani University

3- Assistant Professor of Pharmaceutical Nanotechnology, Kerman University of Medical Sciences

Email: s.zinatloo@ubonab.ac.ir

### Abstract

Among metal oxides, cerium oxide ( $CeO_2$ ) is one of the most promising catalytic materials for chemical transformations, mainly for environmental applications and energy conversion systems. However, cerium oxide nanoparticles tend to aggregate and agglomerate, and their convenient use in solutions can be somewhat limited. Also, due to their wide energy gap, the utilization of free solar energy more efficiently in the photocatalytic degradation of pollutants is limited. Therefore, in order to improve the properties of cerium oxide such as conductivity for photocatalytic, electrochemical, etc. applications, an effective solution has been presented to integrate it with carbon nanostructures. In this review article, the properties and some recent studies on cerium oxide nanohybrids based on common carbon materials such as graphene, carbon nanotubes, and graphitic carbon nitride are discussed. Studies have demonstrated that the incorporation of cerium oxide with carbon nanostructures, owing to the synergy of the two phases, can significantly improve the photocatalytic properties and performance. The incorporation of carbon nanomaterials with cerium oxide nanoparticles through electrostatic attraction can cause the favorable dispersion and distribution of  $CeO_2$  on the surface of carbon nanomaterials, and as a result, it can play a positive role in enhancing the photocatalytic performance by effectively reducing the recombination rate and improving the charge separation.

Received: 12 December 2024

Accepted: 9 February 2025

Page Number: 99-111

### Keywords:

Nanohybrid,  
Cerium Oxide,  
Carbon Nanostructures,  
Graphene,  
Carbon Nanotubes,  
Graphite Carbon Nitride

### Please Cite this Article Using:

Zinatloo-Ajabshir, S., Soleimanian, S., & Mahmoudi-Moghaddam, H. (2026). A Review on Carbon Nanomaterial-Based Cerium Oxide Nanocomposites for Photocatalytic Applications. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(142), 99-111, [In Persian].



## مروری بر نانوکامپوزیت‌های سریم اکسید بر پایه نانومواد کربنی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی

سحر زینت‌لو عجبشیر<sup>۱\*</sup>، سمیه سلیمانیان<sup>۲</sup>، هادی محمودی مقدم<sup>۳</sup>

۱- دانشیار علوم و فناوری نانو، دانشگاه بناب

۲- دانشجوی دکتری رشته شیمی تجزیه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

۳- استادیار نانوفناوری دارویی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

پیام نگار: s.zinatloo@ubonab.ac.ir

### چکیده

در میان اکسیدهای فلزی، اکسید سریم ( $CeO_2$ ) یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد کاتالیزوری برای تبدیل‌های شیمیایی و عمدتاً برای کاربردهای زیست‌محیطی و سامانه‌های تبدیل انرژی است. اما نانوذرات اکسید سریم تمایل به تجمع و کلوخه‌شدن دارد و استفاده راحت از آن در محلول‌ها تا اندازه‌ای می‌تواند محدود شود. هم‌چنین، به دلیل شکاف انرژی پهن آن، میزان بهره‌مندی از انرژی رایگان خورشید به‌طور کارآمدتر در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها، محدود می‌شود. لذا، برای بهبود خواص اکسید سریم، مانند: رسانایی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی، الکتروشیمیایی و غیره، راه‌کار مؤثر ادغام آن با نانوساختارهای کربنی پیشنهاد شده است. در این مقاله مروری، به بررسی ویژگی‌ها و برخی مطالعات اخیراً انجام‌شده بر روی نانوهیبریدهای اکسید سریم بر پایه نانومواد کربنی متداول، هم‌چون: گرافن، نانولوله‌های کربنی، نیتريد کربن گرافیتی پرداخته می‌شود. مطالعات نشان داد که ادغام اکسید سریم با نانوساختارهای کربنی، با توجه به هم‌افزایی دو فاز می‌تواند به‌طور قابل توجهی به بهبود خواص و عملکرد فوتوکاتالیستی منجر شود. ادغام نانومواد کربنی با نانوذرات اکسید سریم از راه جاذبه الکترواستاتیک، می‌تواند باعث پخش و توزیع مطلوب  $CeO_2$  بر روی سطح نانومواد کربنی شود و در نتیجه، می‌تواند با کاهش مؤثر نرخ نوترکیبی و بهبود مناسب جدایی بار، در تقویت عملکرد فوتوکاتالیستی نقش مثبتی را ایفا کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۲۱

شماره صفحات: ۹۹ تا ۱۱۱

### کلیدواژه‌ها:

نانوهیبرید،

اکسید سریم،

نانوساختارهای کربنی،

گرافن،

نانولوله‌های کربنی،

نیتريد کربن گرافیتی

\* بناب، دانشگاه بناب، گروه مهندسی شیمی

### استناد به مقاله:

زینت‌لو عجبشیر، سحر، سلیمانیان، سمیه، و محمودی مقدم، هادی. (۱۴۰۴). مروری بر نانوکامپوزیت‌های سریم اکسید بر پایه نانومواد کربنی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۲)، ۹۹-۱۱۱.

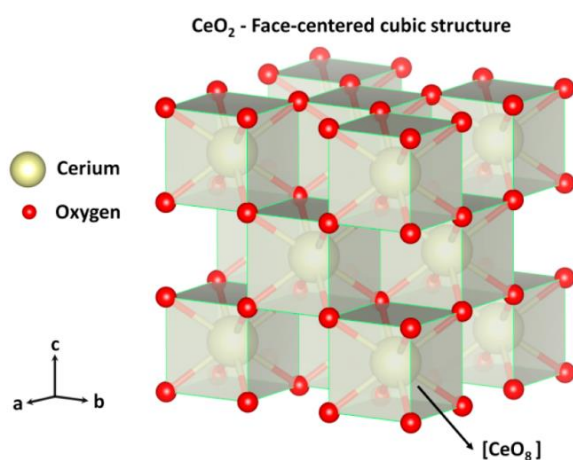
## ۱. مقدمه

علم نانو، به عبارتی نانوفناوری در دو دهه اخیر، به دلیل این‌که ذرات درمقیاس نانو خواص منحصر به فرد و سودمندی را مانند مساحت سطح بالا، خواص نوری و الکترونیکی بهتری از خود نشان می‌دهند [۴-۱۱]، پیشرفت‌های شگرفی داشته‌است [۵-۸]. در این میان، نانوذرات فلزی به دلیل خواص منحصر به فرد شیمیایی، فیزیکی و اپتوالکترونیکی خود، به عنوان کاتالیزور برای طیف گسترده‌ای از کاربردها، توجه بسیاری از محققان را در سراسر جهان به خود جلب کرده‌است [۹-۱۱]. نانوذرات به دلیل سطح انرژی بالایی که دارد، اغلب تمایل دارد که در طول فرایند کاتالیزوری تجمع کند و در نتیجه، بازدهی آن در طول زمان کاهش می‌یابد [۱۲-۱۴]. با پیشرفت شیمی مدرن، نیاز به طراحی و ساخت نانوکاتالیست‌هایی با ساختار ساده، پایدار، دارای انتخاب‌پذیری مناسب، قابلیت بازیافت خوب و کارایی بالا، ضروری است. با تغییر دادن فعل و انفعالات فلز به کار گرفته شده و تنظیم حالت‌های الکترونیکی آن ممکن است کارایی کاتالیزوری نانوذرات فلزی بیشتر شود. بنابراین، برای افزایش کارایی و پایداری کاتالیزوری، نانوذرات فلزی با سایر مواد فعال ادغام می‌شود و بدین گونه از تجمع آن جلوگیری می‌شود [۱۵-۱۷]. این امر سبب می‌شود که نانوذرات فلزی در مواد محصور شده جاسازی شود و از قرار گرفتن سطح آزاد نانوذرات فلزی در شرایط محیطی، قلیایی و اسیدی - که ممکن است کارایی و پایداری آن را کاهش دهد - جلوگیری شود. طیف وسیعی از اکسیدهای فلزی ادغام شده با مواد کربنی مختلف، خواص و کارایی بهتری از خود نشان داده‌اند. لذا با ادغام مقدار مناسبی از نانومواد کربنی، می‌توان خواص آن را مطابق با کاربرد مورد نظر تغییر داد. برخی از اکسیدهای فلزی، مانند  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{IrO}_2$ ،  $\text{MnO}_2$ ،  $\text{RuO}_2$ ، تفاوتی دارد [۱۸]. به بیان دیگر، در سال‌های اخیر، اکسیدهای دارای نقص مانند  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{WO}_3$  با خواص فیزیکی و شیمیایی جذاب، نظر محققان را به خوبی جلب کرده‌اند. در واقع، نقص در ساختار بلوری ناشی از جابه‌جایی اتم‌ها از موقعیت‌های شبکه است که منجر به از بین رفتن تقارن در شبکه کاملاً متناوب می‌شود. درمقایسه با سایر اکسیدها، نقص در ساختار سریا به دلیل ظرفیت‌های بالقوه اکسید سرب ( $\text{CeO}_2$ )، از قبیل: فراوانی، رویکردهای تولید ساده و داشتن سریع‌ترین شیمی ردوکس الکتروشیمیایی یون‌های  $\text{Ce}^{3+}$  و

$\text{Ce}^{4+}$ ، به طور ویژه‌ای منحصر به فرد و مهم است و به این دلیل در سال‌های اخیر مرکز توجه محققان و پژوهشگران در سراسر جهان قرار گرفته‌است.

## ۲. ساختار اکسید سرب

اکسید سرب دارای ساختار فلوریتی مکعبی با گروه فضایی  $Fm3m$  (شکل (۱)) [۲۰، ۱۹] است و به شکل شبکه مکعبی وجوه‌پر (FCC) طراحی شده‌است، که می‌تواند ساختار بلوری را تا محدوده دمایی نزدیک به نقطه ذوب حفظ کند [۲۱].

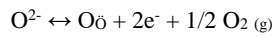


شکل ۱. ساختار شیمیایی سلول واحد  $\text{CeO}_2$  [۱۹].

Figure 1. Chemical structure of the unit cell of  $\text{CeO}_2$  [13].

درمقایسه با سایر اکسیدهای لاتانیدی، مانند  $\text{La}_2\text{O}_3$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  با قیمت پایین در پوسته زمین به وفور یافت می‌شود و دارای ساختار الکترونیکی منحصر به فردی  $4f^1 5d^1 6s^2$  [Xe] است که به سبب آن خواص فیزیکی و شیمیایی عالی از خود نشان می‌دهد. ساختار شبکه‌ای آن به گونه‌ای است که هر  $\text{Ce}^{4+}$  با هشت یون اکسیژن در نزدیکی خود کوردینه می‌شود و همچنین، هر  $\text{O}^{2-}$  در فضای چهاروجهی با چهار تا از نزدیک‌ترین  $\text{Ce}^{4+}$  کوردینه شده‌است [۲۲، ۲۳]. در دمای اتاق، رنگ  $\text{CeO}_2$  با استوکیومتری خالص به دلیل انتقال بار  $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$  زرد کم‌رنگ به نظر می‌رسد، در حالی که در حالت غیراستوکیومتری  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x < 0.5$ ) به رنگ آبی یا حتی سیاه دیده می‌شود [۲۴، ۶]. در حالت غیر استوکیومتری  $\text{CeO}_{2-x}$ ، هر اتم سرب می‌تواند چهار الکترون را برای پرکردن اوربیتال p اتم اکسیژن فراهم کند،

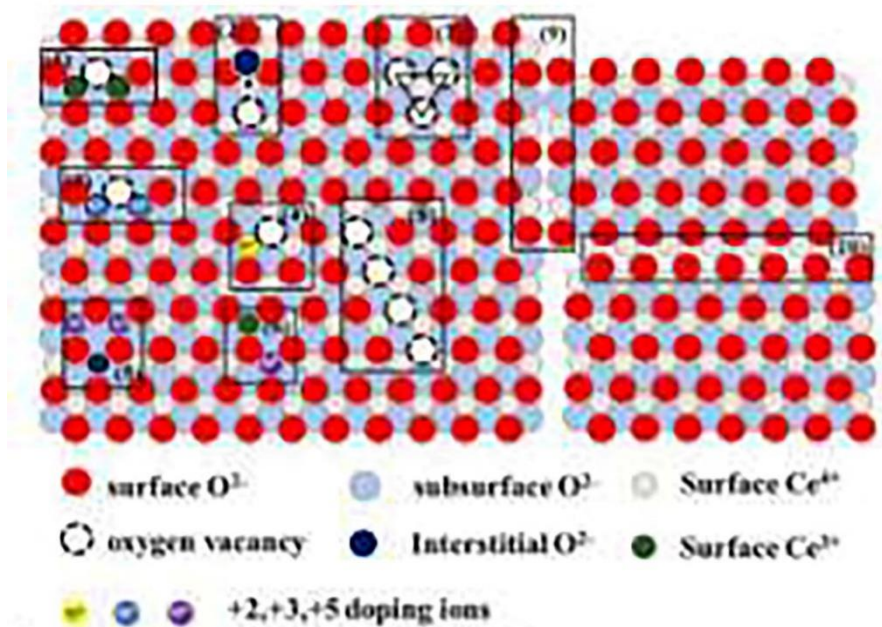
الکترون‌های اتم اکسیژن به دو اتم سریم مجاور منتقل می‌شود که این امر سبب می‌شود که یون‌های  $Ce^{4+}$  به  $Ce^{3+}$  کاهش یابد. به عبارت دیگر، یون سریم موجود در  $CeO_2$  می‌تواند تشکیل یا حذف تهی‌جایی اکسیژن را با تبدیل برگشت‌پذیر بین  $Ce^{4+}$  و  $Ce^{3+}$  امکان‌پذیر سازد [۲۵، ۲۶]. فرایند فعل و انفعالات مربوطه چنین است:



که  $O^{2-}$ ،  $O_{\delta}$  و  $e^{-}$  به ترتیب یون اکسیژن در محل شبکه، تهی‌جایی اکسیژن با بار مضاعف و الکترون‌ها در نوار رسانایی از حالت‌های انرژی  $Ce 4f$  تشکیل شده‌اند [۲۷] که به‌عنوان مراکز فعال‌سازی اکسیژن، مکان‌های خالی اکسیژن واکنش‌دهنده و اجزای کلیدی ذخیره‌سازی اکسیژن در واکنش‌های اکسایشی هستند.

صرف نظر از تمامی برتری‌هایی که برای اکسید سریم ذکر شد، این

ترکیب به‌دلیل رسانایی کم، ظرفیت ویژه پایین، عملکرد طولانی‌مدت ضعیف و خواص سرعتی ضعیف که از رسانایی کم آن حاصل می‌شود، برای کاربردهای الکتروشیمیایی، کاتالیزوری و غیره نامزد خوبی به‌شمار نمی‌رود. از این‌رو، برای بهبود رسانایی، تحقیقات زیادی در مورد ترکیب اکسید سریم با مواد بسیار رسانا، مانند گرافن، نانوالیاف کربنی و نانولوله‌های کربنی انجام شده است [۳۱]. بررسی‌ها نشان داده‌است که اکسید سریم ( $CeO_2$ ) به‌عنوان یکی از کاربردی‌ترین نانوساختارها در بین مواد مبتنی بر اکسیدهای فلزی، مواد معدنی و پلیمرها، به‌دلیل ماهیت ذاتی، عملکرد الکتروشیمیایی، خواص کاتالیزوری وابسته به سطح و ویژگی‌های سازگار با محیط زیست، عملکرد مناسبی در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی از خود نشان می‌دهد [۳۲].



شکل ۲. طرحواره عیوب بلور  $CeO_2$ . (۱) تهی‌جای اکسیژن، (۲) نقص اکسیژن بینابینی، (۳) تهی‌جای اکسیژن ناشی از آلیش یون سه‌ظرفیتی، (۴) تهی‌جای اکسیژن ناشی از آلیش دو ظرفیتی، (۵) نقص اکسیژن بینابینی ناشی از آلیش یون پنج ظرفیتی، (۶) نقص سریم ناشی از آلیش یون پنج ظرفیتی، (۷) خوشه نقص مثلثی، (۸) خوشه نقص خطی، (۹) نابه‌جایی، (۱۰) مرز دانه [۲۸-۳۰].

Figure 2. Schematic picture of  $CeO_2$  crystal defects. (1) Oxygen vacancy; (2) Interstitial oxygen defect; (3) Oxygen vacancy derived from doping of trivalent ion; (4) Oxygen vacancy derived from doping of bivalent ion; (5) Interstitial oxygen defect derived from doping of pentavalent ion; (6) Cerium defect derived from doping of pentavalent ion; (7) Triangular defect cluster; (8) Linear defect cluster; (9) Dislocation; (10) Grain boundary. Data from ref [28-30].

ادغام این مواد نامشابه همراه با پراکندگی یکنواخت و سطح مشترک مناسب که باعث ایجاد نانوکامپوزیت‌های چندمنظوره شود، هنوز یک چالش بزرگ است. براساس ساختارهای کربنی مختلف، مواد هیبریدی کربن- نیمه‌هادی را می‌توان به پنج دسته تقسیم کرد که شامل نانوهیبریدهای نیمه‌هادی مشتق‌شده با کربن آریخت، نانولوله کربنی، گرافن، فولرن، کربونیتريد و نقاط کربنی است [۳۸]. تعدادی از مقالات مروری صرفاً در مورد سنتز، خواص و کاربردهای کربن یا مواد نیمه‌هادی منتشر شده است [۳۹،۴۰]. در این بین، چندین بررسی نیز وجود دارد که بر روی نانوهیبریدهای نیمه‌هادی مشتق‌شده با کربن تمرکز دارد. در این مقاله مروری به بررسی ویژگی‌های نانوهیبریدهای اکسید سریم بر پایه مواد کربنی پرداخته می‌شود.

### ۳-۱ گرافن

گرافن، به‌عنوان یک ماده دوبعدی جدید از اتم‌های کربن است که با پیوندزنی (هیبریداسیون)  $sp^2$  به هم متصل می‌شوند و یک لایه اتمی تشکیل می‌دهند. لایه‌های گرافن با رسانایی الکترونی عالی، می‌توانند حمل‌ونقل سریع الکترون‌ها را از راه ساختار مزدوج‌شدگی  $\pi$  گسترده‌شان فراهم کنند، در نتیجه، نانوکامپوزیت‌های سنتز شده از جداسازی حامل‌های تولیدشده با نور بر روی مواد نیمه‌رسانا سود می‌برند. با این حال، تولید در مقیاس بزرگ نانوصفحات گرافن هم‌چنان یک چالش بزرگ است. روش‌های سنتز گرافن را می‌توان به رویکردهای «پایین به بالا» و «از بالا به پایین» تقسیم کرد [۳۸،۴۱،۴۲].

نانومواد مبتنی بر گرافن با خواص قابل توجه، مانند: زیست‌سازگاری خوب، استحکام مکانیکی قوی و رسانایی الکتریکی فوق‌العاده، محبوب پژوهشگران زیادی برای ایجاد نانوکامپوزیت‌های نیمه‌هادی/گرافن در کاربردهای گونه‌گون است. افزایش مساحت سطح و درصد تخلخل، بهبود ظرفیت جذب، کاهش سد انرژی جذب و هم‌چنین، جلوگیری از تجمع لایه‌های گرافن از برتری‌های اصلی نانوکامپوزیت‌های عامل‌دار شده با گرافن و مشتقات آن است. امروزه، ساختارهای متعددی مبتنی بر شبکه‌های گرافن-سریم وجود دارد که به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی، هزینه کم، رسانایی الکتریکی بالا، نسبت سطح به حجم زیاد و رفتار الکتروشیمیایی در طیف

تاکنون اکسیدهای متنوعی، مانند:  $ZnO$ ،  $WO_3$ ،  $BiVO_4$ ،  $In_2O_3$  و  $TiO_2$  به‌عنوان فوتوکاتالیست بررسی شده‌است. در بین این ترکیبات اکسیدی فوتوکاتالیستی،  $CeO_2$  به دلایل فراوانی خوب، پایداری عالی، طول عمر طولانی، شرایط تولید ساده و سمی نبودن، مورد توجه ویژه پژوهشگران است [۳۳]. هرچند که نانوذرات  $CeO_2$  کارایی فوتوکاتالیستی مناسب‌تری در تخریب و حذف آلاینده‌های سمی از خود نشان می‌دهد، اما این نانوذرات تمایل به تجمع و کلوخه شدن دارد و استفاده راحت از آن در محلول‌ها تا اندازه‌ای می‌تواند محدود شود [۳۳]. هم‌چنین، به دلیل شکاف انرژی پهن آن، میزان بهره‌مندی از انرژی رایگان خورشید به‌طور کارآمدتر در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها، محدود می‌شود [۳۴،۳۵]. لذا، ادغام  $CeO_2$  با نانومواد کربنی می‌تواند به‌طور قابل توجهی بر این محدودیت‌ها غلبه کند. تحقیقات، نشان داده‌است که ادغام نانومواد کربنی با نانوذرات اکسید سریم از راه جاذبه الکترواستاتیک، باعث پخش و توزیع مطلوب  $CeO_2$  بر روی سطح نانومواد کربنی می‌شود و در نتیجه، می‌تواند با کاهش مؤثر نرخ نوترکیبی و بهبود مناسب جدایی بار، در تقویت عملکرد فوتوکاتالیستی نقش مثبتی داشته باشد [۳۶]. در این مقاله مروری، به بررسی خواص و برخی مطالعات اخیراً انجام شده بر روی نانوکامپوزیت‌های اکسید سریم بر پایه مواد کربنی متداول، هم‌چون گرافن، نانولوله‌های کربنی، نیتريد کربن گرافیتی پرداخته می‌شود.

### ۳. نانوساختارهای کربنی

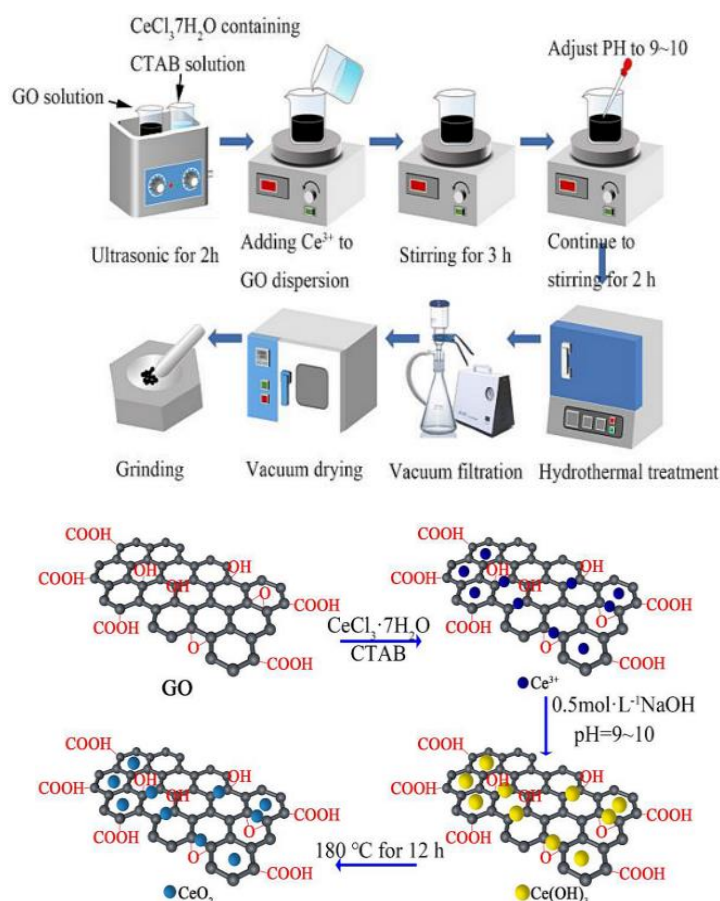
به‌عنوان یکی از فراوان‌ترین عناصر در زمین، مواد کربنی نقش عمده‌ای در الکترودها، الکتروکاتالیز، سوخت‌های زیستی، تصفیه آب و جداسازی/ذخیره گاز دارد [۳۷]. با توجه به هدایت الکتریکی عالی، تخلخل قابل کنترل، پایداری شیمیایی، هزینه کم و سازگاری زیست‌محیطی مواد کربنی، انتظار می‌رود که نانوهیبریدهای کربن/نیمه‌رسانا بر مشکلات عمده مواد کاربردی در حوزه‌های فوتوکاتالیستی و فتولتائیک، مانند قیمت بالا، مساحت سطح کم، محدوده پاسخ به نور باریک، نوترکیب شدن سریع الکترون-حفره تولید شده با نور و ناپایداری در شرایط شیمیایی غلبه کند. کاربرد موفقیت‌آمیز مواد هیبریدی کربن-نیمه‌هادی به ریخت‌شناسی، ساختار، ترکیب، اندازه ذرات و سایر مشخصه‌های آن بستگی دارد.

تخلخل و فعالیت‌های کاتالیزوری به‌طور قابل‌توجهی از راه اثر هم‌افزایی بین نانوساختار اکسید سریم و گرافن اکسید بهبود یافته‌است.

طبق مطالعات زو و همکاران، نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن پوشش داده‌شده با نانوذرات اکسید سریم، با روش هیدروترمال اصلاح شده سنتز شد. آنان نشان دادند که پس از بارگذاری اکسید سریم بر روی سطح اکسید گرافن، طی محاسبات انجام گرفته زاویه تماس بین قطره آلومینیوم و بستر نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن پوشش داده‌شده با نانوذرات اکسید سریم از ۱۶۶ درجه به ۷۰ درجه کاهش یافت، زیرا پوشش اکسید سریم انرژی سطح آزاد اکسید گرافن را افزایش می‌دهد. این کار یک روش عملی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن پوشش داده‌شده با اکسیدهای خاکی کمیاب ارائه می‌کند و کاربردهای بالقوه‌ای را در زمینه کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی تقویت شده با گرافن نشان می‌دهد [۴۴].

نسبتاً وسیع، در زمینه‌های مختلفی مانند حسگرها، فوتوکاتالیست‌ها و هم‌چنین ابرخازن‌ها استفاده شده‌است [۴۳].

گرافن اکسید یک گرافن مشتق شده شیمیایی است که از گرافیت به وسیله لایه‌برداری اکسیداتیو تولید می‌شود که ساختار لایه‌ای مشابه گرافن را نشان می‌دهد و وجود تعداد زیادی از گروه‌های عاملی اکسیژن مانند گروه‌های اپوکسید، هیدروکسیل و کربوکسیلیک ویژگی آب‌دوستی قابل‌توجهی به ساختار آن می‌دهد. باتوجه به این‌که گروه‌های اکسیژن سطح گرافن اکسید به‌عنوان عایق عمل می‌کنند و تک‌لایه‌های گرافن را آگلومره می‌کنند، ادغام با نانومواد اکسید سریم می‌تواند خواص آن را بهبود بخشد. روش هیدروترمال تا حد زیادی عملی‌ترین و پرکاربردترین روش برای سنتز ساختارهای گرافن/اکسید سریم است، زیرا آراستن و کاهش شبکه‌های گرافن اکسید در یک مرحله و تولید جرم کامپوزیت در مرحله دیگر انجام می‌شود. تحقیقات نشان داده‌است که خواص مختلف کامپوزیت گرافن/اکسید سریم مانند هدایت الکتریکی،

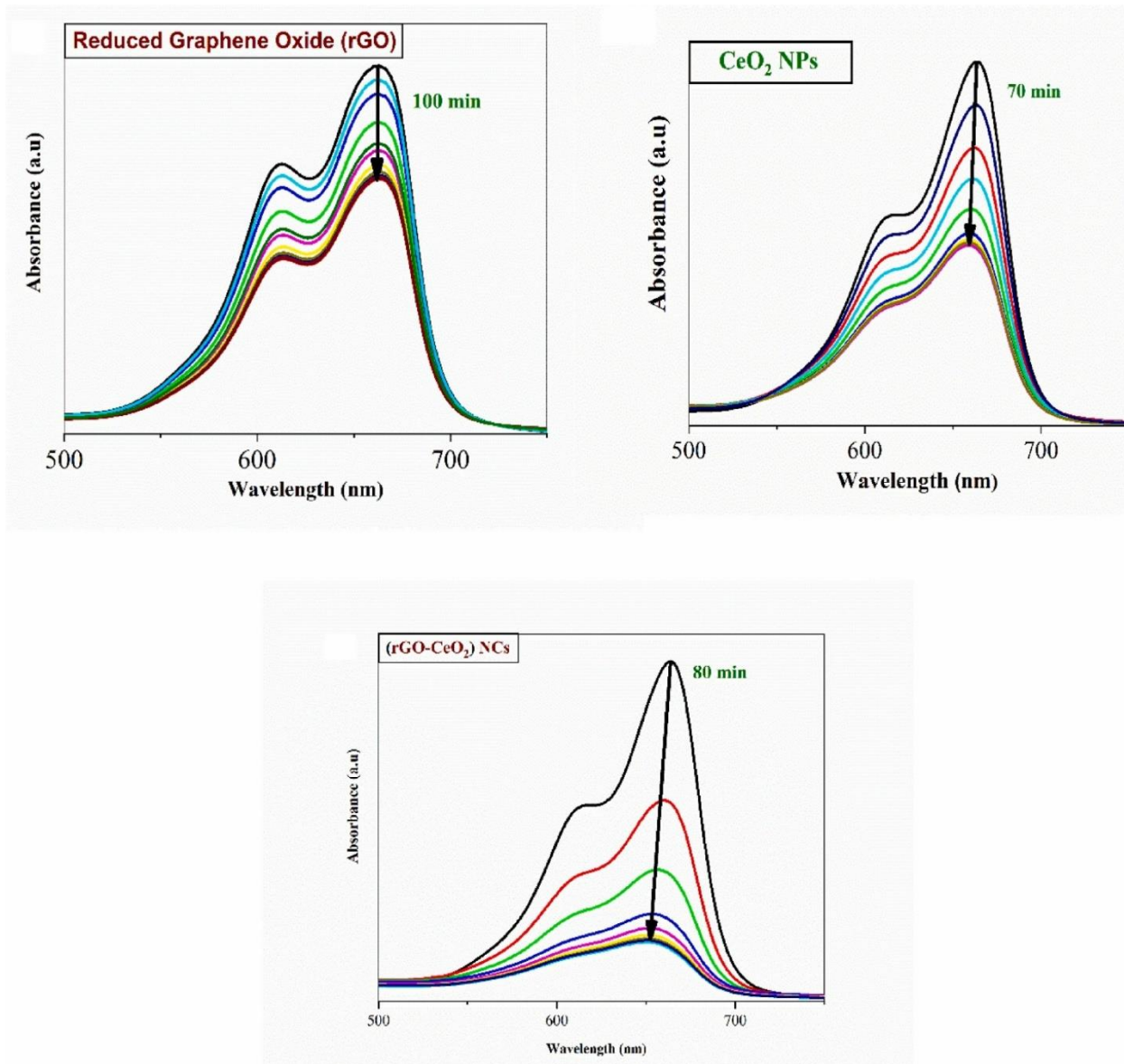


شکل ۳. نمودار طرحواره سنتز کامپوزیت‌های  $CeO_2@GO$  و نمودار طرحواره سنتز نانوذرات  $CeO_2$  بر روی سطح GO [۴۴].

Figure 3. Schematic diagram of synthesis of  $CeO_2@GO$  composites and schematic diagram for the synthesis of  $CeO_2$  on the GO surface [44].

بالایی برای اتصال تعداد زیادی از مولکول‌های آلاینده متیلن آبی بر سطح فراهم می‌شود که می‌تواند اثر مثبتی در افزایش کارایی فوتوکاتالیستی داشته باشد [۳۶]. هم‌چنین، شکاف انرژی کوتاه‌تر نانوکامپوزیت rGO-CeO<sub>2</sub> می‌تواند باعث افزایش تولید جفت الکترون-حفره شود که در تسریع فرایند فوتوکاتالیزوری نقش مثبتی دارد. این شکاف انرژی کوتاه‌تر نانوکامپوزیت (۳/۱۵ اکترون ولت) می‌تواند به برهم‌کنش الکتروستاتیک بین rGO و CeO<sub>2</sub> نسبت داده شود [۴۵].

رحمان و همکاران، نانوکامپوزیت‌های CeO<sub>2</sub>-گرافن اکسید کاهش یافته را تهیه و برای تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده متیلن‌بلو استفاده کردند [۳۶]. آنان مشاهده کردند که نانوکامپوزیت rGO-CeO<sub>2</sub> در مقایسه با CeO<sub>2</sub> و rGO تنها، به‌طور سریع‌تر و کارآمدتری عمل کرد و حدود ۹۴/۴۲ درصد از آلاینده متیلن آبی را در مدت ۸۰ دقیقه تخریب کرد (شکل ۴). آنان عملکرد عالی نانوکامپوزیت rGO-CeO<sub>2</sub> را به اندازه بلور ریزتر و هم‌چنین شکاف انرژی کوتاه‌تر آن نسبت دادند. به دلیل اندازه بلور ریزتر، سطح ویژه



شکل ۴. تغییر طیفی UV-Vis در طول تخریب نوری MB به وسیله rGO، CeO<sub>2</sub>، و نانوکامپوزیت rGO-CeO<sub>2</sub> [۳۶].  
 Figure 4. UV-Vis spectral change during MB dye photodegradation by rGO, CeO<sub>2</sub>, and rGO-CeO<sub>2</sub> nanocomposite [36].

در جدول (۱) راندمان تخریب چندین نانوکامپوزیت سریم اکسید بر پایه نانومواد کربنی، باهم مقایسه شده است.

جدول ۱. مقایسه راندمان تخریب چندین نانوکامپوزیت سریم اکسید بر پایه نانومواد کربنی [۳۶].

Table 1. Comparison of the degradation efficiency of several cerium oxide nanocomposites based on carbon nanomaterials [36].

Photocatalyst	Degradation Efficiency	Degradation Time	Light Source	Reference
CeO <sub>2</sub> - Activated carbon	94 %	1 h	Solar light	[46]
CeO <sub>2</sub> /rGO	84.10 %	120 min	UV light	[47]
CeO <sub>2</sub> /GO	90 %	90 min	UV-A	[48]
rGO-CeO <sub>2</sub>	72 %	50 min	Direct sunlight	[49]
CeO <sub>2</sub> @rGO	92 %	5 h	Sunlight	[50]

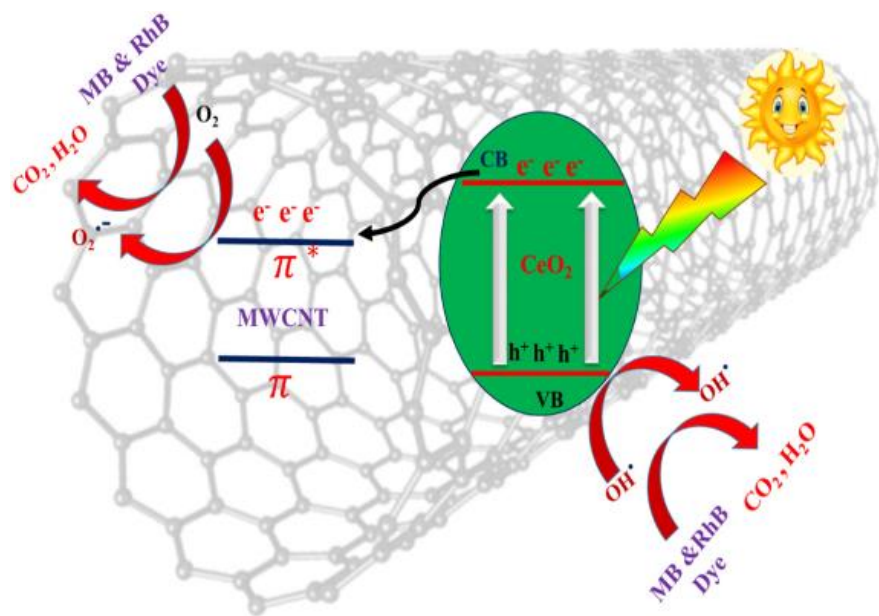
هدایت الکتریکی استثنایی و سطح ویژه بالا نسبت داد. دو نوع نانولوله‌ی کربنی وجود دارد: نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و نانولوله‌های کربنی چندجداره. هر دوی آن‌ها ساختارهای متفاوتی دارند که به ساختار نوار فلزی و چگالی حالت آن‌ها بستگی دارد. نانولوله‌های کربنی چندجداره به‌طور فزاینده‌ای در ادغام نیمه‌هادی‌ها با سایر مواد کربنی استفاده می‌شود و ادغام آن در نیمه‌هادی برای یک فرایند فوتوکاتالیستی مؤثر سودمند است. نانولوله‌های کربنی چندجداره، ساختاری استوانه‌ای با سطح بالا و خواص الکتریکی، حرارتی، مکانیکی و رسانایی عالی دارد [۵۱]. تمایل به دام‌اندازی الکترون نانولوله‌های کربنی چندجداره، باعث جذب حامل‌های بار ساطع شده نیمه‌هادی‌ها می‌شود و از نوترکیبی جفت الکترون-حفره جلوگیری می‌کند و در نتیجه، کارایی فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، اثرات هم‌افزایی بین نانولوله‌های کربنی چندجداره و نیمه‌هادی برای بهبود اثرات فوتوکاتالیستی رخ می‌دهد [۵۲].

آبیمانان و همکارانش با استفاده از روش هیدروترومال یک مرحله‌ای و تری‌اتیل‌آمین به‌عنوان سورفکتانت، نانوساختارهای اکسید سریم/نانولوله‌های کربنی چندجداره را سنتز کردند. آنان عملکرد تخریب فوتوکاتالیستی رنگ را برای نانوکامپوزیت خالص اکسید سریم و اکسید سریم/نانولوله‌های کربنی چندجداره، با استفاده از دو آلایندۀ مدل در یک محلول آبی (رنگ‌های رودامین ب و متیلن‌بلو) ارزیابی کردند. مطالعات آنان نشان داد که خواص فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده اکسید سریم/نانولوله‌های کربنی چندجداره، کارایی تخریب فوتوکاتالیستی آلایندۀ را افزایش داده است [۵۳].

آلایند با هترواتم به اکسیدهای فلزی به‌طور مطلوب خواص نوری الکترونیکی را تعدیل می‌کند و شرایط امیدوارکننده‌ای را برای تبدیل کارآمدتر نور به انرژی فراهم می‌کند. طبق مطالعاتی که داو و همکارانش انجام دادند [۴۴]، ابتدا نانوذرات سریا آلاییده شده با نیتروژن تهیه شد و سپس، با گرافن آلاییده شده با نیتروژن، ادغام شد تا یک هتروکاتالیست فعال و پایدار ایجاد کنند. ویژگی‌های اپتوالکترونیکی مواد آلاییده شده با نیتروژن (به‌عنوان مثال، پلاسمون) به‌طور قابل توجهی نسبت به ناحیه نور مرئی بهبود یافته است، به‌ویژه برای نانوکامپوزیت با مقادیر بهینه یعنی، ۳.۹٪ سریای آلاییده شده با نیتروژن دارای نقص‌های فعال کاتالیزوری متعددی است (حالت‌های N، تهی‌جای اکسیژن و گونه‌های Ce<sup>3+</sup>)، که منجر به شکاف انرژی باریک و بهبود خواص پلاسمونی سریای میزبان می‌شود. در حالی که گرافن آلاییده شده با نیتروژن ترجیحاً به‌عنوان یک جاذب الکترون برای جمع‌آوری الکترون‌های تولید شده با پلاسمون - که از ۳.۹٪ سریای آلاییده شده با نیتروژن مهاجرت می‌کنند تا واکنش‌های فوتوکاتالیستی را تحت تابش نور مرئی انجام دهد - عمل می‌کند. در نتیجه، هتروفوتوکاتالیست تهیه شده، سرعت واکنش تکامل هیدروژن قابل توجهی را تحت تابش نور مرئی ارائه می‌دهد که بیشتر از سرعت واکنش‌های انجام شده با سریای آلاییده شده با نیتروژن و اکسید سریم است [۴۴].

### ۲-۳ نانولوله‌های کربنی

کاربرد روزافزون نانولوله‌های کربنی را می‌توان به خواص عالی نانولوله‌های کربنی، مانند: ساختار یگانه، پایداری الکتروشیمیایی بالا،



شکل ۵. سازوکار پیشنهادی فعال‌سازی فوتوکاتالیستی [۵۳].

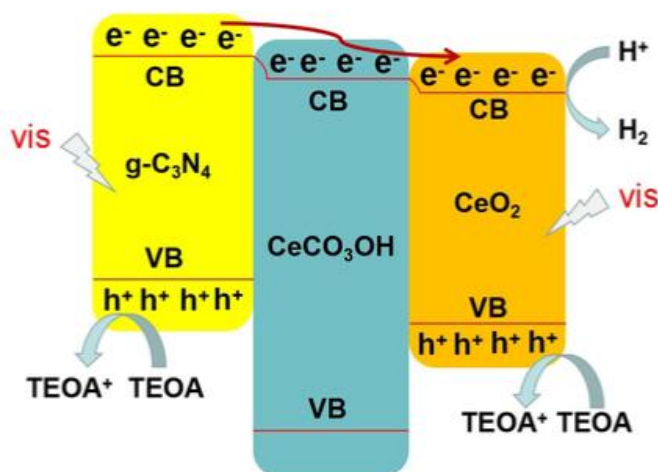
Figure 5. Proposed the photocatalytic activation mechanism and dye degradation [53].

### ۳-۳ نیتريد کربن گرافیتی

نیتريد کربن گرافیتی، به دلیل ساختار الکترونیکی منحصر به فرد، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، سختی بالا، چگالی کم، سازگاری بیولوژیکی خوب و مقاومت در برابر سایش بالا محل توجه قرار گرفته است [۵۴، ۵۵]. با این حال، استفاده ضعیف از انرژی خورشیدی، سطح ویژه کم و تعداد کم مکان‌های فعال، عوامل اصلی نشان‌دهنده عملکرد فوتوکاتالیستی پایین نیتريد کربن گرافیتی است [۵۶]. برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نیتريد کربن گرافیتی، تلاش زیادی برای اصلاح ساختار و بافت با استفاده از راه‌کارهای مختلف، مانند: سایش با عناصر [۵۷، ۵۸]، ایجاد تخلخل [۵۹، ۶۰]، رسوب فلزات نجیب [۶۱]، بارگذاری نانوذرات فلزی [۶۲] و ساخت اتصالات ناهمگون نیمه‌هادی [۶۳، ۶۴] انجام شده است. در میان روش‌های متعدد، جفت‌شدن با نیمه‌رسانا یک رویکرد عالی برای ارتقای جداسازی بار و عملکرد فوتوکاتالیستی برجسته شده است [۶۵]. یکی از مهم‌ترین مواد نیمه‌هادی اکسید سریم است که در طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی، مانند واکنش‌های کاتالیزوری، سلول‌های خورشیدی و سلول‌های سوختی استفاده می‌شود. این نانوماده به دلیل هزینه کم، پایداری شیمیایی بالا، ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن بالا بررسی شده است [۶۶].

علاوه بر این، اکسید سریم به دلیل شکاف انرژی باریک و جذب نور مرئی، یک فوتوکاتالیست عالی، دانسته شده است [۶۷]. بنابراین، تشکیل پیوند ناهمگون اکسید سریم / نیمه‌هادی نه تنها نرخ تبدیل انرژی خورشید را بهبود می‌بخشد، بلکه می‌تواند جداسازی الکترون - حفره‌ها را با تأثیر مثبت بر فعالیت فوتوکاتالیستی تسریع بخشد [۶۸].

تانگ و همکارانش، نانوکامپوزیت‌های  $g-C_3N_4/CeCO_3OH/CeO_2$  را با یک روش سنتز آسان با استفاده از نیتريد کربن گرافیتی و اکسید سریم به عنوان مواد واکنش‌دهنده تهیه کردند که با تشکیل لایه  $CeCO_3OH$  منجر به سنتز فوتوکاتالیست سه‌جزئی جدید شد. کامپوزیت سه‌جزئی حاصل، عملکرد فوتوکاتالیستی عالی در تولید هیدروژن تحت تابش نور خورشید نشان داد. نتایج مطالعات گویای آن است که سرعت تکامل هیدروژن حدود ۱۱ برابر بیشتر از سرعت تکامل هیدروژن مربوط به نمونه نیتريد کربن گرافیتی و اکسید سریم است. در مقایسه با نیتريد کربن گرافیتی و اکسید سریم، فوتوکاتالیست سه‌جزئی جدید چگالی جریان بیشتر، جذب نور بهتر و مقاومت انتقال بار کمتری را نشان داد. علت افزایش قابل ملاحظه کارایی فوتوکاتالیستی نمونه سه‌جزئی جدید، مهاجرت کارآمد بار ناشی از ناهمگونی تشکیل شده، گزارش شد [۶۹].



شکل ۶. سازوکار فوتوکاتالیستی نمونه  $C_3N_4/CeCO_3OH/CeO_2$  [۶۹].

Figure 6. Photocatalytic mechanism of  $C_3N_4/CeCO_3OH/CeO_2$  [69].

#### مراجع

- [1] Nemiwal, M., Kumar, D. (2021). Recent progress on electrochemical sensing strategies as comprehensive point-care method, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 152, 1-18.
- [2] Nemiwal, M., Zhang, T. C., Kumar, D. (2021). Recent progress in  $g-C_3N_4$ ,  $TiO_2$  and  $ZnO$  based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity, *Science of the total environment*, 767, 144896.
- [3] Khoobi, A. (2024). Multivariate Optimization for Synthesis of Zinc Ferrite Nanostructures and Investigation of Their Electrocatalytic Properties in Detection of Tyrosine. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 22, 49-64. (In persian)
- [4] Safardoust-Hojaghan, H., Salavati-Niasari, M., Amiri, O., Hassanpour, M. (2017). Preparation of highly luminescent nitrogen doped graphene quantum dots and their application as a probe for detection of *Staphylococcus aureus* and *E. coli*, *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1114-1119.
- [5] Kumari, S., Sharma, K. S., Nemiwal, M., Khan, S., Kumar, D. (2022). Simultaneous detection of aqueous aluminum (III) and chromium (III) using *Persea americana* reduced and capped silver nanoparticles, *International Journal of Phytoremediation*, 24, 808-821.
- [6] Zinatloo-Ajabshir, S., Ahmadi-Zeidabadi, M., Amiri, M., Sharifianjazi, F. (2024). Innovative sono-synthesis of cerium dioxide nanomaterials using mentha extract with efficient activity for cancer therapy application, *Results in Engineering*, 23, 102720.

#### ۴. نتیجه‌گیری

برای بهبود خواص اکسید سریم، مانند رسانایی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی، الکتروشیمیایی و غیره، راه‌کار مؤثر ادغام آن با نانوساختارهای کربنی و در نتیجه، تشکیل نانوهیبریدها مطالعه شده‌است. در این مقاله مروری، به بررسی ویژگی‌ها و برخی مطالعات اخیراً انجام شده بر روی نانوهیبریدهای اکسید سریم بر پایه مواد کربنی متداول، هم‌چون گرافن، نانولوله‌های کربنی، نیتريد کربن گرافیتی پرداخته شد. مطالعات نشان داد که ادغام اکسید سریم با نانوساختارهای کربنی، با توجه به هم‌افزایی دو فاز می‌تواند به‌طور قابل توجهی منجر به بهبود خواص و عملکرد فوتوکاتالیستی شود [۳۳، ۳۶]. به بیان دیگر، ادغام نانومواد کربنی با نانوذرات اکسید سریم از راه جاذبه الکترواستاتیک، باعث پخش و توزیع مطلوب  $CeO_2$  بر روی سطح نانومواد کربنی می‌شود و در نتیجه، می‌تواند با کاهش مؤثر نرخ نوترکیبی و بهبود مناسب جدایی بار، در تقویت عملکرد فوتوکاتالیستی نقش مثبتی داشته‌باشد. بررسی‌ها نشان داده‌است که اکسید سریم ( $CeO_2$ ) به‌عنوان یک نانوساختار پرکاربرد و قابل توجه اکسیدی، به‌دلیل ماهیت ذاتی، عملکرد الکتروشیمیایی، خواص کاتالیزوری وابسته به سطح و ویژگی‌های سازگار با محیط زیست، عملکرد مناسبی در نانوساختارهای هیبریدی از خود نشان می‌دهد.

- [7] Hormozi, S., Khoobi, A. (2023). Detection of copper (II) using a nanostructured modified electrode in biological samples, *Challenges in Nano and Micro Scale Science and Technology*, 11. <https://doi.org/10.22111/cnmst.2024.48235.1245>
- [8] Bargozini, F., Mohammadimehr, M., Dawi, E. A., Monsef, R., Heydariyan, Z., Salavati-Niasari, M. (2023). Development and performance analysis of a 316 stainless steel autoclave for facile fabrication of carbon nanoarchitectures derived from natural potato and starch, *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 3126-3136.
- [9] Joshi, P., Nemiwal, M., Al-Kahtani, A. A., Ubaidullah, M., Kumar, D., (2021). Biogenic AgNPs for the non-cross-linking detection of aluminum in aqueous systems, *Journal of King Saud University-Science*, 33, 101527.
- [10] Nemiwal, M., Gosu, V., Dhillon, A., Kumar, D. (2021). Environmental Applications of Metal-Organic Frameworks: Recent Advances and Challenges, "*Metal-Organic Frameworks for Environmental Sensing*", 299-318.
- [11] Shaterian, M., Enhessari, M., Rabbani, D., Asghari, M., Salavati-Niasari, M. (2014). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of LaMnO<sub>3</sub> nanoparticles, *Applied Surface Science*, 318, 213-217.
- [12] Abbas, Z., Nemiwal, M., Dhillon, A., Kumar, D. (2022). Use of biogenic NiONPs as nanocatalyst in Kumada-Corriu coupling reaction, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 1-8.
- [13] Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., Kumar, R. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review, *Progress in polymer science*, 38, 1232-1261.
- [14] Heydariyan, Z., Monsef, R., Salem, K. H., Samimi, F., Taha, Z. A., Salavati-Niasari, M. (2024). Facile preparation and characterization of SmMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites for electrochemical hydrogen storage application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 90, 1300-1312.
- [15] Gao, C., Lyu, F., Yin, Y. (2020). Encapsulated metal nanoparticles for catalysis, *Chemical Reviews*, 121, 834-881.
- [16] Nemiwal, M., Zhang, T. C., Kumar, D. (2021). Graphene-based electrocatalysts: Hydrogen evolution reactions and overall water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 21401-21418.
- [17] Yuan, N., Jiang, Q., Li, J., Tang, J. (2020). A review on non-noble metal based electrocatalysis for the oxygen evolution reaction, *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 4294-4309.
- [18] Tian, B., Xiang, H., Zhang, L., Li, Z., Wang, H. (2010). Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55, 5453-5458.
- [19] Amoresi, R. A., Oliveira, R. C., Marana, N. L., De Almeida, P. B., Prata, P. S., Zaghete, M. A., Longo, E., Sambrano, J. R., Simoes, A. Z. (2019). CeO<sub>2</sub> nanoparticle morphologies and their corresponding crystalline planes for the photocatalytic degradation of organic pollutants, *ACS Applied Nano Materials*, 2, 6513-6526.
- [20] Zinatloo-Ajabshir, S., Shafaati, E., Bahrami, A. (2022). Facile fabrication of efficient Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic nanostructure for enhanced photocatalytic performances under solar light, *Ceramics International*, 48, 24695-24705.
- [21] Sun, C., Li, H., Chen, L. (2012). Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy & Environmental Science*, 5, 8475-8505.
- [22] Melchionna, M., Fornasiero, P. (2014). The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications, *Materials Today*, 17, 349-357.
- [23] Amiri, M., Zinatloo-Ajabshir, S., Ahmadi-Zeidabadi, M., Sharifianjazi, F. (2025). Innovative ultrasound assisted synthesis of sponge like cerium dioxide nanostructure using Rosa Damascena extract and its efficient performance for cancer therapy, *Scientific Reports*, 15, 933.
- [24] Mogensen, M., Sammes, N. M., Tompsett, G. A. (2000). Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid state ionics*, 129, 63-94.
- [25] Liu, J., Dai, M., Wang, T., Sun, P., Liang, X., Lu, G., Shimanoe, K., Yamazoe, N. (2016). Enhanced gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> hollow spheres decorated with CeO<sub>2</sub> nanoparticles heterostructure composite materials, *ACS applied materials & interfaces*, 8, 6669-6677.
- [26] Zinatloo-Ajabshir, S., Mehrabadi, Z., Khojasteh, H., Sharifianjazi, F. (2024). Innovative fabrication of highly efficient CeO<sub>2</sub> ceramic nanomaterials for enhanced photocatalytic degradation of toxic contaminants under sunlight, *Ceramics International*, 50, 49263-49276.
- [27] Bishop, S. R., Stefanik, T. S., Tuller, H. L. (2011). Electrical conductivity and defect equilibria of Pr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub>, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 10165-10173.
- [28] Yasunaga, K., Yasuda, K., Matsumura, S., Sonoda, T. (2006). Nucleation and growth of defect clusters in CeO<sub>2</sub> irradiated with electrons, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 250, 114-118.

- [29] Yasunaga, K., Yasuda, K., Matsumura, S., Sonoda, T. (2008). Electron energy-dependent formation of dislocation loops in CeO<sub>2</sub>, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266, 2877-2881.
- [30] Yuan, K., Zhang, Y. (2020). Defect chemistry of ceria nanostructures and their applications in heterogeneous catalysis, *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 38, 326.
- [31] Wu, W., Qi, W., Zhao, Y., Tang, X., Qiu, Y., Su, D., Fan, H., Wang, G. (2019). Hollow CeO<sub>2</sub> spheres conformally coated with graphitic carbon for high-performance supercapacitor electrodes, *Applied Surface Science*, 463, 244-252.
- [32] Hosseini, M., Sabet, F. S., Khabbaz, H., Aghazadeh, M., Mizani, F., Ganjali, M. R. (2017). Enhancement of the peroxidase-like activity of cerium-doped ferrite nanoparticles for colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose, *Analytical Methods*, 9, 3519-3524.
- [33] Feng, K., Song, B., Li, X., Liao, F., Gong, J. (2019). Enhanced photocatalytic performance of magnetic multi-walled carbon nanotubes/cerium dioxide nanocomposite, *Ecotoxicology and environmental safety*, 171, 587-593.
- [34] Mylarappa, M., Chandruvasan, S., Harisha, K., Krishnamurthy, G. (2024). Development of cerium oxide on rGO: For antioxidant, dye removal, cyclic voltammetry and green sensor studies, *Sustainable Chemistry for the Environment*, 7, 100147.
- [35] Khan, M. M., Ansari, S. A., Pradhan, D., Han, D. H., Lee, J., Cho, M. H. (2014). Defect-induced band gap narrowed CeO<sub>2</sub> nanostructures for visible light activities, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 9754-9763.
- [36] Rahman, A., Naime, J., Habib, M. A., Imran Ali, S. M., Mahiuddin, M., Rezaul Karim, K. M. (2025). Reduced graphene oxide - CeO<sub>2</sub> nanocomposites for photocatalytic dye degradation, *Materials Chemistry and Physics*, 332, 130210.
- [37] Titirici, M. -M., White, R. J., Brun, N., Budarin, V.L., Su, D. S., Del Monte, F., Clark, J. H., MacLachlan, M. J. (2015). Sustainable carbon materials, *Chemical Society Reviews*, 44, 250-290.
- [38] Shen, Z. (2017). Engineering Carbon-Semiconductor Hybrid Materials for Photocatalysis and Solar Cells, Curtin University.
- [39] Hu, R., Chu, L., Zhang, J., Li, X. A., Huang, W. (2017). Carbon materials for enhancing charge transport in the advancements of perovskite solar cells, *Journal of Power Sources*, 361, 259-275.
- [40] Wang, Q., Yan, J., Fan, Z. (2016). Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities, *Energy & Environmental Science*, 9, 729-762.
- [41] Chen, F., Mei, Q., Li, J., Li, C., Wan, L., Zhang, G., Mei, X., Chen, Z., Xu, T., Wang, Y. (2021). Fabrication of graphene/copper nanocomposites via in-situ delamination of graphite in copper by accumulative roll-compositing, *Composites Part B: Engineering*, 216, 108850.
- [42] Huang, Z., Yan, H., Xiong, J. (2022). Analysis of microstructure and mechanical properties of graphene nanoplatelet reinforced 2024Al alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 832, 142466.
- [43] Rezayeenik, M., Mousavi-Kamazani, M., Zinatloo-Ajabshir, S. (2023). CeVO<sub>4</sub>/rGO nanocomposite: facile hydrothermal synthesis, characterization, and electrochemical hydrogen storage, *Applied Physics A*, 129, 47.
- [44] Zou, X., Cheng, Z., Ling, Y., Yan, H. (2024). Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> modified graphene oxide with improved wettability, *Diamond and Related Materials*, 143, 110916.
- [45] Kumar, S., Ojha, A. K., Patrice, D., Yadav, B. S., Materny, A. (2016). Correction: One step in situ synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles grown on reduced graphene oxide as an excellent fluorescent and photocatalyst material under sunlight irradiation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 13126-13127.
- [46] Jayakumar, G., Irudayaraj, A. A., Raj, A. D. (2019). Investigation on the synthesis and photocatalytic activity of activated carbon-cerium oxide (AC-CeO<sub>2</sub>) nanocomposite, *Applied Physics A*, 125, 742.
- [47] Afza, N., Shivakumar, M., Alam, M. W., Kumar, A. N., Bhatt, A. S., Murthy, H. A., Ravikumar, C., Mylarappa, M., Selvanandan, S. (2022). Facile hydrothermal synthesis of cerium oxide/rGO nanocomposite for photocatalytic and supercapacitor applications, *Applied Surface Science Advances*, 11, 100307.
- [48] Kalaycioğlu, Z., Özüğür Uysal, B., Pekcan, O. N., Erim, F. B. (2023). Efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous solution with cerium oxide nanoparticles and graphene oxide-doped polyacrylamide, *ACS omega*, 8, 13004-13015.
- [49] Kumar, S., Kumar, A. (2017). Enhanced photocatalytic activity of rGO-CeO<sub>2</sub> nanocomposites driven by sunlight, *Materials Science and Engineering: B*, 223, 98-108.
- [50] Garg, D., Matai, I., Garg, A., Sachdev, A. (2020). Tragacanth hydrogel integrated CeO<sub>2</sub>@ rGO nanocomposite as reusable photocatalysts for organic dye degradation, *ChemistrySelect*, 5, 10663-10672.
- [51] Barathi, D., Rajalakshmi, N., Ranjith, R., Sangeetha, R., Meyvel, S. (2021). Controllable synthesis of

- CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid catalysts and its structural, optical and visible light photocatalytic activity, *Diamond and Related Materials*, *111*, 108161.
- [52] Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., Pumera, M. (2014). Electrochemistry of graphene and related materials, *Chemical reviews*, *114*, 7150-7188.
- [53] Abimannan, G., Sengodan, P., Ravichandran, S., Mary Anjalin, F., Kumar, K. R., Maadeswaran, P. (2023). Structural, optical, morphological and charge transfer properties of CeO<sub>2</sub>/MWCNTs nanocomposite and their photocatalytic activity of organic dye degradation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *105*, 625-636.
- [54] Hu, Y., Qu, Y., Zhou, Y., Wang, Z., Wang, H., Yang, B., Yu, Z., Wu, Y. (2021). Single Pt atom-anchored C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: A bridging Pt-N bond boosted electron transfer for highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> generation, *Chemical Engineering Journal*, *412*, 128749.
- [55] Li, C., Sun, Z., Liu, L., Huang, W., Zheng, S. (2016). Facile synthesis and enhanced visible-light photoactivity of a gC<sub>3</sub> N<sub>4</sub>/mullite composite, *RSC advances*, *6*, 91002-91011.
- [56] Liu, Z., Hou, W., Guo, H., Wang, Z., Wang, L., Wu, M. (2023). Functional group modulation in carbon quantum dots for accelerating photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *15*, 33868-33877.
- [57] Wang, X., Li, X., Ding, S., Chen, Y., Liu, Y., Fang, M., Xiao, G., Zhu, Y. (2021). Constructing ample active sites in nitrogen-doped carbon materials for efficient electrocatalytic carbon dioxide reduction, *Nano Energy*, *90*, 106541.
- [58] Wang, Y., Liu, X., Han, X., Godin, R., Chen, J., Zhou, W., Jiang, C., Thompson, J.F., Mustafa, K. B., Shevlin, S.A. (2020). Unique hole-accepting carbon-dots promoting selective carbon dioxide reduction nearly 100% to methanol by pure water, *Nature Communications*, *11*, 2531.
- [59] Li, Y., Sun, Y., Dong, F., Ho, W. -K. (2014). Enhancing the photocatalytic activity of bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by introducing mesoporous structure and hybridizing with graphene, *Journal of colloid and interface science*, *436*, 29-36.
- [60] Nair, A. A., Sundara, R., Anitha, N. (2015). Hydrogen storage performance of palladium nanoparticles decorated graphitic carbon nitride, *International journal of hydrogen energy*, *40*, 3259-3267.
- [61] Fan, Y., Li, X., He, X., Zeng, C., Fan, G., Liu, Q., Tang, D. (2014). Effective hydrolysis of ammonia borane catalyzed by ruthenium nanoparticles immobilized on graphic carbon nitride, *International journal of hydrogen energy*, *39*, 19982-19989.
- [62] Fan, G., Liu, Q., Tang, D., Li, X., Bi, J., Gao, D. (2016). Nanodiamond supported Ru nanoparticles as an effective catalyst for hydrogen evolution from hydrolysis of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*, 1542-1549.
- [63] Babu, B., Koutavarapu, R., Shim, J., Yoo, K. (2020). SnO<sub>2</sub> quantum dots decorated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplates: 0D/2D heterojunction for enhanced visible-light-driven photocatalysis, *Materials Science in Semiconductor Processing*, *107*, 104834.
- [64] Wu, Z., Ouyang, M., Wang, D. (2020). Construction of WS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> heterojunction for efficient photoelectrocatalytic hydrogen evolution, *Materials Science in Semiconductor Processing*, *107*, 104822.
- [65] Zhou, C., Liu, Z., Fang, L., Guo, Y., Feng, Y., Yang, M. (2020). Kinetic and mechanistic study of rhodamine B degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite, *Catalysts*, *10*, 317.
- [66] Humayun, M., Hu, Z., Khan, A., Cheng, W., Yuan, Y., Zheng, Z., Fu, Q., Luo, W. (2019). Highly efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol over CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites under visible-light irradiation: detailed reaction pathway and mechanism, *Journal of hazardous materials*, *364*, 635-644.
- [67] Zou, W., Shao, Y., Pu, Y., Luo, Y., Sun, J., Ma, K., Tang, C., Gao, F., Dong, L. Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution via cubic CeO<sub>2</sub> hybridized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite, (2017). *Applied Catalysis B: Environmental*, *218*, 51-59.
- [68] Li, M., Zhang, L., Wu, M., Du, Y., Fan, X., Wang, M., Zhang, L., Kong, Q., Shi, J. (2016). Mesoporous CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites: remarkably enhanced photocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction by mutual component activations, *Nano Energy*, *19*, 145-155.
- [69] Tong, R., Sun, Z., Zhong, X., Wang, X., Xu, J., Yang, Y., Xu, B., Wang, S., Pan, H. (2019). Enhancement of visible-light photocatalytic hydrogen production by CeCO<sub>3</sub>OH in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> system, *ChemCatChem*, *11*, 1069-1075.