

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

过氧化氢 - 螯合剂体系中二氧化铈纳米颗粒的稳定性演化

梅春霞¹, 杨雨昕¹, 张亦伟², 范先锋³, 张锴¹, 晁聪¹

(¹ 华北电力大学热生产过程污染物检测与控制北京市重点实验室, 北京, 102206; ² 零碳排放能源研究所综合研究院, 东京科学大学, 目黑区大岡山 2-12-1, 东京 152-8550, 日本; ³ 材料与过程研究所, 工程学院, 爱丁堡大学, 爱丁堡, 英国)

摘要: 二氧化铈 (CeO₂) 纳米颗粒在过氧化氢活化及催化体系中的重要应用, 但其在复杂反应环境中的稳定性及表面化学演化仍缺乏系统认识。本文研究了不同浓度过氧化氢、搅拌速度及螯合剂 (乙二胺四乙酸和抗坏血酸) 共存条件下, CeO₂ 纳米颗粒粒径与 Zeta 电位的时间演化, 并结合透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM)、X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 和电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 表征分析其表面价态特征与缺陷特征的变化。结果表明, 过氧化氢诱导的表面电荷重构主导了 CeO₂ 纳米颗粒的聚集行为, 而螯合剂与过氧化氢的共同作用可在不显著改变体相结构的前提下显著提升 CeO₂ 的胶体稳定性。本研究揭示了 CeO₂ 纳米颗粒在过氧化氢-螯合剂体系中的稳定性调控机制, 为其在催化与高级氧化反应中的应用提供了参考。

关键词: 二氧化铈纳米颗粒; 过氧化氢; 螯合剂; 胶体稳定性; 表面价态

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-09

Stability evolution of CeO₂ nanoparticles in hydrogen peroxide - chelating agent systems

MEI Chunxia, YANG Yuxin, ZHANG Yiwei, FAN Xianfeng, ZHANG Kai, CHAO Cong

Abstract: Cerium oxide (CeO₂) nanoparticles are widely used in hydrogen peroxide activation and catalytic systems; however, their stability and surface chemical evolution under complex reaction environments remain insufficiently understood. In this study, the time-dependent evolution of particle size and zeta potential of CeO₂ nanoparticles was systematically investigated under different hydrogen peroxide concentrations, stirring speeds, and in the presence of chelating agents (ethylene diamine tetraacetic acid and ascorbic acid). Transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electron paramagnetic resonance (EPR) were employed to analyse the corresponding changes in surface valence states and defect characteristics. The results demonstrate that hydrogen peroxide-induced surface charge reconstruction plays a dominant role in governing the aggregation behaviour of CeO₂ nanoparticles, whereas the synergistic interaction between chelating agents and hydrogen peroxide significantly enhances colloidal stability without inducing pronounced changes in the bulk crystal structure. This

收稿日期: 2026-04-07 修回日期: 2026-06-11

通信作者: 晁聪 (1993—), 女, 博士, 副教授, 50202852@ncepu.edu.cn

第一作者: 梅春霞 (2001—), 女, 硕士研究生, 1265546252@qq.com

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目 (2024MS011)

引用本文: 梅春霞, 杨雨昕, 张亦伟, 范先锋, 张锴, 晁聪. 过氧化氢 - 螯合剂体系中二氧化铈纳米颗粒的稳定性演化[J]. 化工学报, XXXX, XX (XX): 1-9

Citation: MEI Chunxia, YANG Yuxin, ZHANG Yiwei, FAN Xianfeng, ZHANG Kai, CHAO Cong. Stability evolution of CeO₂ nanoparticles in hydrogen peroxide - chelating agent systems[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-9

study elucidates the stability regulation mechanism of CeO_2 nanoparticles in hydrogen peroxide-chelating agent systems and provides insights for their rational application in catalytic and advanced oxidation processes.

Keywords: CeO_2 nanoparticles; hydrogen peroxide; chelating agents; colloidal stability; surface valence states

引 言

二氧化铈(CeO_2)因其独特的可逆氧化还原特性和优异的化学稳定性,在催化、环境修复及高级氧化工艺等领域受到广泛关注^[1]。 CeO_2 中 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 之间的动态转化及其伴随的氧空位结构,被认为是调控其催化活性和反应选择性的关键因素^[1-3]。在以过氧化氢(H_2O_2)为氧化剂的体系中, CeO_2 能够通过表面氧化还原循环促进过氧化氢的活化,生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等活性氧物种(Reactive Oxygen Species, ROS),从而实现对有机污染物的高效降解^[4-6]。

近年来,随着纳米材料研究的深入, CeO_2 纳米颗粒在过氧化氢体系中的行为逐渐受到重视^[1]。与块状材料相比,纳米尺度的 CeO_2 具有更高的比表面积、更丰富的表面缺陷以及更活跃的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 转化能力,这些特性显著增强了其与过氧化氢的相互作用^[2,7-8]。但是界面反应的增强可能引发纳米颗粒在反应过程中发生粒径演化和表面状态调整,从而影响体系的稳定性^[9-11]。当前研究主要聚焦于 CeO_2 催化活性提升及活性氧物种生成机制,对于 CeO_2 纳米颗粒在过氧化氢环境中自身胶体稳定性、表面电荷演化及缺陷结构重构之间的关联机制仍缺乏系统认识。特别是在螯合剂参与的复杂反应体系中,颗粒稳定性变化与表面化学状态之间的耦合关系尚未得到充分阐明^[4]。

值得注意的是,在实际催化和环境应用体系中, $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 往往并非简单的二元体系。为提高金属氧化物催化剂的分散性、调控金属价态或影响活性氧物种的生成过程,常常引入各类有机配体或螯合剂(如乙二胺四乙酸、抗坏血酸、柠檬酸等)^[9,11-12]。其中,乙二胺四乙酸属于典型强配位有机配体^[5,7],而抗坏血酸兼具配位与还原特性^[4],两者分别代表不同类型有机配体对金属氧化物表面行为的调控方式。尽管螯合剂在均相催化和类芬顿体系中被广泛研究,但其在 CeO_2 纳米颗粒- H_2O_2 体系中对颗粒稳定性、表面价态以及反应动力学的综合影响仍缺乏系统认识^[11]。此外, CeO_2 纳米颗粒在液相反应体系中的行为还受到物理因素的显著影响。

例如,搅拌强度不仅影响体系的传质过程,还可能通过剪切作用改变纳米颗粒在溶液中的碰撞频率^[13-14]。在含有过氧化氢及螯合剂的复杂体系中,界面化学过程引发的表面电荷变化与物理扰动因素可能相互耦合,导致粒径和表面电位随时间出现非稳态演化^[15]。目前关于 CeO_2 纳米颗粒在不同过氧化氢浓度、搅拌条件及螯合剂存在的条件下,其胶体稳定性动态变化研究仍然有限^[16]。

基于上述研究现状,本研究以 CeO_2 纳米颗粒为模型体系,重点关注其在过氧化氢及螯合剂共存条件下的胶体稳定性演化规律,而非催化降解性能本身。与已有研究主要关注 CeO_2 催化活性不同,本研究从粒径、电位、表面价态及缺陷演化角度,系统分析反应环境对 CeO_2 纳米颗粒稳定性的影响。在此基础上,引入两种具有代表性的螯合剂-乙二胺四乙酸(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA)和抗坏血酸(Ascorbic acid, AA),比较其在 $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中对纳米颗粒稳定性及表面性质的调控作用。结合电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)和X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)等表征手段,重点讨论过氧化氢处理前后 CeO_2 表面价态及缺陷特征的变化。本研究旨在从“纳米颗粒稳定性-表面价态演化-反应环境共同作用”的角度,探讨 $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ -螯合剂复杂体系中物理化学行为,为 CeO_2 基催化材料在高级氧化反应及相关环境应用中的理性设计与优化提供实验依据。

1 实验材料和方法

1.1 材料

CeO_2 纳米颗粒粉末购自 Sigma-Aldrich(纯度 > 99.9%, 粒径 < 25 nm)。为减少溶解氧对过氧化氢反应过程及电子顺磁信号的潜在干扰,所有实验用水均为无氧超纯水(Milli-Q, 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, PURELAB Chorus 1 Complete System)。无氧超纯水通过加热煮沸30分钟后自然冷却至室温制备,并在使用前以高纯度氮气鼓泡去除残余溶解氧。 CeO_2 纳米颗粒水悬浮液的制备过程如下:称取 20 mg

CeO₂纳米颗粒分散于100 mL无氧超纯水中,在25 °C条件下进行超声处理30分钟(150 W, 40 kHz)以确保充分分散,随后以高纯氮气鼓泡20分钟以进一步去除溶解氧,得到浓度为200 mg/L的CeO₂纳米颗粒水悬浮液。不同浓度的过氧化氢(H₂O₂)溶液通过无氧超纯水稀释30 wt% H₂O₂母液(Sigma-Aldrich)配制,使用前现配现用,以避免过氧化氢自分解带来的浓度偏差。

1.2 实验步骤

将100 mL CeO₂纳米颗粒水悬浮液(200 mg/L)与500 mL不同浓度的H₂O₂溶液(0.00001 mol/L, 0.01 mol/L和1 mol/L)混合,该H₂O₂浓度范围的设置是为了覆盖不同氧化环境下CeO₂纳米颗粒表面状态与胶体行为的变化过程,混合后H₂O₂浓度分别约为8.3×10⁻⁶ mol/L, 8.3×10⁻³ mol/L, 0.83 mol/L, CeO₂纳米颗粒浓度约为33.3 mg/L。混合反应在1000 mL硼硅玻璃容器中进行,并在恒温条件(25 °C)下磁力搅拌。为考察外部物理扰动对CeO₂纳米颗粒胶体行为的影响,实验设置两种搅拌速度:500 rpm和1500 rpm。针对添加螯合剂乙二胺四乙酸(EDTA)和抗坏血酸(AA)的实验,将100 mL CeO₂纳米颗粒水悬浮液(200 mg/L)与500 mL 0.01 mol/L的H₂O₂溶液混合液中加入10 mL 20 mg/mL的AA或EDTA,以保证混合后的CeO₂纳米颗粒的浓度约为32.8 mg/L(0.19 mmol/L),过氧化氢浓度约为8.2×10⁻³ mol/L, EDTA和AA的最终浓度分别为0.88 mmol/L和1.86 mmol/L。以保证有机配体在界面调控过程中保持适度过量,从而增强对CeO₂表面电荷状态及胶体行为变化的可观测性。值得注意的是:两种螯合剂的添加量存在一定差异,这主要考虑到EDTA具有较强的多齿配位能力,而AA除界面作用外还可能参与过氧化氢相关氧化还原反应^[17-18],在体系中存在一定消耗,因此需要相对更高的添加量以维持其持续作用。反应过程中于预定时间点(0~5小时)定时取样,用于粒径、电位及化学态表征分析。为保证实验结果的可重复性,所有实验均至少重复三次,数据以平均值±标准偏差表示。

1.3 理化性能表征

CeO₂纳米颗粒悬浮液的理化性质主要从粒径、电荷状态及形貌特征等方面进行表征。

动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)与Zeta电位测量:CeO₂纳米颗粒的水合粒径及粒径分布采用动态光散射仪(Litesizer DLS 500, Anton

Paar)测定,测试条件为25 °C、175 °散射角、激光波长658 nm。颗粒表面Zeta电位的动态变化在相同仪器和条件下同步测量。

pH值测定:混合溶液的pH值采用pH计(F-54, Horiba)进行测量,考虑到CeO₂纳米颗粒的胶体稳定性对pH较为敏感,实验过程用0.1 mol/L NaOH或0.1 mol/L HCl对体系pH进行适当调节,使不同实验体系维持在相对接近的pH范围内,以尽可能降低pH波动对颗粒表面电荷及聚集行为的影响。

透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)分析:CeO₂纳米颗粒悬浮液经超声分散后,滴加至碳涂层铜网上并自然干燥,随后使用透射电子显微镜(JEM-2100, JEOL)观察其形貌特征。

1.4 化学态和自由基表征

为分析过氧化氢处理对CeO₂纳米颗粒表面价态及缺陷态的影响,将反应后的CeO₂悬浮液以7000 rpm离心30分钟,去除上清液后收集沉淀,并在-80 °C条件下真空冷冻干燥,得到粉末样品用于后续表征。使用X射线光电子能谱(XPS)分析,采用K-Alpha XPS系统(Thermo Scientific),配备单色Al Kα X射线源(1486.6 eV),高分辨率的扫描步长为0.1 eV,通过对Ce 3d能级谱线进行分峰拟合以分析Ce³⁺/Ce⁴⁺的相对比例变化。使用高斯-洛伦兹拟合函数对XPS光谱进行解析。通过对分峰后两组Ce³⁺特征双峰(*u*₀、*v*₀和*u*₁、*v*₁)对应的峰面积进行积分运算,利用公式(1)测定CeO₂颗粒中Ce³⁺的含量。

$$[Ce^{3+}] = \frac{A_{u_0} + A_{u_1} + A_{v_0} + A_{v_1}}{A_{u''} + A_{u'''} + A_{u'''} + A_{u_1} + A_{u_0} + A_{v''} + A_{v'''} + A_{v_1} + A_{v_0}} \quad (1)$$

式中*A_i*表示第*i*个分峰的积分面积。

电子顺磁共振测试:EPR测试采用Bruker E500电子顺磁共振波谱仪,对CeO₂纳米颗粒水悬浮液及CeO₂-H₂O₂体系进行检测。测试分别在室温和77 K条件下进行,并比较黑暗与光照条件(氙灯,300 W,全波段)下的EPR信号变化。为捕获反应过程中生成的短寿命自由基,在部分实验中引入5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide, DMPO)作为自旋捕获剂。

2 结果讨论

2.1 二氧化铈基本形貌表征

通过透射电子显微镜(TEM)对初始二氧化铈

(CeO_2)纳米颗粒进行表征,其平均粒径为 20.1 ± 1.3 nm(图1(a)),与制造商提供的粒径范围基本一致。多数 CeO_2 纳米颗粒呈现方形或三角形形貌,符合萤石型 CeO_2 晶体结构的典型几何特征,该形貌特征表明所用的 CeO_2 纳米颗粒具有良好的晶体完整性和较为明确的晶面暴露情况^[19]。 CeO_2 纳米颗粒水悬浮液呈微白色半透明状态,其pH值为 5.3 ± 0.1 ,表面电荷为 $+32.7 \pm 1.3$ mV,呈现出较好的初始胶体稳定性。动态光散射(DLS)测试结果表明, CeO_2 纳米颗粒在水中的平均水合直径为 140.6 ± 17.3 nm,多分散指数(Poly-Dispersity Index, PDI)为0.12(图1(b))。相较

于TEM结果,DLS测得的粒径明显偏大,这主要源于DLS表征的是颗粒在溶液环境中的水合尺寸,不仅包括无机颗粒核心,还包含表面吸附的水化层及可能存在的弱聚集集体。需要指出的是,在过氧化氢相关反应体系中, CeO_2 通常作为催化剂参与反应而不被消耗,但其胶体尺度行为(如粒径演化和表面电位变化)以及表面化学状态($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比例与氧空位分布)可能随反应条件发生显著调整。因此,在后续研究中,有必要结合动态粒径、电位及电子结构表征,对 CeO_2 纳米颗粒在反应体系中的稳定性与界面行为进行系统分析。

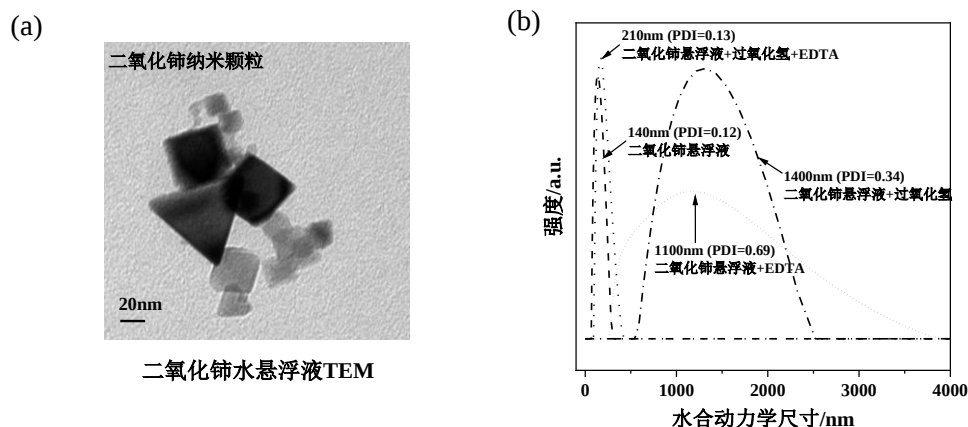


图1 (a)二氧化铈纳米粒子水悬浮液的TEM图片;(b)四种体系下DLS测试的二氧化铈颗粒的水合动力学粒径分布图示例(取样时间均为混合后的1小时左右)

Figure.1 (a) TEM image of the aqueous suspension of CeO_2 nanoparticles; (b) Hydrated hydrodynamic particle size distribution curves of CeO_2 nanoparticles determined by DLS in four systems

注:(4 samples were collected at approximately 1 h after mixing)

2.2 过氧化氢对二氧化铈纳米颗粒粒径和电荷的影响

当 CeO_2 纳米颗粒与不同浓度的 H_2O_2 (0.00001 mol/L、0.01 mol/L 和 1 mol/L) 以相同搅拌速度 (500 rpm) 混合,其水合粒径随时间的演化行为如图2所示。结果表明,在所有含过氧化氢的体系中, CeO_2 纳米颗粒均表现出不同程度的粒径增大,且该聚集程度及演化速率对 H_2O_2 浓度具有显著依赖性^[9]。在最低过氧化氢浓度 (0.00001 mol/L) 条件下, CeO_2 纳米颗粒的聚集现象最为明显,其平均水合粒径在反应初始约1小时内,由最初的 140.6 nm 逐渐增加到 2500 nm。随着 H_2O_2 浓度提高至 0.001 mol/L 和 1 mol/L, CeO_2 颗粒的聚集程度明显减弱,反应5小时后平均粒径分别增长到 1690 nm 和 730 nm。上述结果表明,在本研究条件下,提高过氧化氢浓度在一定程度上可抑制二氧化铈纳米颗粒的聚集过程。

为进一步理解粒径演化行为的内在原因,同步监测了 CeO_2 纳米颗粒在过氧化氢体系中的表面电位变化,如图2(b)所示。初始 CeO_2 水悬浮液的表面电位为 $+32.7 \pm 1.3$ mV,而在与过氧化氢接触后,颗粒表面电位逐渐由正值转变为负值。值得注意的是,该电位反转过程同样表现出明显的浓度依赖性:在较高 H_2O_2 浓度条件下,表面电位可在较短时间内完成反转并迅速稳定于 -28 至 -32 mV 区间;而在低浓度 H_2O_2 条件下,电位反转过程明显延缓,颗粒表面电位在较长时间内处于不稳定状态。

对比图2(a)和图2(b)可发现, CeO_2 纳米颗粒粒径快速增长的时间窗口与其表面电位处于不稳定、接近零点的阶段高度吻合。在该阶段,颗粒间的静电排斥作用显著减弱,甚至转变为短程吸引,从而诱发颗粒间的快速聚集;而当表面电位进一步降低并稳定在足够负的区间后,颗粒间静电排斥重新建

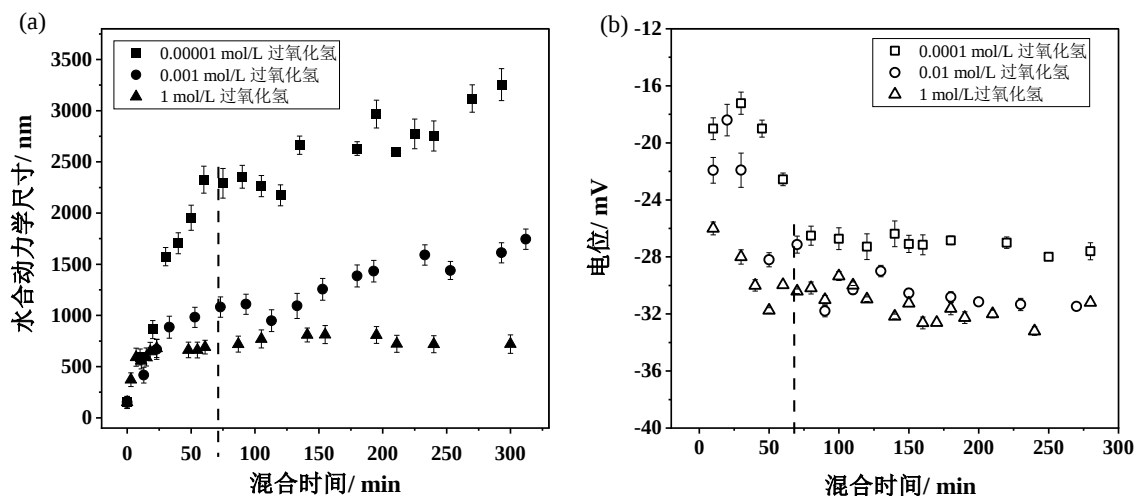


图2 500 rpm搅拌条件下,二氧化铈在不同过氧化氢溶液浓度中的粒径和电位变化趋势

Figure.2 Variation trends of particle size and zeta potential of CeO_2 at different hydrogen peroxide concentrations under stirring at 500 rpm

立,聚集速率随之减缓并逐渐趋于平衡。上述结果表明,在过氧化氢体系中, CeO_2 纳米颗粒的显著聚集行为主要受其表面电荷状态动态重构过程的主导^[20]。从反应动力学角度分析,较高浓度 H_2O_2 条件下, CeO_2 表面可能更快速地发生氧化还原及表面羟基化相关反应,从而加快表面电子结构与界面电荷状态的重构过程。因此,颗粒表面电位能够在更短时间内跨越接近零电位的不稳定区间,并迅速稳定于较高负值范围。相比之下,在低浓度 H_2O_2 条件下,表面反应过程相对缓慢,颗粒表面电位在较长时间内处于接近零电位的过渡状态,导致颗粒间静电排斥作用持续减弱,从而更容易发生聚集。

为区分界面化学作用与物理扰动对颗粒聚集行为的影响,进一步考察了不同搅拌速度条件下 CeO_2 纳米颗粒在0.01 mol/L H_2O_2 体系中的粒径和电位演化行为(图3)。当搅拌速度在500–1500 rpm范围内变化时, CeO_2 纳米颗粒的粒径演化趋势基本一致,均表现为初期粒径增长、随后趋于稳定的行为特征。同时,不同搅拌速度下颗粒表面电位的反转时间及其稳定区间高度一致。相比之下,在不含过氧化氢的水体系中,无论搅拌速度如何变化, CeO_2 水悬浮液的粒径始终维持在140–150 nm,其Zeta电位稳定在+30mV左右,未观察到明显聚集现象。综合上述结果可以认为,在本研究考察的500–1500 rpm搅拌范围内, CeO_2 纳米颗粒在过氧化氢体系中的聚集行为与表面电荷状态变化表现出更强的相关性,而搅拌速度变化对其粒径演化趋势的影响相对有限^[21]。该结论为进一步引入化学调控因素(如

螯合剂)以调节 CeO_2 纳米颗粒胶体稳定性提供了重要依据。

综合上述结果可以认为, CeO_2 纳米颗粒在过氧化氢体系中发生的显著聚集行为主要受其表面电荷状态变化的主导,而非由搅拌诱导的颗粒碰撞或剪切效应所致。与此同时,二氧化铈表面电位的变化很有可能是由于二氧化铈表面化学状态的变化而导致的。

2.3 螯合剂和过氧化氢对二氧化铈纳米颗粒胶体行为的共同影响

基于上述结果,过氧化氢可通过诱导 CeO_2 纳米颗粒表面电荷反转显著影响其胶体稳定性。然而,在实际反应或应用体系中, CeO_2 往往同时与多种有机配体或螯合剂共存,因此有必要进一步考察螯合剂在过氧化氢体系中对 CeO_2 纳米颗粒胶体行为的调控作用。本研究选取抗坏血酸(AA)和EDTA作为代表性螯合剂,系统分析其与 CeO_2 纳米颗粒共存时粒径和Zeta电位的演化规律(图4)。值得注意的是,EDTA主要通过多齿配位作用与 CeO_2 表面Ce位点发生相互作用,而AA除可能参与表面吸附外,还具有一定还原性,能够影响 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 之间的动态转化^[17–18]。实验结果表明,在未引入过氧化氢的条件下, CeO_2 纳米颗粒与两种螯合剂共存时,其水合粒径均随时间增加呈现出不同程度的增大趋势。与此同时,尽管颗粒Zeta电位仍保持正值,但相较于纯水体系,其数值降低约10–15mV,这种电位的降低在一定程度上削弱了二氧化铈纳米颗粒之间的静电排斥作用,这表明螯合剂单独存在时无法显著

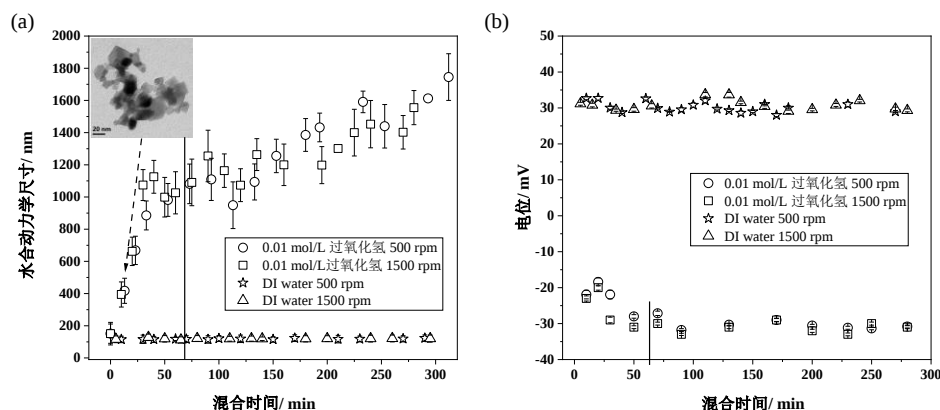


图3 不同搅拌速度下,二氧化铈在0.01 mol/L过氧化氢溶液和水溶液中的粒径和电位变化趋势

Figure.3 Variation trends of particle size and zeta potential of CeO₂ in 0.01 mol/L hydrogen peroxide solution and aqueous solution at different stirring speeds

改善 CeO₂ 纳米颗粒的胶体稳定性,反而诱导了颗粒间的聚集行为。

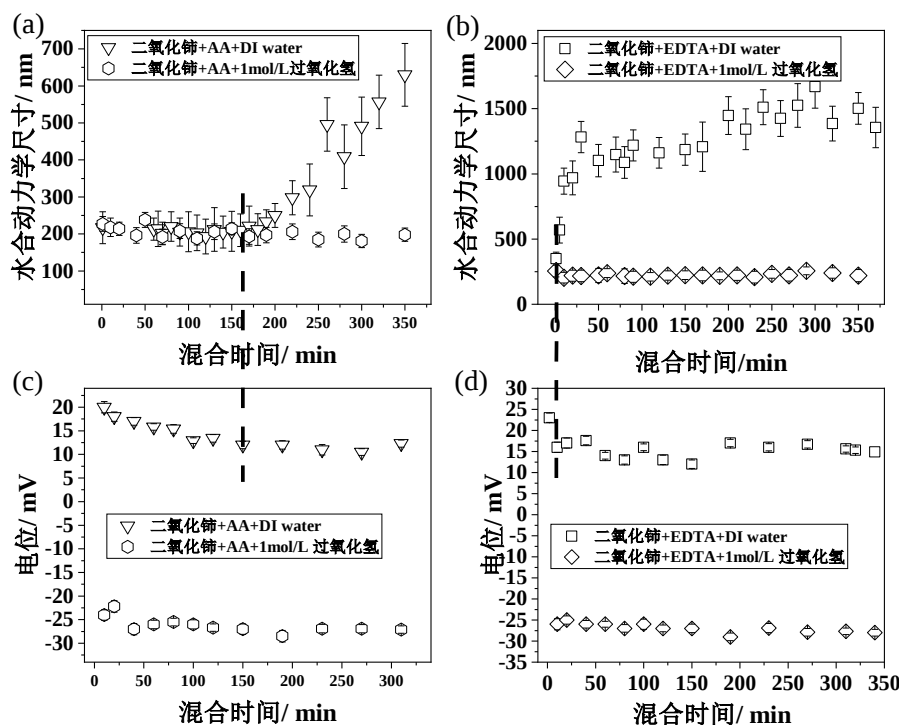


图4 500 rpm搅拌条件下,二氧化铈在不同整合剂(+过氧化氢)溶液中(a,b)粒径和(c,d)电位变化趋势

Figure.4 Variation trends of particle size (a, b) and zeta potential (c, d) of CeO₂ in solutions with different chelating agents (+ H₂O₂) under stirring at 500 rpm.

值得注意的是,当过氧化氢与整合剂同时存在时,CeO₂纳米颗粒表现出显著不同的胶体演化行为。如图4所示,CeO₂纳米颗粒的水合粒径在整个反应过程中基本保持稳定,仅由初始约140 nm缓慢增加到210 nm左右,且未出现快速聚集阶段。与此

同时,其Zeta电位迅速由正值转变并稳定在较大的负值区间。这一行为与单独加入整合剂或单独加入过氧化氢的体系形成鲜明对比,表明整合剂与过氧化氢在调控 CeO₂ 纳米颗粒胶体稳定性方面表现出明显不同于单独过氧化氢体系和单独整合剂体

系的稳定化行为,存在共同作用。

上述共同作用可能源于螯合剂在 CeO_2 表面的吸附行为对表面化学环境的依赖性。 CeO_2 纳米颗粒在水溶液中天然带正电,其胶体稳定性主要由表面电荷所产生的静电排斥作用维持。当螯合剂单独引入体系后,其分子中的羧基或羟基官能团可与 CeO_2 表面的Ce位点发生相互作用^[22],然而,在缺乏过氧化氢的情况下,该吸附过程可能呈现为非均一、动态且可逆的界面作用,局部削弱表面电荷排斥,从而促进颗粒间的接触和聚集。相比之下,过氧化氢的引入显著改变了 CeO_2 纳米颗粒的表面化学环境,使螯合剂在颗粒表面的吸附行为表现出更高的稳定性和持续性。在此条件下,螯合剂在 CeO_2 表面的吸附可能有助于维持较稳定的负表面电荷状态,从而增强颗粒间的静电排斥作用并抑制进一步聚集。考虑到EDTA和抗坏血酸均属于小分子配体,其是否能够形成具有显著贡献的空间位阻层仍缺乏直接证据,因此本文不对空间位阻效应进行进一步讨论。值得注意的是,EDTA与抗坏血酸可能具有不同的作用方式。EDTA主要通过羧基配位作用影响 CeO_2 表面的界面化学环境,而抗坏血酸除配位作用外还具有一定还原性,可能进一步影响 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 平衡及缺陷结构演化^[117-18]。然而,现有结果尚不足以对两者作用机制进行严格区分,相关问题仍需结合原位光谱等进一步研究。

2.4 过氧化氢与二氧化铈表面作用机理的电子结构表征(XPS与EPR)

为进一步理解过氧化氢及螯合剂共同作用对 CeO_2 纳米颗粒胶体行为的影响机理,采用X射线光电子能谱(XPS)和电子顺磁共振(EPR)技术,对 CeO_2 纳米颗粒在过氧化氢作用前后的表面价态变化及缺陷特征进行了系统分析。过氧化氢作为强氧化剂,可能与 CeO_2 表面发生氧化还原反应,从而诱导表面的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比例及氧空位(Oxygen Vacancies, V_o)分布发生调整,进而影响表面电荷重构与界面反应行为^[23-24]。XPS可用于区分 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的化学态信息,通过对Ce 3d谱线进行分峰拟合^[25-26],其中 Ce^{4+} 的特征峰包括 u'''/v''' 、 u''/v'' 及 u'/v' ;而 Ce^{3+} 的特征峰主要对应 u_0/v_0 和 u_1/v_1 。分析结果表明,初始 CeO_2 纳米颗粒样品中 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 共存;经过过氧化氢处理后, CeO_2 表面的 Ce^{3+} 相对含量出现一定程度的增加(5.5%,图5(a))。需要指出的是,该变化幅度相对有限,表明过氧化氢并未引发 CeO_2 体

相晶格结构的显著改变,而主要导致表面或近表层区域价态分布的重新调节。

为进一步探究 Ce^{3+} 相关缺陷态的变化特征^[27-28],采用EPR对样品在不同条件下进行了系统表征。测试分别在室温与77 K条件下进行,并比较了黑暗与光照条件下 CeO_2 水悬浮液及 CeO_2 -过氧化氢体系的EPR响应。如图5(c)和图5(d)所示,在77 K且无光照条件下, CeO_2 水悬浮液及 CeO_2 -过氧化氢体系均可观察到位于 $g \approx 1.964-1.965$ 的单一EPR信号峰。该信号在室温下基本不可见,符合 Ce^{3+} 顺磁中心在低温条件下由于自旋-晶格弛豫减弱而变得可探测的特征,因此该信号可归因于晶格或近表层稳定的 Ce^{3+} 缺陷中心^[29-31]。进一步比较发现,与水悬浮液相比,过氧化氢处理后的 CeO_2 在相同测试条件下,其 $g \approx 1.964-1.965$ 处的EPR信号强度明显增强,而峰位基本保持不变。这一结果表明:过氧化氢处理并未显著改变 Ce^{3+} 缺陷中心的局域电子结构类型,而是增加了可被EPR探测的 Ce^{3+} 顺磁中心数量。该信号的增强更可能源于表面或近表面缺陷态的重构及电子重新分布,而非过氧化氢对 CeO_2 晶格内部 Ce^{4+} 的直接还原。需要指出的是, Ce^{3+} 信号增强并不意味着其与Zeta电位变化之间存在严格的一一对应关系。 CeO_2 表面电位受表面羟基化状态、吸附物种组成、缺陷结构及界面反应过程等多种因素共同影响。因此,本研究认为 Ce^{3+} 增加、表面电荷反转以及胶体稳定性变化之间可能存在关联,但现有证据尚不足以建立直接定量关系。

在光照条件下,图5(c)中的EPR谱出现了典型的1:2:2:1四重峰结构,该谱型可归因于DMPO捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的特征信号,表明在光照条件下 CeO_2 可产生光生载流子并进一步诱导活性氧物种的生成^[31-32]。相比于纯水体系,过氧化氢存在时该信号强度明显增强,说明过氧化氢可作为电子或空穴参与界面反应过程,促进表面活性氧的形成。综合XPS和EPR结果可以认为,过氧化氢主要通过调控 CeO_2 表面价态分布与缺陷态特征,引发表面电荷状态的动态重构,从而影响其胶体稳定性与界面反应行为,而并未导致 CeO_2 体相结构的根本改变。这种以表面化学和电子重分布为主导的调控机制,为理解螯合剂与过氧化氢共同稳定 CeO_2 纳米颗粒提供了微观依据。通过调控氧化剂与配体共存的条件,可在不改变二氧化铈基本晶体结构的前提下,实现其表面缺陷态与胶体行为的共同调控,这对于

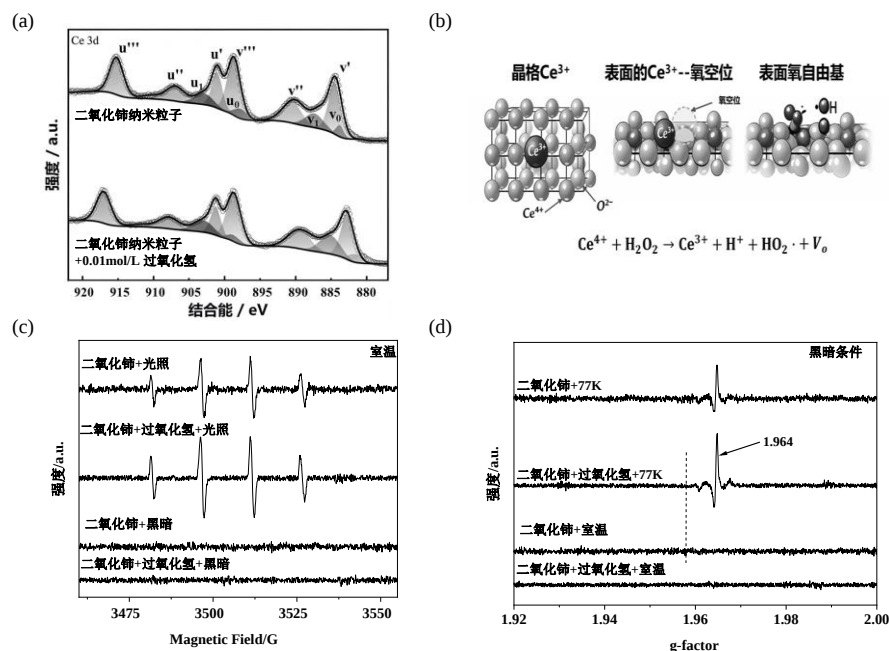


图5 二氧化铈表面与过氧化氢反应的过程表征(a)XPS数据;(b)二氧化铈表面的 Ce^{3+} 与氧空位的重排以及自由基的示意图;(c)和(d)EPR数据。过氧化氢浓度为0.01 mol/L,混合速度500 rpm

Figure.5 Process characterization of the reaction between CeO_2 surface and hydrogen peroxide: (a) XPS data; (b) Schematic illustration of Ce^{3+} rearrangement, oxygen vacancy evolution and free radical generation on the CeO_2 surface; (c, d) EPR data. The hydrogen peroxide concentration was 0.01 mol/L with a stirring speed of 500 rpm.

二氧化铈在催化、环境反应体系中的稳定应用具有潜在意义^[33]。

3 结论

本文系统研究了过氧化氢及螯合剂条件下二氧化铈纳米颗粒的胶体稳定性与表面化学演化行为,重点分析了过氧化氢浓度、搅拌条件及螯合剂共存对其粒径与表面电位动态变化的影响。结果表明, CeO_2 纳米颗粒在过氧化氢作用下表现出的聚集行为主要受表面电荷状态动态重构的控制,而非由搅拌等外部物理因素主导。当表面电位经历由正转负的过渡阶段时,颗粒间静电排斥显著削弱,从而诱发快速聚集;当电位稳定在较大负值区间后,聚集过程逐渐受抑并趋于平衡。进一步研究发现,螯合剂在缺乏过氧化氢调控时难以有效提升 CeO_2 纳米颗粒的胶体稳定性,而在过氧化氢存在条件下,螯合剂与 CeO_2 表面之间的相互作用可显著增强其胶体稳定性。结合XPS与EPR表征结果表明,过氧化氢主要通过调控 CeO_2 表面或近表层区域的价态分布与缺陷态特征,引发表面电荷重构,而未导致体相结构的显著改变。本研究强调了反应环

境对 CeO_2 纳米颗粒稳定性的影响,为理解 CeO_2 在高级氧化体系中的界面行为提供了新的视角,但螯合剂与过氧化氢联合作用的具体机制仍有待进一步研究。

参考文献

- [1] Zhang Y G, Sun J X, Pan W D, et al. CeO_2 -based catalysts for photocatalytic degradation of volatile organic compounds: a comprehensive review[J]. Journal of Environmental Management, 2025, **389**: 126146.
- [2] Han Z K, Liu W, Gao Y. Advancing the understanding of oxygen vacancies in ceria: insights into their formation, behavior, and catalytic roles[J]. Journal of the American Chemical Society Au, 2025, **5**(4):1549–1569.
- [3] Ta K M, Neal C J, Coathup M, et al. The buffering activity of ceria toward reactive oxygen species: a density functional theory perspective[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2025, **129** (26): 11989–12005
- [4] Chai M Q, Xing R J, Chen J F, et al. Atomic Pd sites on CeO_2 nanorods for highly selective hydrogen peroxide generation and efficient degradation of organic pollutants[J]. American Chemical Society Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(3): 1391–1400.
- [5] Cheng T Q, Yuan B, Zhao C, et al. Fine-tuned Ce electron density directs H_2O_2 activation pathway in industrially employable CeO_2 nanozymes for ~100% specificity and boosted activity in (Bromo) peroxidase mimicking[J]. Chemical Engineering Journal, 2026,

- 529: 172970.
- [6] Han Z P, Li Z, Li Y, et al. Enhanced electron transfer and hydrogen peroxide activation capacity with N, P-codoped carbon encapsulated CeO₂ in heterogeneous electro-Fenton process[J]. Chemosphere, 2022, **287**: 132154.
- [7] Liu B, Pan Y, Han Z X, et al. Interplay of structural properties and redox behavior in CeO₂ nanoparticles: impact on reactivity and bioavailability[J]. Environmental Science & Technology, 2025, **59**(9): 4641–4651.
- [8] Konsolakis M, Lykaki M. Recent advances on the rational design of non-precious metal oxide catalysts exemplified by CuO_x/CeO₂ binary system: implications of size, shape and electronic effects on intrinsic reactivity and metal-support interactions[J]. Catalysts, 2020, **10**(2): 160.
- [9] Maddheshiya S, Rajwani P, Nara S. Effect of precipitant on pro-oxidative and antibacterial properties of CeO₂ nanoparticles—an experimental study[J]. Nanoscale Advances, 2024, **6**(19): 4956–4968.
- [10] Li P J, Yuan W, Hu K. Porous CeO₂ nanozyme with visible-light-enhanced catalase-mimicking activities by ligand-to-metal charge transfer[J]. iScience, 2025, **28**(4): 112149.
- [11] Zhang Y W, Chao C, Pineda M, et al. Redox-driven agglomeration and dissolution of cerium oxide nanoparticles in hydrogen peroxide solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **521**(000): 12.
- [12] Quici N, Marfa E. M, Gettar R T, et al. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, **71**(3–4): 117–124.
- [13] Estevez A, Ganesana M, Trentini J, et al. Antioxidant enzyme-mimetic activity and neuroprotective effects of cerium oxide nanoparticles stabilized with various ratios of citric acid and EDTA[J]. Biomolecules, 2019, **9**(10): 562.
- [14] Hwang S, Park J, Kim W. The stability evaluation of ceria slurry using polymer dispersants with varying contents for chemical mechanical polishing process[J]. Polymers, 2024, **16**(24): 3593.
- [15] Brugnoli L, Miyatani K, Akaji M, et al. New atomistic insights on the chemical mechanical polishing of silica glass with ceria nanoparticles[J]. Langmuir, 2023, **39**(15): 5527–5541.
- [16] Liu Y H, Lu Z M, Wang J J, et al. Nano-CeO₂ for the photocatalytic degradation of the complexing agent citric acid in Cu chemical mechanical polishing[J]. Applied Sciences, 2024, **14**(18): 8285.
- [17] Xu Y, Wang C, Hou J, et al. Strategies and relative mechanisms to attenuate the bioaccumulation and biotoxicity of ceria nanoparticles in wastewater biofilms[J]. Bioresource Technology, 2018, **265**: 102–109.
- [18] Wang X, Wu Y, Qiu M J, et al. EDTA regulation of CeO₂ crystallization process and analysis of polishing modes and mechanisms corresponding to abrasives with different properties[J]. Applied Surface Science, 2026, **731**: 166180.
- [19] Lee G, Lee K, Sun S, et al. Engineering SiO₂ nanoparticles: a perspective on chemical mechanical planarization slurry for advanced semiconductor processing[J]. KONA Powder and Particle Journal, 2025, **42**: 79–99.
- [20] He L L, Ren Y H, Fu Y Y, et al. Morphology-dependent catalytic activity of Ru/CeO₂ in dry reforming of methane[J]. Molecules, 2019, **24**(3): 526.
- [21] Ramirez Arenas L, Le Coustumer P, Ramseier Gentile S, et al. Removal efficiency and adsorption mechanisms of CeO₂ nanoparticles onto granular activated carbon used in drinking water treatment plants[J]. Science of the Total Environment, 2023, **856**: 159261.
- [22] Pulido-Reyes G, Briffa S M, Hurtado-Gallego J, et al. Internalization and toxicological mechanisms of uncoated and PVP-coated cerium oxide nanoparticles in the freshwater alga: chlamydomonas reinhardtii[J]. Environmental Science: Nano, 2019, **6**(6): 1959–1972.
- [23] Filippova A D, Sozarukova M M, Baranchikov A E, et al. Peroxidase-like activity of CeO₂ nanozymes: particle size and chemical environment matter[J]. Molecules, 2023, **28**(9): 3811.
- [24] Damatov D, Mayer J M. (Hydro)peroxide ligands on colloidal cerium oxide nanoparticles[J]. Chemical Communications, 2016, **52**(67): 10281–10284.
- [25] Zhang Y W, Chao C, Pineda M, et al. Redox-driven agglomeration and dissolution of cerium oxide nanoparticles in hydrogen peroxide solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **521**: 166881.
- [26] Patil S, Kuiry S C, Seal S. Nanocrystalline ceria imparts better high-temperature protection[J]. Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004, **460**(2052): 3569–3587.
- [27] Mao Z T, Lustemberg P G, Rumpitz J R, et al. Ni nanoparticles on CeO₂(111): energetics, electron transfer, and structure by Ni adsorption calorimetry, spectroscopies, and density functional theory[J]. American Chemical Society Catalysis, 2020, **10**(9): 5101–5114.
- [28] Saraf N, Barkam S, Pepler M, et al. Microsensor for limonin detection: an indicator of citrus greening disease[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, **283**: 724–730.
- [29] Sarkar S, Singh A K, Kulkarni A R. In situ O₂-releasing quantum dot composites with enhanced radical scavenging behaviour, biosafety, and broadband UV shielding applications[J]. Materials Today Chemistry, 2024, **39**: 102162.
- [30] Rakhmatullin R M, Semashko V V, Korableva S L, et al. EPR study of ceria nanoparticles containing different concentration of Ce³⁺ ions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, **219**: 251–257.
- [31] Macchi C, Procópio A M S, Rocha L S R, et al. Electric properties change during morphological evolution of CeO₂ nanostructures: synergy between bulk and surface defects[J]. American Chemical Society Omega, 2024, **9**(41): 42172–42182.
- [32] Xu L, Yang N, Xu T, et al. Enhancing visible-light photocatalytic activity of AgCl photocatalyst by CeO₂ modification for degrading multiple organic pollutants[J]. Nanomaterials, 2025, **15**(7): 537.
- [33] Soria J, Coronado J M, Conesa J C. Spectroscopic study of oxygen adsorption on CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst supports[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1996, **92**(9): 1619–1626.