

纳米 CeO_2 的制备及形成机制研究

聂翔鹏, 唐禹旻, 庞育文, 赵昀云, 朱归胜*

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 电子信息材料与器件教育部工程研究中心,
广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:为实现纳米 CeO_2 的可控制备, 采用醇水溶剂热法一步合成了空心八面体纳米氧化铈颗粒, 系统研究了铈源浓度、反应温度及时间、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)添加量及无水乙醇体积比对 CeO_2 颗粒微观形貌的影响及形成机理。结果表明铈源浓度及反应温度对 CeO_2 颗粒粒径具有显著影响, 在 0.03 mol/L 的低铈源浓度下, 获得了平均粒径为 108.9 nm 的立方萤石相氧化铈颗粒, 在 140℃ 的低反应温度下, 获得的颗粒平均粒径为 61.46 nm, 随铈源浓度增加与反应温度升高, CeO_2 颗粒粒径均呈现增大趋势。反应时间决定了颗粒内部的溶解程度, 在反应时间为 24 h 下能够获得空心 CeO_2 颗粒。PVP 添加量及无水乙醇体积比在适当范围时能够协同在 CeO_2 颗粒的形成过程中提供空间位阻作用防止颗粒团聚, 并且实现前驱体晶粒自组装形成类球状至八面体 CeO_2 颗粒。为制备不同大小的八面体氧化铈及空心氧化铈提供了一种简单有效的方法。

关键词: 纳米氧化铈; 溶剂热; 形貌调控; 反应机理

中图分类号: TB383.3; TQ133.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0150-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.026

Study on the preparation of CeO_2 nanoparticles and the formation mechanism

NIE Xiang-peng, TANG Yu-yang, PANG Yu-wen, ZHAO Yun-yun, ZHU Gui-sheng*

(Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Electronic Information Materials and Devices Engineering
Research Center of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of
Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: To achieve the controllable synthesis of CeO_2 nanoparticles, hollow octahedral cerium oxide nanoparticles were successfully prepared via a one-step solvothermal method using an alcohol-water solvent system. The effects of cerium precursor concentration, reaction temperature and time, polyvinylpyrrolidone (PVP) dosage, and the volume ratio of absolute ethanol on the microscopic morphology and formation mechanism of CeO_2 particles were systematically investigated. The results indicate that both cerium precursor concentration and reaction temperature have significant influences on the particle size of CeO_2 . At a low cerium precursor concentration of 0.03 mol/L, cubic fluorite-phase CeO_2 particles with an average size of 108.9 nm were obtained. At a relatively low reaction temperature of 140℃, the average particle size was 61.46 nm. With increasing cerium precursor concentration and rising reaction temperature, the particle size of CeO_2 exhibited a clear increasing trend. The reaction time was found to determine the extent of internal dissolution of the particles, and hollow CeO_2 structures were successfully formed when the reaction time reached 24 h. Within an appropriate range, the addition of PVP and the volume ratio of absolute ethanol synergistically provided steric hindrance during particle formation, effectively preventing aggregation. Meanwhile, they facilitated the self-assembly of precursor crystallites, leading to the evolution of CeO_2 particles from near-spherical to octahedral morphologies. This study provides a simple and effective approach for the preparation of octahedral and hollow cerium oxide nanoparticles with tunable sizes.

Key words: cerium oxide nanoparticles; solvothermal method; morphological control; formation mechanism

氧化铈(CeO_2)是一种具有独特物理化学性质的重要稀土氧化物材料。其核心特性源于其 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 之间的可逆转换, 由此可以产生可逆的氧空位缺陷, 这使得其具有良好的催化活性。相较于传统微米级氧化铈材料, 纳米尺度的氧化铈则在氧空位浓度、比表面积及表面活性等方面表现出更为显著的优势, 使其被广泛应用在许多领域中。作为化学

机械抛光(CMP)^[1-4], Ce^{3+} 与 Si 的化学反应活性使其在单晶硅晶圆抛光上展现出独有的高抛光速率以及高表面平整度^[5-6], 在芯片工业中发挥出重要作用。高催化活性也使它在催化制氢^[7-8]、污染治理^[9-10]、燃料电池^[11] 及化工合成中展现出巨大潜力。此外, 在紫外屏蔽^[12]、导电陶瓷、生物医学^[13-15] 等领域也表现出超越传统材料的性能。

收稿日期: 2026-04-23; 修回日期: 2026-06-11

基金项目: 广西科技计划项目(桂科 AD23023013); 桂林市科学研究与技术开发计划项目(20220120-1)

作者简介: 聂翔鹏(2001-), 男, 硕士生, NieXiangPeng@163.com; 朱归胜(1981-), 男, 博士, 教授, 研究方向为电子信息材料与器件、新能源材料与器件的制备和产业化, 通讯联系人, zhuguisheng@guet.edu.cn。

氧化铈的粉体形貌很大程度上决定了粉体的性能,其暴露晶面中的 $\{100\}$ 面与 $\{111\}$ 面之间的比例及颗粒尺寸大小等,都会直接影响其表面活性物种的数量与反应活性^[16]。尤其在 CMP 抛光中,氧化铈的形状也会直接影响其在抛光中的切削性能^[17],八面体颗粒具有点、线、面 3 种切削方式,相较于其他形状,能够带来更高的抛光速率^[18]。而空心结构还具有更高的比表面积^[19],能提供更多的催化活性位点,使其在催化领域也具有独特的优势。因此,空心八面体氧化铈具有广泛的应用场景。

本文通过调控铈源浓度,反应温度及时间,PVP 添加量,无水乙醇比例,系统性地研究了制备条件对纳米 CeO_2 颗粒的大小、形貌及分散性的影响规律,获得了纳米氧化铈粒径及形貌的调控方法,并进一步对其演变机制进行探讨,为合成不同尺寸的单分散空心八面体氧化铈颗粒提供了实验依据。

1 材料与试剂

1.1 试剂

六水合硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮 $[(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n]$,分子量 10 000,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇(分析纯),西陇科学股份有限公司。

1.2 仪器

傅里叶红外分析测试仪(FT-IR,型号 VERTEX 70V),德国 Bruker 公司;X 射线衍射仪(XRD,型号 SmartLab),日本株式会社理学;场发射扫描电子显微镜(SEM,型号 Quanta FEG-450 型),美国赛默飞世尔科技公司;透射电子显微镜(TEM,型号 TECNAI G2 F30),美国 FEI 公司。

2 实验方法

2.1 CeO_2 粉体的制备

以六水合硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为铈源,无水乙醇、去离子水为混合溶剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP K15,分子量 10000)为表面活性剂,采用溶剂热法制备 CeO_2 粉体。具体制备方法为:将去离子水与无水乙醇混合,形成 80 mL 的醇水混合溶剂,其中无水乙醇占溶剂体积 25%;将 1.737 g 六水合硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 添加至上述醇水混合溶剂中,磁力搅拌 15 min,获得浓度为 0.05 mol/L 的硝酸铈溶液。将 0.76 g 聚乙烯吡咯烷酮(分子量

10 000)溶解于上述硝酸铈溶液中,在常温下搅拌 30 min,随后超声分散 15 min;将混合溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 180℃ 下反应 12 h,形成氧化铈悬浮液;对所得悬浮液分别用去离子水、无水乙醇离心洗涤 3 次,经过 60℃ 烘干 12 h 得到纳米 CeO_2 粉体。

2.2 测试与表征

使用傅里叶红外分析测试仪扫描材料的 FT-IR 光谱,使用 X 射线衍射仪对纳米 CeO_2 粉体进行物相分析,测试条件:Cu $\text{K}\alpha$ 辐射,扫描电压 45 kV,扫描电流 200 mA,扫描范围为衍射角 $2\theta = 20 \sim 75^\circ$,步长为 0.02° ,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。采用场发射扫描电子显微镜观察材料的微观形貌,扫描电压为 10 kV。通过 Nano Measurer 软件统计计算(300 ~ 500 个粒子) CeO_2 粒径。

3 结果与讨论

3.1 反应过程

通过傅里叶红外光谱(FT-IR)分析产物,如图 1 所示。在 565 cm^{-1} 处出峰表明产物为 CeO_2 。而在 3536 cm^{-1} 和 1647 cm^{-1} 左右出峰分别为水的伸缩振动和弯曲振动峰。在 1545 cm^{-1} 和 1437 cm^{-1} 处的吸收峰为羧基的伸缩振动峰。上述结果表明在固体产物中有羧基化合物的存在,同时未观测到氨基基团的伸缩振动峰。可以推测这很有可能是聚乙烯吡咯烷酮水解脱氨产生的 4-羟基丁酸。

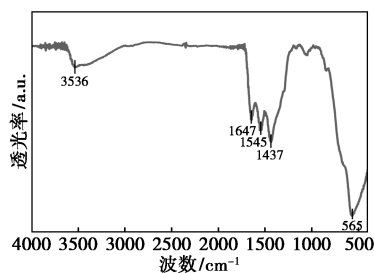
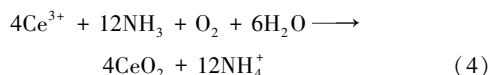
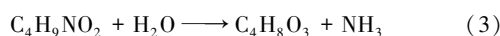
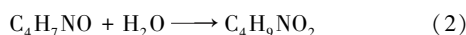
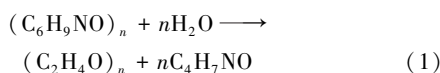


图 1 反应产物的 FT-IR 光谱

具体的反应过程为聚乙烯吡咯烷酮中的吡咯烷酮环,在反应的高温高压环境下脱乙烯,形成吡咯烷酮环及聚乙烯醇,吡咯烷酮环进一步发生开环水解为 4-氨基丁酸,4-氨基丁酸进一步水解为 4-羟基丁酸,并且释放出氨。反应釜内呈现微碱性环境, Ce^{3+} 在微碱性环境下反应生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 并在釜内 O_2 的作用下将 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 氧化为 CeO_2 。化学反应方程式如式(1)~式(4)所示。



3.2 铈源浓度对 CeO_2 形貌的影响

图2是改变铈源浓度、在铈源浓度为0.03~0.07 mol/L下制备的 CeO_2 的SEM图。当硝酸铈添加量为0.03 mol/L时,得到的 CeO_2 颗粒平均粒径为108.9 nm,随硝酸铈添加量的增加,得到的 CeO_2 颗粒逐渐增大,硝酸铈添加量增加至0.07 mol/L时, CeO_2 颗粒的平均粒径增加至141.76 nm。由于参与反应的 Ce^{3+} 浓度增加,反应获得的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 前驱体增加,会导致有更多的产物参与到晶体生长的过程中,促进晶体长大,进而导致颗粒粒径增大。改变铈源浓度对氧化铈的表面形貌影响较小,大多数颗粒均呈现主要暴露晶面为 $\{111\}$ 晶面的八面体。根据图3(b)的粒径雷达图,随铈源浓度增加,粒度分布也随之变宽,各浓度下均保持了较好的分散性。

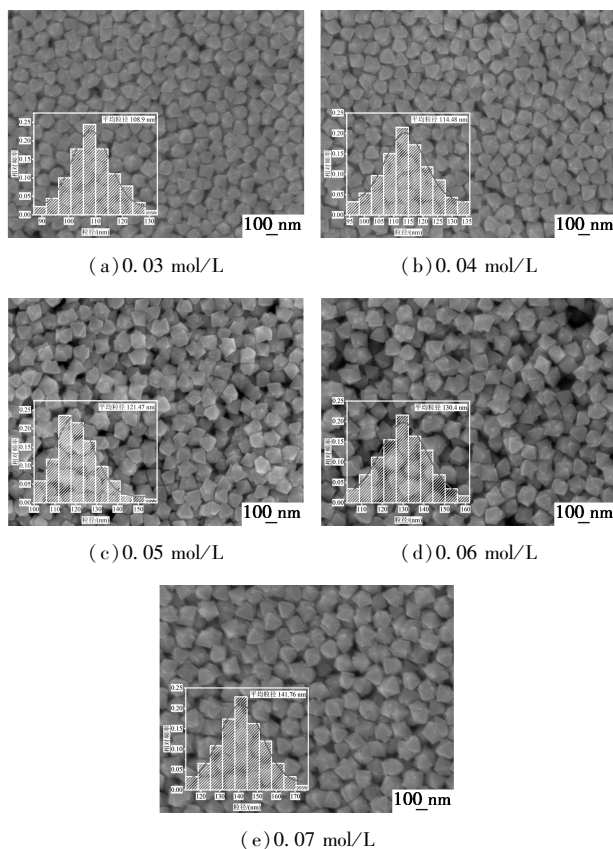
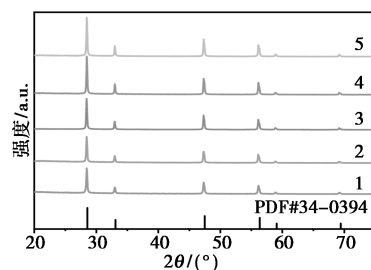


图2 不同铈源浓度得到 CeO_2 样品的SEM图

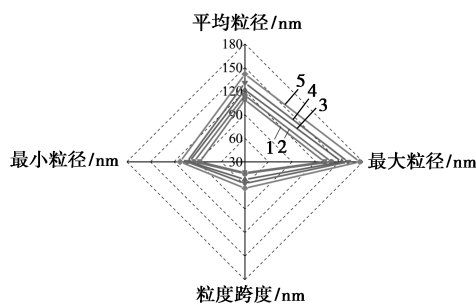
通过图3(a)的XRD图分析制得 CeO_2 的相组

成,不同铈源浓度下制备的 CeO_2 在28.44、32.98、47.32、56.14、58.88°和69.16°(2θ)处产生衍射峰,与立方萤石相氧化铈(PDF#34—0394)的衍射结果(28.5、33.1、47.5、56.3、59.1°和69.4°(2θ)处形成衍射峰)存在0.2°左右的向低角度的峰偏移。这是晶体中氧空位缺陷引起的。由于在水热反应的过程中密闭的反应环境,体系内的氧主要来源于溶解氧以及釜内的少量空气,整个反应过程中相对处于缺氧环境,容易形成氧空位缺陷。缺少氧的 Ce^{4+} 会还原为 Ce^{3+} 来保持电荷平衡, Ce^{3+} 离子半径略大于 Ce^{4+} , 导致晶格膨胀,进而导致晶面间距的增大。根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$, 氧空位缺陷的存在会使晶面间距 d 增大, d 增大会导致衍射角 2θ 减小,对应的衍射峰则向低角度偏移^[20]。根据XRD衍射



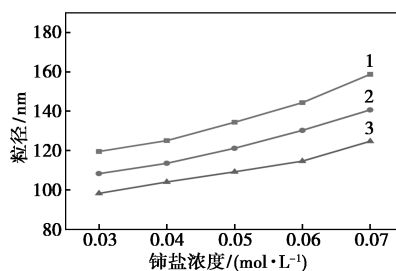
1—0.03 mol/L; 2—0.04 mol/L; 3—0.05 mol/L;
4—0.06 mol/L; 5—0.07 mol/L

(a) XRD图谱



1—0.03 mol/L; 2—0.04 mol/L; 3—0.05 mol/L;
4—0.06 mol/L; 5—0.07 mol/L

(b) 粒径雷达图



1— D_{90} 粒径; 2— D_{50} 粒径; 3— D_{10} 粒径
(c) CeO_2 样品的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分布图

图3 不同铈源浓度得到 CeO_2 样品的物相结构表征图及粒径分布图

结果可以得到, 铈源浓度在 $0.03 \sim 0.07 \text{ mol/L}$ 内不会改变 CeO_2 的相结构, 通过醇水溶剂热法能够获得结晶性良好且无杂峰的立方萤石相 CeO_2 [图 3(c)]。

3.3 水热反应时间对 CeO_2 形貌的影响

图 4 是在 6、24 h 及 36 h 下制备的 CeO_2 的 SEM 图。结合图 2(c), 样品颗粒在 6 h 及 12 h 反应时间下呈现较均一的八面体。根据图 5(a) 所示, 在 6 h 反应时间下样品的 TEM 显示样品颗粒边缘与颗粒中心不存在明显的亮度差异, 此时样品为实心颗粒。反应时间为 24 h 时, 样品形貌的均一性下降。如图 5(b) 所示, 在 24 h 反应时间下样品的 TEM 图像显示有样品颗粒边缘与中心出现明显的亮度差异, 此时部分样品颗粒呈现空心结构。根据图 4(c) 可知,

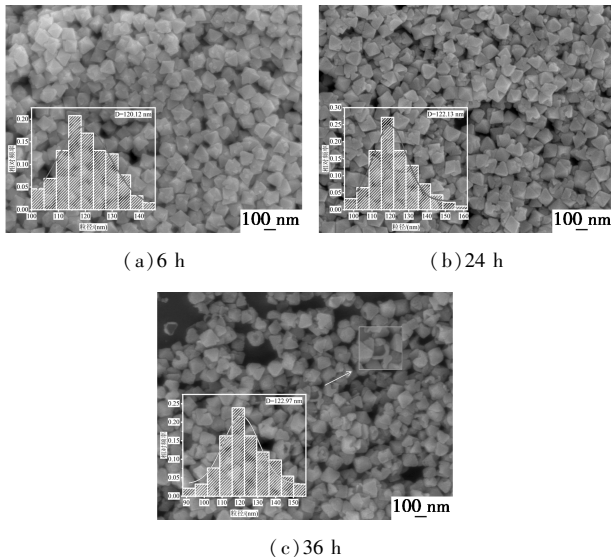


图 4 不同反应时间得到 CeO_2 样品的 SEM 图

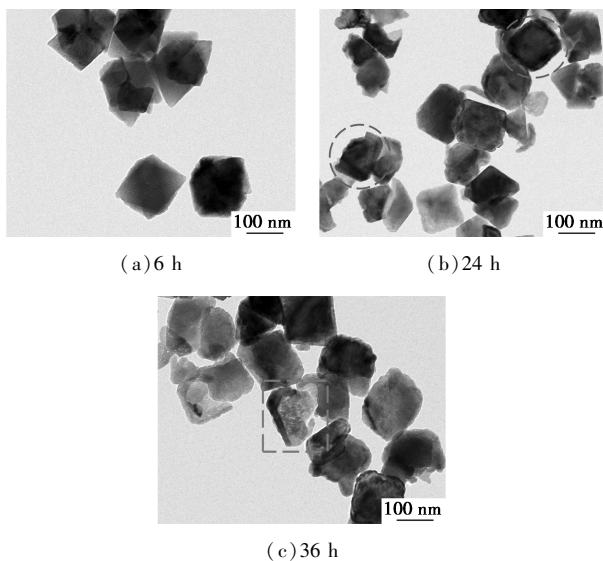
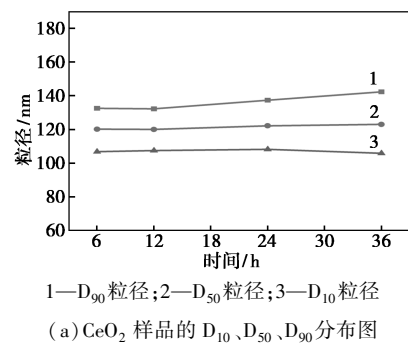


图 5 不同反应时间得到 CeO_2 样品的 TEM 图

在 36 h 水热时间下, 产生了许多形貌不规则的破碎颗粒, 部分破碎的颗粒内部存在空腔, 此时的 CeO_2 颗粒具有空心结构。图 5(c) 为 36 h 反应时间下样品的 TEM 图像, 破碎的样品颗粒可清晰的观测到空心颗粒的壳层是由许多的小晶粒组成的, 这说明所制备得到的 CeO_2 颗粒是由小的前驱体纳米晶粒通过自组装形成的。这是由于反应前期形成的前驱体纳米颗粒由于其尺寸较小, 具有较高的表面能, 为了降低表面能, 颗粒与颗粒之间自发的沿 $\{111\}$ 主要暴露晶面聚集, 使体系自由能下降, 最终通过这种有序的自组装而形成较大的八面体颗粒^[21]。

综合上述结果与分析, 可确定八面体空心 CeO_2 形貌演变机制, 如图 7 所示。根据奥斯特瓦尔德熟化理论 (Ostwald Ripening)^[22-23], 位于颗粒内部的晶体往往是在成核和晶体生长的早期形成的微晶, 相对外层的晶粒较小, 会具有较高的表面能, 其溶解度也会更大, 而那些形成于后期在外表面的晶体比较大, 溶解度较低。因此, 随反应时间增加, 八面体的内部中心区域的晶体逐渐溶解, 并通过孔隙疏向外转移, 从而产生空腔, 形成空心结构。反应时间继续增加, 颗粒的壳层会因为不断的溶解逐渐减薄, 并发生碎裂, 最终导致颗粒整体破碎。根据图 6 粒径雷达图, 由于这种“溶解-再结晶”的过程, 并随着时间的延长导致颗粒破碎, 最终使产物的粒径分布随反应时间延长而变宽。



(a) CeO_2 样品的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分布图

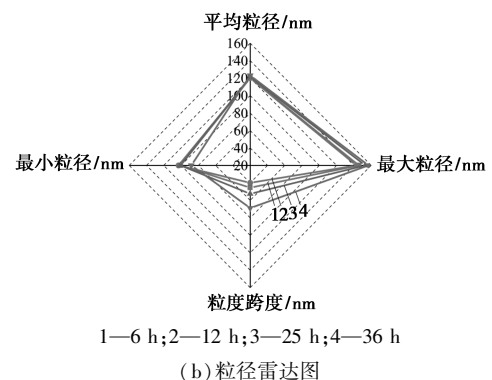
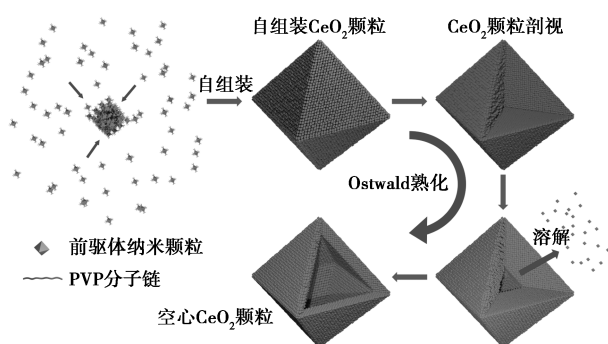
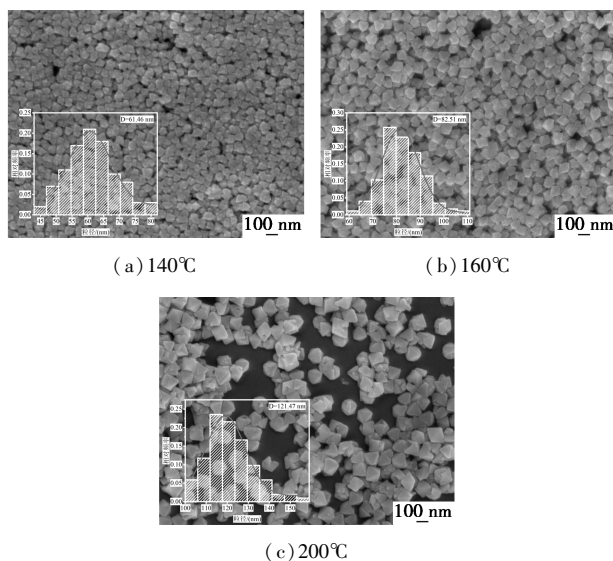
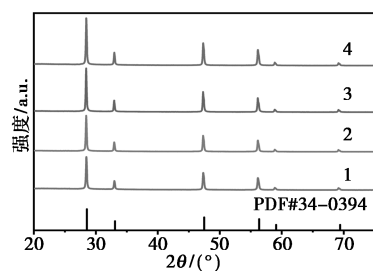


图 6 不同反应时间得到 CeO_2 样品的粒径分布图

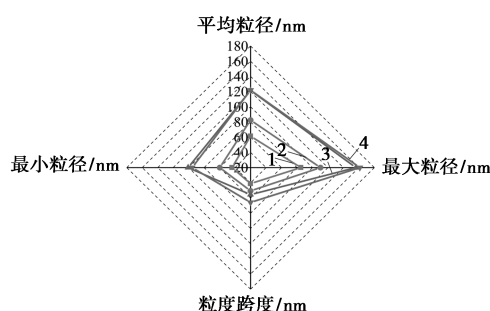
图 7 空心 CeO_2 演变机制示意图

3.4 反应温度对 CeO_2 形貌的影响

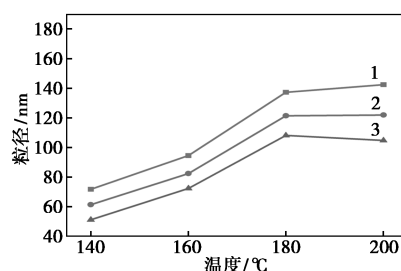
图 8 的 SEM 图像显示,在不同反应温度下,制备得到的 CeO_2 形貌均呈现为八面体,分散性良好。在 140°C 下,生成产物颗粒平均粒径为 61.46 nm ,随水热反应温度的升高,促进 PVP 水解脱氨,溶剂中碱环境增强,生成了更多 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 前驱体参与晶体生长的过程中。更高的温度同时使离子的扩散速率加快,更多的离子在晶体表面快速沉积,促进晶体生长,促使 CeO_2 颗粒粒径呈现增大趋势。结合图 2 (c) 的 180°C 制备的样品,随温度增加至 180°C 时,生成产物颗粒平均粒径为 121.47 nm ,继续增加温度至 200°C ,颗粒平均粒径为 121.44 nm ,颗粒不再发生明显长大,说明反应物在 180°C 下已经较为充分反应。图 9 的粒径雷达图显示了随温度升高至 200°C ,制备的样品颗粒粒径分布变宽,结合图 8 (c),样品颗粒棱角处更加圆润,出现溶解迹象,说明更高的温度加速了颗粒的溶解,促进了奥斯特瓦尔德熟化的过程。

图 8 不同反应温度得到 CeO_2 样品的 SEM 照片1— 140°C ; 2— 160°C ; 3— 180°C ; 4— 200°C

(a) XRD 图谱

1— 140°C ; 2— 160°C ; 3— 180°C ; 4— 200°C

(b) 粒径雷达图

1— D_{90} 粒径; 2— D_{50} 粒径; 3— D_{10} 粒径(c) CeO_2 样品的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分布图图 9 不同反应温度得到 CeO_2 样品的物相结构表征图与粒径分布图

根据图 9 的 XRD 衍射峰可以得到不同反应温度下生成的 CeO_2 的相均对照立方萤石相 CeO_2 标准卡片 (PDF#34—0394), 结晶性良好且无杂峰。

3.5 无水乙醇体积比对 CeO_2 形貌的影响

图 10 (a) ~ (e) 是无水乙醇占溶剂体积比为 6.25%、12.5%、18.75%、31.25% 及 37.5% 下制备的 CeO_2 的 SEM 图。在体系溶剂为纯水时,反应产物沉淀于反应釜底部,无法获得粉体颗粒,此时 PVP 没有发挥分散剂的作用,这很有可能是由于 PVP 分子链在水中会较为舒展^[24],呈现长链状,容易产生桥联作用,导致一条 PVP 分子链会吸附多颗颗粒,使颗粒与颗粒被连接在一起,形成团聚,在高压条件下,最终被压实。

在 6.25% 乙醇体积比下能够获得分散的、表面不规则的类球状颗粒,表面几乎观测不到规则三角

形的 $\{111\}$ 晶面,这是因为在较少的无水乙醇添加量下,PVP 分子链开始优先吸附乙醇,改变了 PVP 分子链在溶液中的行为,使其有收缩卷曲的趋势^[25],抑制 PVP 分子链连接多颗颗粒,因此获得了分散的颗粒。但水的介电常数很高,少量乙醇无法显著降低溶液的介电常数,受高介电常数的影响,导致纳米晶粒定向附着趋向较差^[26-27],无法很好地沿 $\{111\}$ 晶面进行自组装,限制了纳米晶粒间进行有序自组装的过程。最终形成了表面凹凸不平的颗粒。

结合图 10(c)的 SEM 图可知,无水乙醇体积比在 12.5% 及 25% 时,能够观测到颗粒表面出现规则三角形特征的 $\{111\}$ 晶面,在该范围内,颗粒的形貌及粒径不会发生显著改变。此时无水乙醇与 PVP 分子链发挥协同作用,良好的包裹纳米晶粒,抑制桥

联作用,并且使溶液介电常数得到有效降低,增强纳米晶粒定向附着趋向,促进纳米晶体间有序的自组装,最终得到表面相对光滑且规则的分散颗粒。

当无水乙醇体积比增至 31.25% 时,平均粒径为 194.21 nm,颗粒间通过团聚融合生长为二次颗粒现象急剧增加,颗粒粒径急剧增大[图 10(f)]。此时 PVP 分子链对水的优先吸附系数上升,使 PVP 分子链再次舒展开,导致连接多颗颗粒,产生二次颗粒。当无水乙醇体积比增至 37.5% 时,颗粒间团聚十分严重,产生了链状的团块,这是由于桥联效应加剧,颗粒与颗粒通过 PVP 分子链连接在一起,导致体系分散性急剧下降。结合上述结果,单一的 PVP 在水中无法提供良好的空间位阻作用,还需要适量无水乙醇的加入改善 PVP 分子链的行为,才能协同为体系提供良好的分散性能。

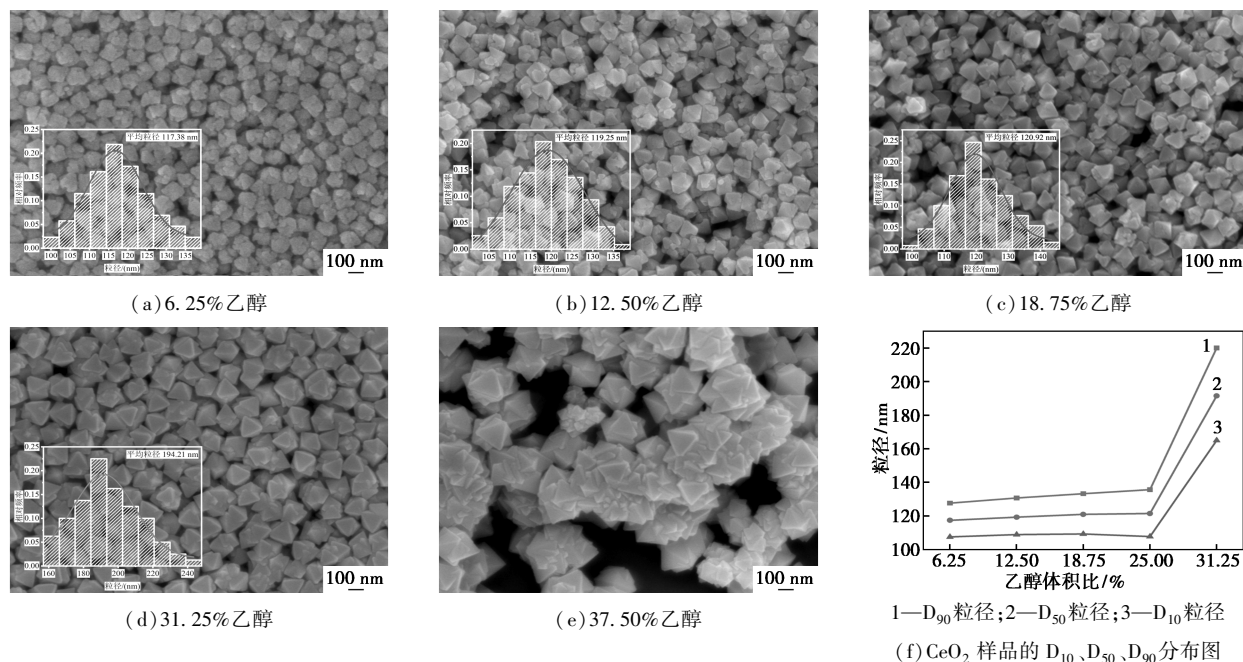


图 10 不同无水乙醇体积比得到 CeO_2 样品的 SEM 图及样品的粒径分布图

3.6 PVP 添加量对 CeO_2 形貌的影响

图 11(a)~(e)为 PVP 添加量为 0.456~1.064 g 时制备的 CeO_2 的 SEM 图。当 PVP 添加量为 0.456 g 时,样品颗粒可以观测到存在典型特征的三角形 $\{111\}$ 晶面,但颗粒之间融合生长为二次颗粒的现象较为严重,颗粒较为不规则。PVP 较少时不足以完全、均匀地覆盖所有新生成的颗粒。这样 PVP 所提供的空间位阻保护层不完整,颗粒之间容易通过范德华力相互吸引,发生团聚,并融合生长,最终形成大的、不规则的嵌合颗粒。随着 PVP 添加量增加至 0.608 g 时,PVP 覆盖率增加,空间位阻增强,样品颗粒相互融合生长的二次颗粒减少,粒径也随之

减小,但此时依然存在较多的二次颗粒。当 PVP 添加量为 0.76 g 时,大多呈现为由 8 个三角面组成的单个八面体,此时 PVP 能够较好的提供的空间位阻保护层,以抑制颗粒间的团聚生成二次颗粒,根据图 11(f),此时能够获得最窄的粒度分布。当 PVP 添加量增加至 0.912 g 及 1.064 g 时,可以观测到粒子持续减小,但颗粒粒度分布变宽,更多的 PVP 分子链更好地包裹晶粒,抑制颗粒生长,但是过多的 PVP 分子链之间可能相互缠绕,在溶液中形成动态的“软模板”或胶束结构,在颗粒与颗粒之间牵拉,导致颗粒聚集融合生长,最终导致颗粒形成不规则的二次颗粒。

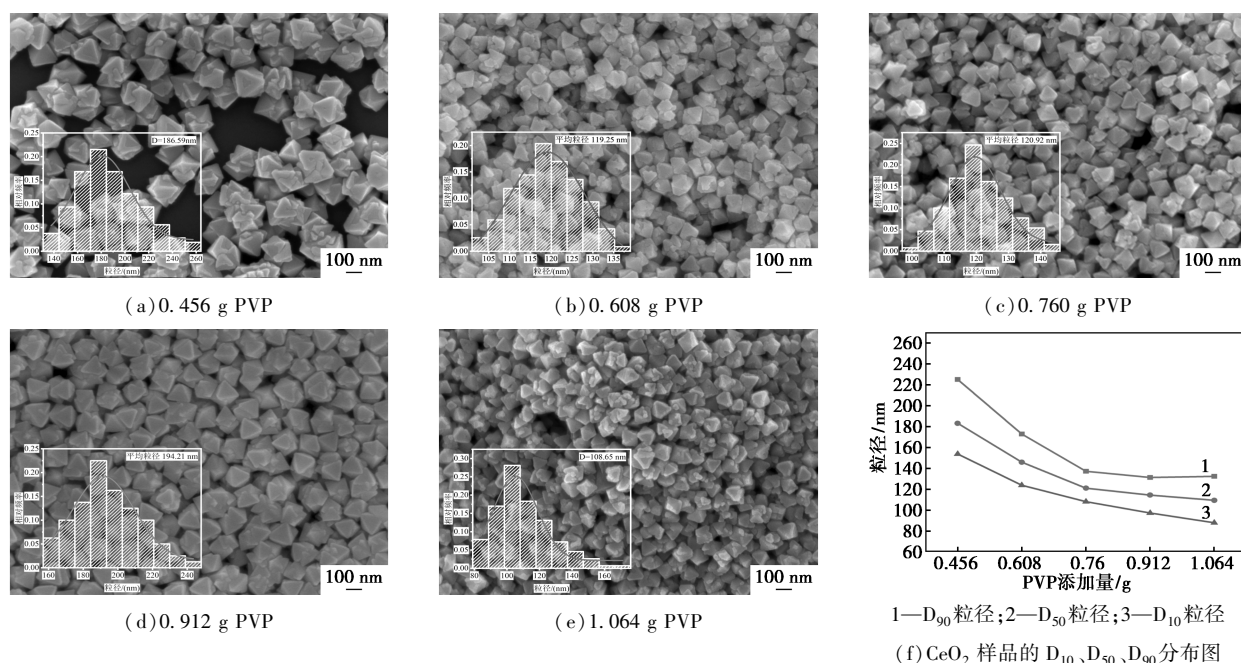


图 11 不同 PVP 添加量得到 CeO_2 样品的 SEM 图及粒径分布图

综合上述结果与分析,可以得到八面体 CeO_2 形貌演变机制,如图 12 所示。 CeO_2 通常由 6 个 $\{100\}$ 面、8 个 $\{111\}$ 面和 12 个 $\{110\}$ 面组成^[24]。其中, $\{111\}$ 晶面表面能最低、最稳定。而 $\{100\}$ 晶面及 $\{110\}$ 面则具有较高表面能,也较为不稳定,均为极性表面。 $\{100\}$ 及 $\{110\}$ 极性表面由于其高表面能和悬空键,会具有强烈的倾向去吸附溶液中的分子或离子以降低其表面能。PVP 分子链上具有极性的一端就会优先与 CeO_2 的 $\{100\}$ 晶面及 $\{110\}$ 晶面吸附,在 $\{100\}$ 及 $\{110\}$ 晶面形成一层保护膜,抑制这些晶面的生长。而 $\{111\}$ 面作为最稳定的晶面,极性分子在 $\{111\}$ 面上的吸附作用则会弱得多,当所有 $\{100\}$ 及 $\{110\}$ 晶面方向的生长都被强烈抑制,晶体最终完全由 8 个生长速度相对较快的 $\{111\}$ 面包围,最终使 CeO_2 颗粒生长成为完美的八面体,而这些微小的八面体颗粒再通过定向附着,在低介电常数的醇水溶剂中,实现有序的自组装形成了更大的规则八面体颗粒。

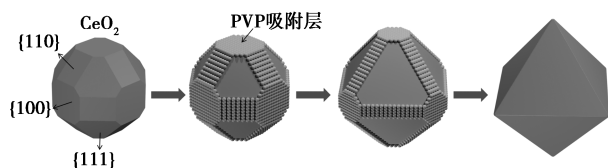


图 12 八面体 CeO_2 演变机制示意图

4 结论

通过醇水溶剂热法一步合成了纳米氧化铈。通

过减少铈源浓度或降低反应温度可使产物颗粒粒径减小,当铈源浓度为 0.03 mol/L 时,可制备得到平均粒径为 108.9 nm 的立方萤石相 CeO_2 颗粒。反应温度从 180℃ 降低至 140℃,颗粒平均粒径从 121.47 nm 缩小至 61.46 nm。通过调控反应时间,在 24 h 反应时间下,利用奥斯特瓦尔德熟化机制可实现空心 CeO_2 颗粒的制备。无水乙醇体积比为 25% 时,PVP 最适添加量为 0.76 g,可以获得粒度分布窄、形貌规则的八面体氧化铈。无水乙醇的加入对整个体系的分散性至关重要,在以纯水作为溶剂的情况下,反应无法获得粉体,乙醇最适体积比为 12.5%~25%,此时可以促进前驱体晶粒进行有序自组装获得分散性良好的规则八面体 CeO_2 颗粒。当乙醇体积比增加至 31.25% 及以上时,体系的分散性将会急剧恶化,导致粉体颗粒团聚。本研究提供了一种利用醇水溶剂热一步合成八面体空心纳米氧化铈的简便方法。

参考文献

- [1] Chen C, Liu Y, Li X, *et al.* Improvement of chemical mechanical polishing performance by introducing N—Si bond via external coating of cerium oxide with ZIF-8[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 50:104488.
- [2] Chen A, Wang T, Chen Y, *et al.* Development of polystyrene/polyaniline/ceria (PS/PANI/ CeO_2) multi-component abrasives for photochemical mechanical polishing/planarization applications[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 575:151784.
- [3] Cheng J, Huang S, Li Y, *et al.* RE (La, Nd and Yb) doped CeO_2

- abrasive particles for chemical mechanical polishing of dielectric materials; Experimental and computational analysis [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144668.
- [4] Zhang Z, Wang N, Wang X, *et al.* Enhanced chemical mechanical polishing (CMP) performance of porous self-assembled spherical cerium oxide via RE(La/Pr/Nd) doping[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 679: 161236.
- [5] Ren G, Wan G L, Wang S. Innovative synthesis of CeO_2 nanoparticles for advanced chemical mechanical polishing[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 705: 135764.
- [6] Cheng J, Shi Y, Niu X, *et al.* Oxygen vacancy engineering in Co-doped CeO_2 for silica wafer polishing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, 8(28): 14248–14260.
- [7] Xie L, Hu B, Shu R, *et al.* Effect of oxygen vacancy influenced by CeO_2 morphology on the methanol catalytic reforming for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(85): 33119–33129.
- [8] Shao R, Zhang L, Wang L, *et al.* Cerium oxide-based catalyst for low-temperature and efficient ammonia decomposition for hydrogen production research[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 68: 311–320.
- [9] Daramola I O, Ojemaye M O, Okoh A I, *et al.* Cerium oxide nanoparticles; Synthesis, characterization, cytotoxicity, and comparative evaluation of photocatalytic degradation of atrazine and simazine [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2026, 20(1): 72.
- [10] Anish M, Majid M, Thentral T M T, *et al.* Effect of cerium oxide nanocatalyst on performance emissions and noise of diesel biodiesel blends in a variable compression ratio engine [J]. *Scientific Reports*, 2025, 15(1): 40823.
- [11] Yu J G, Yang B C, Shin J W, *et al.* High growth-rate atomic layer deposition process of cerium oxide thin film for solid oxide fuel cell [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3811–3815.
- [12] Chen X, Hu D, Zhang Z, *et al.* In situ assembly of halloysite nanotubes@ cerium oxide nanohybrid for highly UV-shielding and super-hydrophobic coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 811: 151986.
- [13] Xu K, Cheng Y, Yan J, *et al.* Polydopamine and ammonium bicarbonate coated and doxorubicin loaded hollow cerium oxide nanoparticles for synergistic tumor therapy [J]. *Nano Research*, 2019, 12(12): 2947–2953.
- [14] Bai Y, Li Y, Li Y, *et al.* Advanced biological applications of cerium oxide nanozymes in disease related to oxidative damage[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(8): 8601–8614.
- [15] Chen S F, Ng P L, Lai C W, *et al.* Bacterial membrane-modified cerium oxide nanoboosters enhance systemic antitumor effects of radiotherapy in metastatic triple-negative breast cancer[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2025, 23(1): 105.
- [16] Yang K, Wang K, Shen X, *et al.* Ceria crystal facet impact for methane C—H activation in Pd/ CeO_2 catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(15): 4489–4497.
- [17] Kim E, Lee J, Park Y, *et al.* Shape classification of fumed silica abrasive and its effects on chemical mechanical polishing[J]. *Powder Technology*, 2021, 381: 451–458.
- [18] Zhang Y, Lei H, Zhang J, *et al.* Dual impact of Nd^{3+} doping on CeO_2 abrasives: Enhancing chemical and mechanical effects in chemical-mechanical polishing[J]. *Surface Science and Technology*, 2025, 3(1): 6.
- [19] Huang J, He X, Zou S, *et al.* A flexible electrochemical sensor based on porous ceria hollow microspheres nanozyme for sensitive detection of H_2O_2 [J]. *Biosensors*, 2025, 15(10): 664.
- [20] Qu J, Liu W, Liu R, *et al.* Evolution of oxygen vacancies in cerium dioxide at atomic scale under CO_2 reduction [J]. *Chem Catalysis*, 2023, 3(10): 100759.
- [21] Tarnawski T R, Depciuch J, Tomczyk W, *et al.* Nano dance: Unraveling Ceria's self-assembly symphony [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2025, 437: 128484.
- [22] Kempaiah D M, Liu X, Yin S, *et al.* A rapid solvothermal synthesis of cerium oxide hollow spheres and characterization [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 194: 43–47.
- [23] Shi G, Liu Q, Huang Y, *et al.* Controlled doping through solubility product constant dependent Ostwald ripening for screening highly active hollow ceria nanoparticles [J]. *Applied Materials Today*, 2024, 41: 102441.
- [24] Dong C, Zhou Y, Ta N, *et al.* Formation mechanism and size control of ceria nanocubes [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(17): 3033–3041.
- [25] Guettari M, Belaidi A, Abel S, *et al.* Polyvinylpyrrolidone behavior in water/ethanol mixed solvents: Comparison of modeling predictions with experimental results [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2017, 46(7): 1404–1417.
- [26] Burrows N D, Kesselman E, Sabyrov K, *et al.* Crystalline nanoparticle aggregation in non-aqueous solvents [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(8): 1472–1481.
- [27] Li D, Chen Q, Chun J, *et al.* Nanoparticle assembly and oriented attachment; Correlating controlling factors to the resulting structures [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(6): 3127–3159. ■