

# Y<sup>3+</sup>掺杂ZrO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>的合成及光催化性能研究

李 祯<sup>1</sup>, 刘士鑫<sup>1</sup>, 李梦琳<sup>1</sup>, 田应雷<sup>1</sup>, 马瑜璟<sup>1</sup>, 杜明润<sup>1</sup>, 肖宁如<sup>2</sup>, 李泽朋<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>中国民航大学理学院, 天津

<sup>2</sup>天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

Email: li\_zepeng@163.com

收稿日期: 2021年4月23日; 录用日期: 2021年5月24日; 发布日期: 2021年5月31日

## 摘 要

采用溶胶-凝胶法制备得到了含有不同Y<sup>3+</sup>离子掺杂比例的ZrO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup> (ZEO-Y<sub>x</sub>, x = 0, 2, 4, 6, 8, 10)材料。随着Y<sup>3+</sup>离子掺杂比例升高(0%~10%), ZEO-Y<sub>x</sub>样品结构由初始的单斜结构, 转变为单斜与立方相混合结构, 最后转变为立方相结构。紫外光催化测试结果表明, ZEO-Y<sub>x</sub>对罗丹明B具有明显的光催化降解性能, 其中单斜结构的ZEO-Y(0)与立方结构的ZEO-Y(10) (Y<sup>3+</sup>浓度分别为0%、10%)的催化效果最好。添加ZEO-Y(0)和ZEO-Y(10)催化剂的罗丹明B溶液一级动力学反应速率常数k分别为0.0229和0.0153, 分别为未加催化剂的罗丹明B溶液的4.77倍和3.19倍。掺杂Y<sup>3+</sup>离子比例以及样品的结构共同影响ZEO-Y<sub>x</sub>对罗丹明B的催化光降解能力。

## 关键词

二氧化锆, 掺杂, 溶胶-凝胶, 合成, 光催化

# Synthesis and Photocatalytic Properties of Y<sup>3+</sup> Doping ZrO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>

Zhen Li<sup>1</sup>, Shixin Liu<sup>1</sup>, Menglin Li<sup>1</sup>, Yinglei Tian<sup>1</sup>, Yujing Ma<sup>1</sup>, Mingrun Du<sup>1</sup>, Ningru Xiao<sup>2</sup>, Zepeng Li<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin

<sup>2</sup>School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Email: li\_zepeng@163.com

Received: Apr. 23<sup>rd</sup>, 2021; accepted: May 24<sup>th</sup>, 2021; published: May 31<sup>st</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 李祯, 刘士鑫, 李梦琳, 田应雷, 马瑜璟, 杜明润, 肖宁如, 李泽朋. Y<sup>3+</sup>掺杂 ZrO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>的合成及光催化性能研究[J]. 材料科学, 2021, 11(5): 691-698. DOI: 10.12677/ms.2021.115080

## Abstract

In this work,  $ZrO_2$  powders doped with variable concentration of  $Y^{3+}$  (ZEO-Yx, x = 0, 2, 4, 6, 8, 10) were prepared by sol-gel method. As the concentration of doped  $Y^{3+}$  increases, the ZEO-Yx powders undergo a phase transition in a sequence from the initial monoclinic structure to monoclinic and cubic mixed structure (ZEO-Y(2/4/6)) and finally to cubic structure (ZEO-Y(8/10)). The ZEO-Yx powders exhibit obvious photocatalytic degradation ability for rhodamine B solution. ZEO-Y(0) and ZEO-Y(10) have the best catalytic performance. First order kinetic reaction rate constant k of rhodamine B solution added with ZEO-Y(0) and ZEO-Y(10) catalysts are 0.0229 and 0.0153, respectively, which are 4.77 and 3.19 times that of rhodamine B solution without catalyst, respectively. The catalytic degradation ability of ZEO-Yx on rhodamine B solution is affected by the concentration of doped  $Y^{3+}$  ion as well as the structure of ZEO-Yx sample.

## Keywords

$ZrO_2$ , Doping, Sol-Gel, Synthesis, Photocatalysis

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

氧化锆作为一种重要的氧化物材料, 由于其良好的光电性能、高介电常数、低热导率、高熔点、宽禁带和酸碱氧化还原性能, 在热障材料、氧传感器、固体燃料电池、催化剂等方面发挥着至关重要的作用[1]-[6]。  $ZrO_2$  带隙较宽, 且具备较强的离子交换能力和强氧化能力, 使其在体系内与某些活性成分相互作用时可以表现出较为优异的光催化活性[7] [8]。离子掺杂是对材料结构及性能进行调制的重要途径之一[9]。例如, 二价或三价金属离子掺杂取代四价  $Zr^{4+}$  离子时, 由于电荷补偿掺杂会产生氧空位, 氧空位可作为电荷移动的载体进行电荷转移。通过离子掺杂可在常温下获得四方和立方结构氧化锆[10]。稀土 (Re) 离子具有丰富的发光能级、光谱信息, 发光过程涉及的电荷和晶格行为, 有助于研究稀土掺杂氧化锆的光电、传感、催化等性能及机理, 是重要的研究方向[11]。其中如铪离子掺杂常用来稳定  $ZrO_2$  的特定结构, 有单斜、四方和立方三种不同结构, 各自呈现的性质不同。氧化锆掺杂稀土离子有助于利用稀土离子研究氧化锆的光催化性能, 稀土离子掺杂种类、掺杂含量造成本征缺陷、掺杂引起的不同结构演变, 因配位数变化引起氧空位浓度改变等均对其催化性能存在不同影响。考虑到不同结构、掺杂的  $ZrO_2$ , 呈现不同的光催化剂性能和机理, 相应掺杂离子、含量、晶格行为、形貌不同, 光催化效果也不同[12]。Chandragiri V. R. [13] 等人研究铪离子掺杂  $ZrO_2$  的合成与性能, 与未掺杂样品相比, 铪离子掺杂降低了电荷转移阻力, 光电流提高 9 倍以上, 光照条件下载流子易发生有效分离, 催化性能大大提高。同时, 研究发现不同元素稀土掺杂对  $ZrO_2$  的光催化性能有不同影响[14]。当前制备稀土掺杂氧化锆催化剂的方法较多, 如溶胶凝胶、固相反应、燃烧法、共沉淀法等, 由于各自合成方法的特点不同, 所获得稀土掺杂氧化物的结构、结晶度、尺寸形貌等各有不同。本文利用溶胶-凝胶法将稀土 Y、Eu 离子共同掺入  $ZrO_2$  晶格来制备 Y、Eu 离子掺杂  $ZrO_2$ , 通过改变 Y 离子掺杂比例研究稀土离子掺杂对  $ZrO_2$  晶体结构的调制行为以及不同的离子掺杂比例和结构对  $ZrO_2$  晶体催化性能的影响。

## 2. 实验部分

### 2.1. Y 离子掺杂 $ZrO_2/Eu^{3+}$ 粉体的制备及结构表征

以分析纯的  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  以及以水柠檬酸( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )为原料(购自阿拉丁试剂有限公司), 采用去离子水为溶剂, 按照  $Zr_{0.997-x}Y_xEu_{0.003}O_2$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ ,  $Eu^{3+}$  含量摩尔比为固定值 0.3%)的化学计量比配置  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  和  $Y^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 的硝酸盐混合溶液。经搅拌 30 分钟后, 向澄清的混合溶液中加入适量的柠檬酸并持续搅拌。将搅拌 1 小时后的澄清溶液在  $50^\circ C$  下加热, 缓慢蒸发, 得到具有一定粘度和流动性的同名溶胶, 然后置于恒温鼓风干燥箱中于  $80^\circ C$  干燥 18 小时, 得到干凝胶。将此干胶磨碎成粉后置于马弗炉中于  $900^\circ C$  煅烧 3 小时。将煅烧后得到的白色粉末用入蒸馏水多次清洗, 抽滤后置于真空干燥箱中于  $80^\circ C$  干燥 8 小时后得到白色 ZEO- $Y_x$  粉末样品。采用 DX-2700BH 型 X 射线衍射仪( $Cu, K_{\alpha 1}$ )对所制备的 ZEO- $Y_x$  粉末样品进行结构表征。图 1 为溶胶 - 凝胶法制备 ZEO- $Y_x$  粉体的流程图。

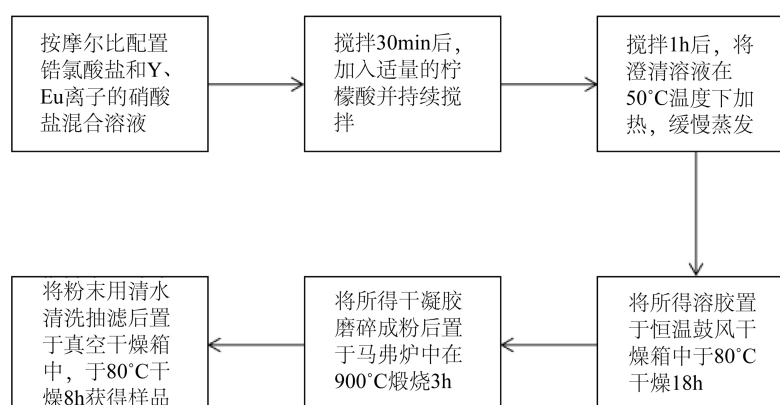


Figure 1. Process flow chart of ZEO- $Y_x$  powder prepared by sol-gel method

图 1. 溶胶 - 凝胶法制备 ZEO- $Y_x$  粉体的流程图

### 2.2. 光催化性能测试

配制 50 mL 一定浓度的罗丹明 B 水溶液置于石英试管中, 并加入一定量的 ZEO- $Y_x$  粉末样品, 然后置于光反应箱中避光搅拌 30 分钟, 使催化剂样品达到固 - 液吸附平衡。打开紫外光源并开始计时, 每隔 15 分钟取试管中溶液 5 mL, 经离心后取上层清液, 然后通过紫外可见分光光度计(Ocean Optics USB4000)测量其吸光度, 测试罗丹明 B 的光降解效率。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $Y^{3+}$ 含量对 ZEO- $Y_x$ 粉末样品结构的影响

图 2 为含有不同  $Y^{3+}$  离子摩尔比例的 ZEO- $Y_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ )样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图可知, 未进行  $Y^{3+}$  离子掺杂的 ZEO-Y(0)为  $ZrO_2$  的单斜结构。 $Y^{3+}$  离子含量为 2%时, 除观察到  $ZrO_2$  单斜结构的衍射峰外, 同时在  $30.4^\circ$ 可观察到新衍射峰出现。经指认, 该峰属于  $ZrO_2$  立方结构(111)晶面衍射峰, 说明样品 ZEO-Y(2)出现立方相成分, 该掺杂比例样品为单斜与立方混合相结构。随  $Y^{3+}$  离子含量继续升高, 立方相结构(111)衍射峰强度逐步增大, 相应单斜结构衍射峰强度逐渐减弱。 $Y^{3+}$  离子含量为 4%和 6%时, ZEO-Y(4、6)样品为立方和单斜混合相结构。当  $Y^{3+}$  含量为 8%以上时, XRD 衍射图谱中单斜结构衍射峰消失, 全部衍射峰可指认为  $ZrO_2$  立方相的晶面衍射, 说明 ZEO-Y(8)样品全部转变为立方

结构,不再含有单斜相  $ZrO_2$  成分。上述结果说明  $Y^{3+}$  离子掺杂能够调制 ZEO- $Y_x$  材料结构相组成,随  $Y^{3+}$  离子掺杂浓度增大, ZEO- $Y_x$  结构由单斜结构逐渐演化为立方结构,当  $Y^{3+}$  离子浓度达到 8% 时,样品形成立方结构。表 1 为不同  $Y^{3+}$  离子含量时 ZEO- $Y_x$  样品的结构组成及相应的晶格常数列表。

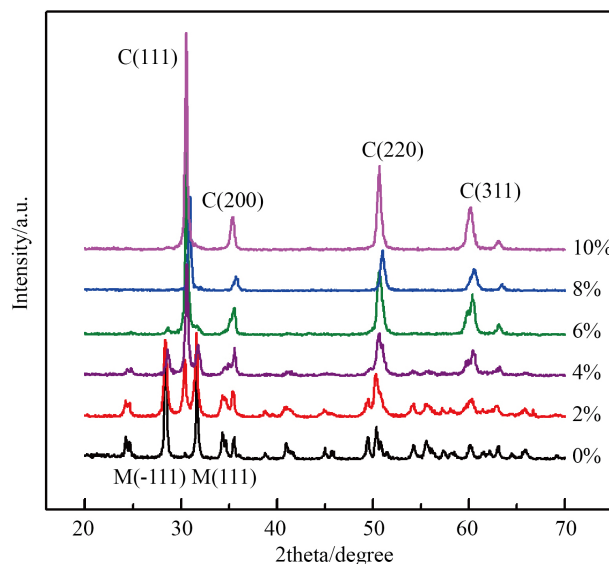


Figure 2. X diffraction patterns of ZEO- $Y_x$  samples  
图 2. ZEO- $Y_x$  样品的 X 射线衍射图谱

Table 1. ZEO- $Y_x$  Structure composition and corresponding lattice constants of ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ ) samples  
表 1. ZEO- $Y_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ )样品的结构组成及相应的晶格常数

样品	Y(%)	相组成	晶格常数(Å)
$Zr_{0.997}Eu_{0.003}O_2$	0	单斜	5.2889
$Zr_{0.977}Eu_{0.003}Y_{0.02}O_2$	2	单斜 + 立方	
$Zr_{0.957}Eu_{0.003}Y_{0.04}O_2$	4	单斜 + 立方	
$Zr_{0.937}Eu_{0.003}Y_{0.06}O_2$	6	单斜 + 立方	
$Zr_{0.917}Eu_{0.003}Y_{0.08}O_2$	8	立方	5.1202
$Zr_{0.897}Eu_{0.003}Y_{0.10}O_2$	10	立方	5.1202

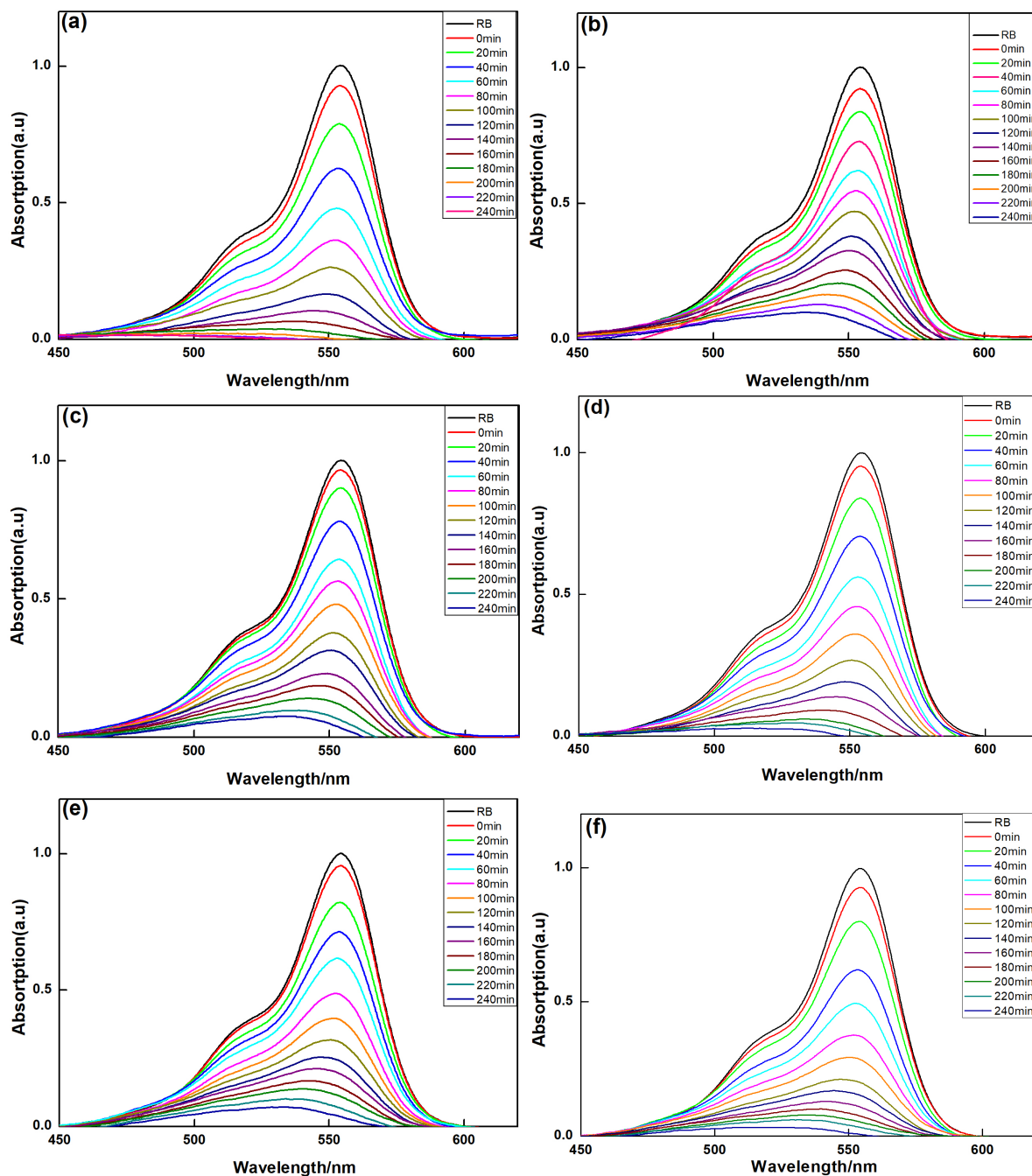
### 3.2. ZEO- $Y_x$ 粉末样品光催化实验结果及讨论

图 3(a)~(f)为紫外光下 ZEO- $Y_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ )粉末样品催化降解罗丹明 B 溶液的吸收光谱。由图可知,催化反应初始罗丹明 B 的主要吸收峰为 554 nm,随着催化光照反应时间增加,罗丹明 B 溶液的吸收峰强度逐渐下降,与纯罗丹明 B 溶液相比,含 ZEO- $Y_x$  催化剂的溶液吸收峰强度明显变低,表明 ZEO- $Y_x$  样品具有光催化作用。此外实验中发现,不同  $Y^{3+}$  离子掺杂含量的 ZEO- $Y_x$  样品,催化降解罗丹明 B 的程度各不相同。在 240 分钟紫外光照催化反应时间内,ZEO- $Y_x$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ )样品分别使罗丹明 B 降解至初始含量的 99.7%, 90.2%, 92.9%, 96.9%, 94.7%, 97.4%。

根据朗伯-比尔(Lamber-Beer)定律[15],溶液的吸光度与浓度成正比关系。降解率的计算公式为:

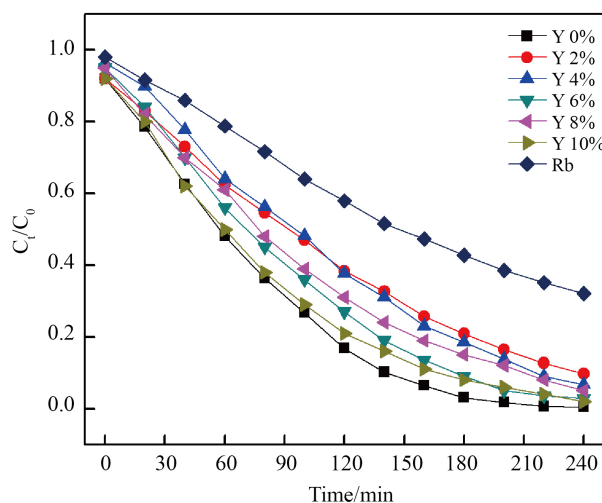
$$(1 - C_t/C_0) * 100\% = (1 - A_t/A_0) * 100\% \quad (1)$$

其中,  $C_0$  为光催化反应前溶液浓度( $t = 0$  时),  $C_t$  为光照  $t$  时溶液的浓度。 $A_0$  与  $A_t$  分别为达到吸附平衡后与光催化反应  $t$  时溶液的吸光度。可根据降解率, 将光催化过程绘制成  $C_t/C_0$  随时间变化的催化降解曲线。图 4 为紫外光照射下, ZEO-Y $x$  (0, 2, 4, 6, 8, 10) 粉末样品对罗丹明 B 溶液催化降解曲线。由图可知, 各  $Y^{3+}$  掺杂浓度的 ZEO-Y $x$  催化降解速率均明显比不加任何催化剂的罗丹明 B 溶液降解速率快很多, 其中,  $Y^{3+}$  浓度为 0%、6%、10% 的 ZEO-Y(0/6/10) 催化降解效果最好。ZEO-Y(0) 催化作用下罗丹明 B 的降



**Figure 3.** ZEO-Y $x$  UV-Vis absorption spectra rhodamine B under catalysis. (a)~(f) corresponding  $Y^{3+}$  concentrations 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%

**图 3.** ZEO-Y $x$  催化下罗丹明 B 紫外可见吸收光谱。(a)~(f) 对应  $Y^{3+}$  浓度为 0%、2%、4%、6%、8%、10%



**Figure 4.** Photocatalytic degradation rate of rhodamine B solution by ZEO-Y catalyst in UV catalytic experiment

**图 4.** 紫外催化实验中, ZEO-Y 催化剂对罗丹明 B 溶液的光催化降解率

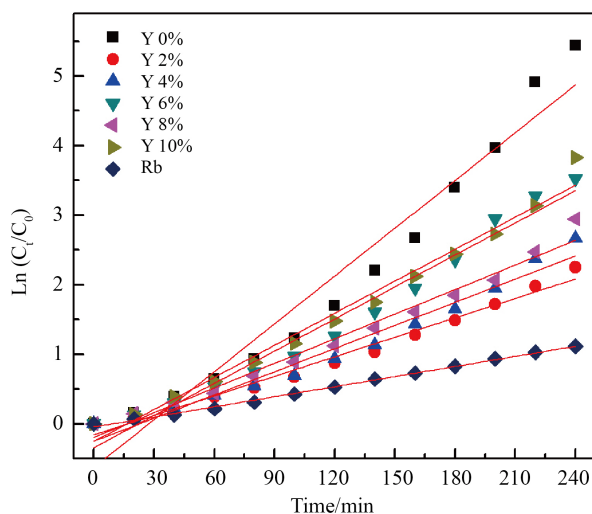
解率最高, 反应时间 240 分钟时完全降解; 其次分别为 ZEO-Y(10)、ZEO-Y(6)、ZEO-Y(8); 其他如  $Y^{3+}$  离子含量为 2%、4% 的 ZEO-Y(2/4) 对罗丹明 B 溶液也有非常好的催化降解效果, 240 分钟时罗丹明 B 溶液降解 92% 左右。

罗丹明 B 溶液降解过程一级动力学方程为:

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (2)$$

其中  $C_t$  为任意时刻罗丹明 B 溶液浓度,  $C_0$  为光催化前吸附平衡的罗丹明 B 溶液浓度,  $t$  为反应时间,  $k$  为动力学常数[15]。将罗丹明 B 溶液的降解数据绘制成图, 可更为直观地比较不同样品的光催化性能。

图 5 为紫外光照射下 ZEO-Y(0, 2, 4, 6, 8, 10) 粉末样品催化降解罗丹明 B 溶液的一级反应速率。根据



**Figure 5.** First-order kinetics reaction rate of rhodamine B solution under different ZEO-Yx catalysts under UV irradiation

**图 5.** 紫外光照射下, 不同 ZEO-Yx 催化剂下罗丹明 B 溶液的一级反应速率



图 5, 拟合得未加催化剂罗丹明 B 溶液一级动力学反应速率常数  $k$  为 0.0048。添加 ZEO-Y(0) 和 ZEO-Y(10) 催化剂样品的一级动力学反应速率常数  $k$  分别为 0.0229 和 0.0153, 分别为未加催化剂罗丹明 B 溶液的 4.77 倍和 3.19 倍。ZEO-Y(2/4/6/8) 的催化剂一级动力学反应速率常数  $k$  分别为 0.00934, 0.0111, 0.01538, 0.01179, 分别为未加催化剂的罗丹明 B 溶液的 1.9、2.3、3.2、2.5 倍。在此催化降解过程中, 光催化剂暴露在紫外光下, 其电子从价带激发到导带, 在价带上产生大量的空穴, 形成电子 - 空穴对[16]。一些电子移向导带, 而另一些电子则被样品表面下的氧空穴所捕获, 被捕获电子和导带中的电子一起移动到光催化剂的表面, 与  $O^2$  发生反应, 形成超氧自由基( $*O^{2-}$ ), 另外空穴和  $H_2O$  或者  $OH^-$  发生反应生成  $*OH^-$ 。最终  $*O^{2-}$  和  $*OH^-$  与染料中的有机物发生反应, 从而实现对有机物产生氧化 - 还原降解作用[16]。

上述结果表明, 添加 ZEO-Y $x$  催化剂罗丹明 B 溶液的催化降解率高于纯罗丹明 B 溶液的催化降解率, 说明 ZEO-Y $x$  催化剂具有明显的催化作用, 可以加速染料在紫外光下的催化降解。催化降解结果表明紫外光下罗丹明 B 溶液的催化降解率并不随  $Y^{3+}$  离子浓度增加呈线性关系, 说明罗丹明 B 溶液的降解率与  $Y^{3+}$  离子的掺杂量之间没有明显的定量关系。由于掺杂  $Y^{3+}$  离子含量不同引起 ZEO-Y $x$  样品结构出现单斜结构、单斜与立方相混合结构、纯立方结构的演变过程,  $Y^{3+}$  离子掺杂及含量对 ZEO-Y $x$  结构相组成有调制作用, 随  $Y^{3+}$  离子含量增加, ZEO-Y $x$  结构由单斜相向立方相转变。结合不同含量  $Y^{3+}$  离子 ZEO-Y 的不同催化降解效果, 可以得知具有单斜相结构 ZEO-Y $x$  对罗丹明 B 的催化降解率最高, 立方相以及含部分立方相成分 ZEO-Y $x$  的催化性能稍差, 而单斜和立方混相 ZEO-Y $x$  的催化性能相较前两种结构的催化性能更差。因此, 综合来看, ZEO-Y $x$  对罗丹明 B 溶液的催化降解能力是掺杂  $Y^{3+}$  离子含量以及 ZEO-Y $x$  样品的结构共同作用的效果。

#### 4. 结论

采用溶胶 - 凝胶法制备得到了不同  $Y^{3+}$  离子掺杂的  $ZrO_2/Eu^{3+}$  (ZEO-Y $x$ ) 材料, 随  $Y^{3+}$  离子掺杂比例由 0%~10% 变化过程中, ZEO-Y $x$  样品结构由初始的单斜结构, 转变为单斜与立方相混合结构, 最后转变为立方相结构。ZEO-Y $x$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ ) 对罗丹明 B 均具有明显的光催化降解性能, 其中  $Y^{3+}$  浓度为 0%、10% 的 ZEO-Y(0/10) 催化效果最好。添加 ZEO-Y(0) 和 ZEO-Y(10) 催化剂的罗丹明 B 溶液一级动力学反应速率常数  $k$  分别为 0.0229 和 0.0153, 分别为未加催化剂的罗丹明 B 溶液的 4.77 倍和 3.19 倍。ZEO-Y $x$  对罗丹明 B 溶液的催化降解能力是掺杂  $Y^{3+}$  离子含量以及 ZEO-Y $x$  样品的结构共同作用的效果。

#### 基金项目

国家自然科学基金(11804384), 天津市教委科研计划重点项目(2019ZD19), 天津市研究生创新基金(2020YJSS167), 中央高校科研业务费(3122017073), 天津市大学生创新创业训练项目(201910059062), 天津市自然科学基金(18JCQNJC73800)。

#### 参考文献

- [1] Yoon, S.J., Pi, J.W. and Park, K. (2018) Structural and Photoluminescence Properties of Solution Combustion-Processed Novel  $ZrO_2$  Doped with  $Eu^{3+}$  and  $Al^{3+}$ . *Dyes and Pigments*, **150**, 231-240. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.12.012>
- [2] Yu, H., Yu, Z., Zhao, S.M., Gu, L.J., Fan, X.Z., Zhu, L., Zou, B.L., Wang, Y. and Cao, X.Q. (2013) Fluorescence of  $Eu^{3+}$  as a Probe of Phase Transformation of Zirconia. *Journal of Alloys and Compounds*, **573**, 177-181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.248>
- [3] Lovisa, L.X., Araujo, V.D., Tranquilin, R.L., Longo, E., Li, M.S., Paskocimas, C.A., Bomio M.R.D. and Motta, F.V. (2016) White Photoluminescence Emission from  $ZrO_2$  Co-Doped with  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and  $Tm^{3+}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, **674**, 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.037>
- [4] Yu, H., Zou, B.L., Liu, S.X., Zhao, S.M., Xu, J.Y., Zhao, Y., Fan, X.Z., Zhu, L., Wang, Y. and Cao, X.Q. (2015) Ef-

- fects of  $\text{Eu}^{3+}$  Doping and Annealing on Structure and Fluorescence of Zirconia Phosphors. *Ceramics International*, **41**, 2760-2769. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.091>
- [5] Anandan, K., Rajesh, K., Gayathri, K., Shama, S.V., Hussain, S.G.M. and Rajendran, V. (2020) Effects of Rare Earth, Transition and Post Transition Metal Ions on Structural and Optical Properties and Photocatalytic Activities of Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) Nanoparticles Synthesized Via the Facile Precipitation Process, *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, **124**, Article ID: 114342. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114342>
- [6] Gionco, C., Hernandez, S., Castellino, M., Gadhi, T.A., Munoz-Tanares, J.A., Cerrato, E., Tagliaferro, A., Russo, N. and Paganini, M.C. (2019) Synthesis and Characterization of Ce and Er doped  $\text{ZrO}_2$  Nanoparticles as Solar Light Driven Photocatalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, **775**, 896-904. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.046>
- [7] 毛东森, 卢冠忠, 陈庆龄. 钛锆复合氧化物的制备及催化性能的研究[J]. 工业催化, 2005, 13(4): 1-6.
- [8] 席慧瑶, 所艳华, 汪颖军, 王时宇, 祖新月, 孙羽佳. 锆基复合氧化物的制备及其应用的研究进展[J]. 石油化工, 2015, 44(11): 1403-1408.
- [9] Zhang, H.W., Gao, B., Yu, S.M., Lai, L., Zeng, L., Sun, B., *et al.* (2009) Effects of Ionic Doping on the Behaviors of Oxygen Vacancies in  $\text{HfO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ : A First Principles Study. *14th International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices 2009 Proceedings*, San Diego, 9-11 September 2009, 1-4. <https://doi.org/10.1109/SISPAD.2009.5290225>
- [10] Valter, K., Laurits, P., Hugo, M., Peeter, R., Mihkel, R., Ivita, B., Dzidra, J., Ilmo, S. and Raivo, J. (2018) Phase Stability and Oxygen-Sensitive Photoluminescence of  $\text{ZrO}_2$ : Eu,Nb Nanopowders. *Materials Chemistry and Physics*, **214**, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.090>
- [11] Corey, L.H. (2015) Processing of Transparent Rare Earth Doped Zirconia for High Temperature Light Emission Applications. University of California, Riverside.
- [12] Krisjanis, S., Larisa, G., Donats, M., Anatolijs, S., Agnieszka, O., Janusz, D.F. and Witld, L. (2010) Europium Doped Zirconia Luminescence. *Optical Materials*, **32**, 827-831. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.03.002>
- [13] Chandragiri, V.R., Neelakanta, R., Jaesool, S., Dongseob, K. and Kisoo, Y. (2018) Synthesis and Structural Optical Photocatalytic and Electrochemical Properties of Undoped and Yttrium-Doped Tetragonal  $\text{ZrO}_2$  Nanoparticles. *Ceramics International*, **44**, 12329-12339. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.020>
- [14] 周单. 稀土掺杂氧化锆纳米晶的制备及发光性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 江西理工大学, 2014.
- [15] 何思思. 纳米  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{ZnO}$  复合材料的制备及其光催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [16] Siwińska-Ciesielczyk, K., Świgoń, D., Rychtowski, P., Moszynski, D., Zgoła-Grześkowiak, A. and Jesionowski, T. (2020) The Performance of Multicomponent Oxide Systems Based on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  in the photocatalytic Degradation of Rhodamine B: Mechanism and Kinetic Studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **586**, Article ID: 124272. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124272>