

纳米氧化锆的制备及应用研究进展

陈颖鑫¹, 刘世凯^{1*}, 黄彬², 宋志健¹, 孙亚光¹

¹河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州

²新疆晶硕新材料有限公司, 新疆 乌鲁木齐

Email: *shikai_liu@haut.edu.cn

收稿日期: 2021年6月28日; 录用日期: 2021年7月26日; 发布日期: 2021年7月29日

摘要

纳米氧化锆(ZrO_2)有着优异的物理、化学性能和生物相容性, 在生物陶瓷、功能陶瓷、结构陶瓷、电子领域和特种耐火材料等方面得到了广泛应用。其中, 如何制备出物相可控、形貌可调、单分散均匀、颗粒尺寸小且稳定性好的纳米氧化锆成为了研究的重点。本文主要对纳米 ZrO_2 粉体不同制备方法的效果进行评述, 着重分析影响粉体物相组成和形貌调控的因素, 并对其应用进行概括。

关键词

纳米氧化锆, 形貌调控, 晶型调控, 应用

Research Progress on Preparation and Application of Nano-Sized Zirconia

Yingxin Chen¹, Shikai Liu^{1*}, Bin Huang², Zhijian Song¹, Yaguang Sun¹

¹School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

²Xinjiang Jingshuo New Material Co. Ltd., Urumqi Xinjiang

Email: *shikai_liu@haut.edu.cn

Received: Jun. 28th, 2021; accepted: Jul. 26th, 2021; published: Jul. 29th, 2021

Abstract

Nano-zirconia (ZrO_2) has excellent physical and chemical properties and biocompatibility, and has been widely used in bioceramics, functional ceramics, structural ceramics, electronics and special refractories. Among them, how to prepare nanometer zirconia with controllable phase, adjustable morphology, uniform monodispersion, small particle size and good stability has become the focus

*通讯作者。

文章引用: 陈颖鑫, 刘世凯, 黄彬, 宋志健, 孙亚光. 纳米氧化锆的制备及应用研究进展[J]. 纳米技术, 2021, 11(3): 93-99. DOI: 10.12677/nanotechnology.2021.113012

of research. In this paper, the effects of different preparation methods of nano-ZrO₂ powders were reviewed, and the factors affecting the phase composition and morphology regulation of the powders were analyzed emphatically, and their applications were summarized.

Keywords

Nano-Zirconia, Preparation, Application, Progress

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

由纳米氧化锆(ZrO₂)所制备的材料其性能优异,不仅强度大、硬度高、耐磨损、热导率低、隔热保温性能好、抗热震性好、生物相容性优良、热膨胀系数与金属接近,适合与金属结合使用,而且化学性质稳定,在氧化或还原气氛下都有较好的耐酸碱腐蚀性。在电子产品、氧传感器、催化[1]等领域都起到尤为重要的作用。四方相 ZrO₂的机械强度、催化性、生物相容性要明显优于单斜相,通过热解法合成的氧化铈稳定氧化锆固体溶液催化剂,其立方相和四方相共存,有利于促进柴油烟尘的氧化[2];球形度高的氧化锆陶瓷,具有极好的韧性、耐磨性能好、高速研磨下不易破碎、使用寿命长,在研磨介质材料中能够发挥更优异的性能;中空或孔隙状纳米 ZrO₂陶瓷具有更好的隔热保温效果,更适用在特种耐火材料领域。

其中,粉体性能的优劣将直接影响到最终产品的质量,且粉体原料的稳定性对于制备高性能 ZrO₂陶瓷来说也是十分重要的。优异的纳米 ZrO₂粉体应具备以下要求,纯度高、稳定性好、化学组成精确且物相可控、形貌可控且尺寸单一、适当小的颗粒尺寸、分散性好且团聚少。目前,国内外围绕纳米 ZrO₂粉体的制备展开了大量的研究,并取得不少进展,许多研究者都能制备出颗粒尺寸小、分散性好的纳米 ZrO₂粉体,但在此基础上同时对物相和形貌的调控难度较大。纳米 ZrO₂粉体的制备方法大致上可分为三大类:气相法、液相法和固相法。其中,液相法应用较为广泛,又包括均匀共沉淀法、溶胶凝胶法、水热法、模板法、微乳液法等。本文对上述方法的优缺点进行汇总,并对其影响粉体物相和形貌的因素进行总结。

2. 纳米氧化锆的制备

2.1. 气相法

在气相法中,样品需要在反应腔中进行化学反应,生成的材料沉积到衬底材料上。所以首先将反应样品通过一系列手段转化为气态,再将样品与反应物进行充分混合,使之进行物理化学反应。颗粒的结晶形核发生在冷却的过程中,最终能够长成微米或纳米级的粉体颗粒。气相法制备的粉体材料尺寸可控且颗粒不易团聚,但通过气相法制备纳米 ZrO₂粉体耗能较大,设备成本昂贵,大规模生产所需要的条件较为苛刻。因此不易实现工业化,不被广泛推广。

王金相等[3]在空气中采用铅丝点爆炸法合成了纳米 ZrO₂颗粒,发现铅丝气化后在铅丝蒸气和空气中形成电击穿现象,造成电爆炸并将铅丝中的能量沉积所截断。产物由单斜晶型(m-ZrO₂)和四方晶型(t-ZrO₂)二氧化锆组成,随着充电电压的提高,四方相氧化锆含量与电压大小成正比,单斜相氧化锆含量与电压大小成反比,二者粒度都呈变大趋势。

2.2. 固相法

固相法可分为四个阶段：1) 物质的扩散；2) 物质之间的反应；3) 晶体成核过程；4) 晶体的长大。常温时，固相法所需的反应条件较为温和，不会有太大的能耗，且反应周期较短，能够获得在高温下才能生成的粉体。

郭红波等[4]通过高能球磨和微乳液的辅助，采用室温湿固相法得到单斜相和四方相共存的纳米级 ZrO_2 。该合成方法流程简单、效率高、节能环保等优点，但固相法制备纳米 ZrO_2 为混合相，发挥不出纯四方相的优势、高温下能耗大、颗粒易团聚且分散性不好、产品不纯等问题。

2.3. 液相法

2.3.1. 溶胶 - 凝胶法

金属的有机或无机化合物在液相下均匀混合，进行一系列水解、缩合化学反应形成溶胶，再经过陈化形成凝胶，凝胶经过干燥、烧结固化制备纳米 ZrO_2 粉末。通过溶胶 - 凝胶法所制得的粉体具有颗粒尺寸较小、分散均匀、分散范围窄、生产低能耗、制备流程简单等优点[5]，但因原材料昂贵，无法用于大规模生产。

王洋等[6]用八水合氧氯化锆和 P123 配置成 P123-ZrOCl_2 溶液，再将 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 溶液缓慢地滴入 P123-ZrOCl_2 溶液中，搅拌得到浓 P123-ZrO_2 溶胶，在保温箱中静置、干燥，得到干凝胶，再在氩气气氛下进行煅烧，最终通过辅助溶胶 - 凝胶法得到 ZrO_2 粉体。分散性好，粒径分布较窄，中位粒径(D50)仅为 158 nm。一般情况下，氧化锆粉体加热到 500°C ~ 600°C 时，会发生四方相到单斜相的转变。上述方法当煅烧温度在 500°C 时， ZrO_2 的晶型主要为四方相，还有少量单斜相；当煅烧温度在 700°C 时， ZrO_2 的晶型主要为单斜相为主，四方相为辅的多晶混合相。若在此基础上加入稳定剂，可制备出低温稳定的纯四方相纳米 ZrO_2 粉体颗粒。

2.3.2. 均匀沉淀法

均匀沉淀法是指在共沉淀过程中，慢慢滴加反应剂使其产生沉淀，并进行充分搅拌，目的是为了沉淀剂与样品溶液均匀接触，从而尽可能的完全反应，克服了直接沉淀法中沉淀不均匀的缺点，且粒径分布均匀且该方法简单易行，产量高便于实现工业化。但也存在晶粒尺寸相对较大、对于四方相含量的调控不足、形貌不易控制等缺点。

张晓峰[7]通过将 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 YCl_3 快速混合，形成沉淀 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Y}(\text{OH})_3$ ，再通过脱水、脱氯后加热煅烧，最终形成钇稳定纳米氧化锆气流粉体。化学共沉淀法无法制备出稳定的纯四方相或立方相 ZrO_2 ，但将沉淀充分搅拌，均匀混合，有利于单斜相向稳定的立方相或四方相纳米 ZrO_2 发生转变。且随着粉料经气流磨研磨，团聚现象得到改善，制备出直径为 100 nm 的类球形 ZrO_2 粉体颗粒。

2.3.3. 水热法

水热法是湿化学方法的一种，将样品溶液放入一定规格的反应釜中，以去离子水为反应介质，确定水热条件后，将反应釜放入干燥箱中，对反应釜进行加热，为样品溶液创造一个高温高压的反应环境，促使在常压下难溶解或不溶的物质快速反应并发生重结晶。通过水热法制备出的纳米 ZrO_2 粉体，制品具有纯度高、粒度分布窄、尺寸可控、物相可控、形貌可控、不易引入杂质等优点。但水热法因其在密闭容器中进行反应，晶粒的生长过程不能直观观察；且反应时温压控制严格，对设备有很高的要求，不易实现产业化。

吴昊等[8]以 ZrOCl_2 为原料、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂、 CaCl_2 为稳定剂、 NaOH 为矿化剂，采用交叉喷淋法制备 ZrO_2 前驱体，在低温下短时间内通过水热法制备出四方相纳米 ZrO_2 粉体。其成核速率与反应釜内前

驱体浓度成反比,当浓度降低时,有利于四方相 ZrO_2 粉体的产生,且形貌呈球形颗粒;李梦萱等[9]以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂、PEG 为分散剂、锆离子的浓度为 0.1 mol/L ,加入一定量的 K_2O_3 、 KOH 复合矿化剂后,可制备出分布均匀,粉体粒径约为 20 nm 的纳米 ZrO_2 粉末。当水热温度 180°C ,反应时间 4 h 时,所制粉体的晶型大部分为立方相 ZrO_2 ;温度升高至 230°C 时,发生立方相向四方相的转变;再次升高温度至 280°C 时,仍然以立方相为主。分析原因主要是由于矿化剂的加入,一价阳离子的氢氧化物碱性强,使得 PH 升高,有利于氢氧化锆凝胶的结构重组;阳离子碳酸盐溶液的加入能够推进前驱体化合物的溶解过程,有利于四方相或立方相的产生。王进新[10]等以尿素和硝酸锆为沉淀剂,无水乙醇为溶液,在 100°C 条件下水热反应 5 h ,后经干燥、煅烧,在 400°C 时开始发生由无定形态到四方相的转变,当温度到达 600°C 时,已全部转化为纯四方相 ZrO_2 ,且表面光滑、团聚较少的亚微米球形 ZrO_2 粉体颗粒。分析原因可能是因为在无水乙醇为溶液的条件下,有利于四方相的产生,并能够提高粉体的球形度。李文芳等[11]以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂,当添加剂氯化钾/甘氨酸为 $2/1$ 时,能够实现 180°C 制备出纯四方相 ZrO_2 粉体,分析是由于气体湍流的动力扰动和分子络合两种因素共同作用的结果。

2.3.4. 模板法

模板法中的模板需要纳米尺寸且形貌易于调控,通过一系列反应将材料(或其前驱体)沉积在模板孔道内或表面上,得到与模板相互融合的纳米结构,再通过煅烧去除模板,得到其纳米 ZrO_2 粉体。该方法合成操作简单、易于调控且设计性强,可以根据材料所需的性能及形貌来设计模板样式和结构。但硬模板结构比较单一,软模板的稳定性较差。通常模板效率不够高。

何伟艳等[12][13]采用 Triton X-100/SDS/ H_2O 三者比例(2.468/20.126/77.406)的模板, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 1.0 mol/L , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 6.25% ,在 600°C 条件下煅烧,可制备纯立方相球形纳米氧化锆,且分散较好,团聚不明显,颗粒尺寸约为 $15\sim 30 \text{ nm}$ 。发现反应物浓度影响模板稳定性,当 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 浓度在 $0.5\sim 1.5 \text{ mol/L}$ 时,溶致液晶相仍是各向异性的,呈现油纹状,是层状液晶所特有的结构,故溶致液晶相均在层状相区。且溶致液晶不受一定范围内离子浓度的改变所影响,所制备的样品形貌从球形到棉絮状。样品的颗粒尺寸与氯化锆及氨水浓度成正比。

3. 纳米氧化锆的应用领域

3.1. 先进陶瓷

纳米 ZrO_2 粉体所以制备的陶瓷材料具有强度大、韧性高、耐磨性好,不易与其他物质产生化学反应且生物相容性优异等优点。广泛应用于发动机零部件、磨削材料、生物器材、国防武器等结构陶瓷领域。但是对于陶瓷材料来说,如何解决脆性问题、提高韧性至关重要。研究发现部分掺杂的 ZrO_2 陶瓷可通过基体中 $t\text{-ZrO}_2$ 向 $m\text{-ZrO}_2$ 转变时,会发生应力诱导、微裂纹,且产生的残余应力等来起到增韧效果。在口腔修复领域,由于传统的全瓷修复材料具有脆性大、强度低和韧性差等缺点,其应用受到限制。而氧化锆由于四方-单斜相的增韧机制,具有出色的机械性能,同时能在口腔内稳定存在,不释放有害物质,并且其表面光滑,不利于菌斑生长,因此在齿科修复领域具有良好的应用前景。Yongliang Shi 等[14]采用三维喷墨打印方法成功地打印出了三维 ZrO_2 陶瓷牙,不仅发挥出纳米 ZrO_2 优良的生物相容性,大大提高了陶瓷牙的相对密度以及硬度,力学性能可达到 ISO 13356:2015 (E)。

3.2. 药物载体

纳米 ZrO_2 运用于肿瘤的诊断与治疗方面。有相关研究发现,纳米 ZrO_2 在人体内的分散性能非常好,可在确保药物在血液中循环时长的情况下,同时对患者造成的毒性减少到最小。因此纳米 ZrO_2 可作为药

物载体来运送药物如各种抗肿瘤药物。并且运送效率很高,精准地运送肿瘤细胞,经研究发现,纳米氧化锆还具有良好的 CT 成像性能,从而实时监测肿瘤患者的治疗过程,大大提升了肿瘤治疗的效果和成功率。陈晓伟等[15]通过刻蚀法、以纳米 ZrO_2 球为模板,合成了具有中空介孔结构的纳米 ZrO_2 。以其作为载体,利用纳米 ZrO_2 的中空结构通过真空负压法装载微波增敏药物离子液体(IL),把三苯基膦(TPP)和环状 RGD 肽(I RGD)作为靶向分子,制备均一而稳定的微波增敏纳米药物体系(MZCN s)。MZCN s 对肿瘤细胞的线粒体具有靶向性,其在体内试验瘤内的含量是无靶向纳米材料的 2.7 倍。并且体外试验和体内试验都证实了 MZCN s 的线粒体靶向微波热治疗增强了微波对肿瘤的杀伤作用,从而控制肿瘤生长,延长了肝癌动物模型微波治疗后的无进展生存期[16]。

3.3. 催化领域

纳米 ZrO_2 为惰性材料,稳定性好,同时具有氧化还原特性且为 p 型半导体,容易出现氧空穴,具有电化学、光化学以及光催化等特性。其粉体比表面积大、表面缺陷丰富、化学性质稳定等,同时表面还有酸性和碱性位、氧化还原性,因而在催化领域(如:脱氢、异构化、烷基化和酯化反应)中,它既可作为催化剂使用,也可作为载体使用。影响 ZrO_2 催化效果的因素不仅有分散性和颗粒尺寸,而且 ZrO_2 的晶格类型对催化的活性和选择性也起着关键作用[17]。Yang Z 等[2]表明,采用溶剂热法合成了具有立方和四边形界面的 CeO_2 - ZrO_2 (C-T)固溶催化剂,由表面晶格氧产生的表面活性氧能迅速与煤烟接触,进而迅速促进氧化反应,在柴油烟灰氧化中具有优异的催化性能。Sudrajath [18]发现纳米氧化锆能有效的通过光催化降解有机污染物。并且循环利用 CO_2 可通过 CO_2 加氢甲烷化的方式,从而减轻 CO_2 对生态环境造成温室效应等负面影响、同时还生成了新的能源,对能源领域具有重大意义。

3.4. 耐火材料

由纳米 ZrO_2 做的陶瓷材料耐高温、热导率低、抗侵蚀性好、使用寿命长等优点,它可以用来做各种各样的耐火材料,例如:隧道窑、回转窑的隔热内壁、汽车发动机的高温涂层、特殊隔热装置等。氧化锆在耐火材料的作用大致如下:1) 可以提高材料的抗热震性,从而改善耐火材料的热稳定性。2) 耐高温、耐腐蚀、抗冲刷,大大提高耐火材料的使用寿命,不易被日常生活中的金属离子所侵蚀。3) 通过加入合适的稳定剂,如 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 等,可大大提高纳米 ZrO_2 机械性能,制备稳定性好的耐火材料。4) 由于纳米 ZrO_2 能够较为稳定的和其他物质共存,因此加入复合物后可提升其熔点,进而提高耐火材料的性能。Robert Kusiorowski [19]通过添加氧化锆来制备氧化镁-氧化锆耐火材料,在气孔率、表观密度、冷挤压强度、抗热震性、孔径分布、微观结构和耐腐蚀性能上都有这很好的提升。

3.5. 传感器

氧传感器的核心构件是 ZrO_2 固体电解质材料,将 MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 等低价氧化物掺杂到 ZrO_2 中,形成 c- ZrO_2 置换固溶体。为确保晶格结构正常以及材料的电中性,会提高材料中氧空位等缺陷出现的概率。空位浓度越高, O^{2-} 就越容易跃迁,提高传导效率。与常规氧传感器不同,纳米氧传感器巨大的表面积可以提供大量的气道,增加测氧灵敏度,同时大比表面积纳米 ZrO_2 的使用可以降低烧结温度,提高离子导电性,提升检测灵敏度并可在较低温度(400℃)下进行检测工作。Hyeuk Jin Han 等[20]以氧化锆(YSZ)和氧化铝钠(NBA)为异结体,采用带铸法制备了固体双电解质二氧化碳传感器,准确地测量出空气中 CO_2 的浓度。

3.6. 燃料电池

燃料电池(Fuel Cell)是一种发电设备,能直接把燃料和氧化剂中存在的化学能转换为电能[1]。从转换

过程的清洗(氮氧化物的排出量削减 97%), 能源转换效率高(多在 40%~60%, 如热电连续工作效率可达 85%等)的特性, 被认为是未来的惯性行动动力的最终解决办法。以纳米 ZrO_2 为原料, 可制备出固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC 简称) [21], 它是第 3 代燃料电池, 能够有效地将化学能源转换成对环境影响小的全固体化学发电装置; 并且由纳米氧化锆制备的阴离子交换膜, 可有效提高碱性聚合物电解质燃料电池的利用效率和力学性能[22], 为新能源的发展提供了有力支撑。

4. 总结

纳米 ZrO_2 材料的价值在诸多领域得到体现, 其应用广泛, 性能优异使得备受关注。较低的锆离子浓度, 合适的添加剂种类、沉淀剂种类、煅烧温度区间、反应液的醇水比等都有利于调控四方相纳米氧化锆的含量以及类球形度。在今后的研究中, 通过对其反应条件进行综合调控, 制备出晶型可控, 形貌设计性强且稳定的纳米氧化锆粉体, 将是制备高性能纳米氧化锆的研究方向, 致力于实现高性能纳米氧化锆粉体的工业化生产。

基金项目

本工作得到河南省科技厅自然科学基金(172102210227)支持。

参考文献

- [1] 李苹, 陈卫. 一维纳米材料在能源电催化中的研究进展[J]. 催化学报, 2019, 40(1): 4-22.
- [2] Yang, Z., Hu, W., Zhang, N., *et al.* (2019) Facile Synthesis of Ceria-Zirconia Solid Solutions with Cubic-Tetragonal Interfaces and Their Enhanced Catalytic Performance in Diesel Soot Oxidation. *Journal of Catalysis*, **377**, 98-109. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.029>
- [3] 王金相, 彭楚才, 戴和华, 等. 锆丝电爆炸法制备氧化锆纳米颗粒及其特征[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(7): 2118-2121.
- [4] 郭红波, 张军, 彭伟涛, 等. 微乳液辅助室温湿固相法制备纳米氧化锆及其表征[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2010, 31(6): 1-4.
- [5] Kumar, A., Sivakumar, S., Priya, S., *et al.* (2013) Sol-Gel Synthesis and Optical behavior of Mg-Ce-O Nano-Crystallites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **68**, 46-53. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3132-4>
- [6] 王洋, 汪其堃, 汪超, 等. 辅助溶胶-凝胶法制备纳米氧化锆粉体[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 53-60.
- [7] 张晓峰. 氧化锆纳米粉料制备[J]. 洛阳理工学院学报(自然科学版), 2017, 27(1): 4-8.
- [8] 吴昊, 史春燕, 付晓辉, 赵婉瑜, 范冰冰, 张锐. 低温水热法制备纳米氧化锆粉体[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(11): 3247-3250.
- [9] 李梦萱, 郭英奎, 范国峰, 白晓杰, 张宇. 水热法制备纳米 ZrO_2 粉体的条件[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2015, 20(5): 69-73.
- [10] 王进新, 夏辉, 周克省, 邓联文, 刘胜, 贺龙辉, 贺君, 杨鹏. 亚微米球形 ZrO_2 颗粒材料的水热法合成及表征[J]. 中国粉体技术, 2017, 23(5): 19-23.
- [11] 李文芳, 宋继梅, 陈波, 等. 纳米四方相二氧化锆的水热合成[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2018, 42(6): 93-100.
- [12] 何伟艳, 刘进荣, 张赫. 层状液晶模板法制备球形纳米氧化锆[J]. 功能材料, 2015, 46(24): 24105-24110.
- [13] 何伟艳, 张赫, 刘进荣. 溶致液晶模板法制备形貌可控的纳米氧化锆[J]. 材料工程, 2016, 44(6): 76-83.
- [14] Shi, Y.L. and Wang, W.Q. (2020) 3D Inkjet Printing of the Zirconia Ceramic Implanted Teeth. *Materials Letters*, **261**, 127-131. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127131>
- [15] 陈晓伟. 经表面靶向修饰的纳米二氧化锆载药系统对肝癌细胞线粒体程序化靶向作用的试验研究[D]: [博士学位论文]. 沈阳: 中国医科大学, 2018.
- [16] 刘娟, 王香爱, 刘展晴. 纳米 ZrO_2 应用研究进展[J]. 化工科技, 2020, 28(2): 68-71.
- [17] Zhang, Y.F., Huang, Y., Lee, S.C. and Cao, J.-J. (2020) The Mechanism of Room Temperature Catalytic C-H Dissoci-

-
- ation and Oxygenation of Formaldehyde over Nano-Zirconia Phase-Junction. *Chemical Engineering Journal*, **380**, Article ID: 122498. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122498>
- [18] Sudrajath, B. (2016) Comparison and Mechanism of Photocatalytic Activities N-ZnO and N-ZrO₂ for the Degradation of Rhodamine 6G. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 10177-10188. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6191-6>
- [19] Robert, K. (2020) MgO-ZrO₂ Refractory Ceramics Based on Recycled Magnesia-Carbon Bricks. *Construction and Building Materials*, **231**, Article ID: 117084.
- [20] Han, H.J., Kim, T.W., Kim, S., *et al.* (2017) Fast Initializing Solid State Electrochemical Carbon Dioxide Sensor Fabricated by a Tape Casting Technique Using Ytria Stabilized Zirconia and Sodium Beta Alumina Heterojunction. *Sensors & Actuators B: Chemical*, **248**, 856-861.
- [21] 严晓红, 薛滔, 李泽华, 等. 住宅用固体氧化物燃料电池热电联供系统的设计与分析[J]. 可再生能源, 2018, 36(1): 151-158.
- [22] Samsudin, A.M. and Hacker, V. (2019) Preparation and Characterization of PVA/PDDA/Nano-Zirconia Composite Anion Exchange Membranes for Fuel Cells. *Polymers*, **11**, 1399. <https://doi.org/10.3390/polym11091399>