第 48 卷第 1 期
2020 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 1
January，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190284

辅助溶胶–凝胶法制备纳米氧化锆粉体

王 洋，汪其堃，汪 超，汪永清，杨 柯，常启兵

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西 景德镇 333403)

摘 要：以八水氧氯化锆为锆源，聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)为分散剂，采用 P123 辅助溶胶–凝胶法制备纳米氧化锆粉体。在制备过程中，P123 经碳化生成的纳米碳颗粒起到了将氧化锆颗粒隔离分散的作用，因此在该方法中无需水洗/醇洗过程去除杂质离子即可获得纳米氧化锆粉体。结果表明：当 P123 与理论合成氧化锆的质量比为 80%，煅烧温度为 1 100 ℃时，能够得到分散性好，粒径分布较窄，中位粒径(*D*50)仅为 158 nm 的纳米氧化锆粉体。该方法为环保、高效制备纳米粉体提供了一种新的思路。

关键词：氧化锆；聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物；纳米粉体；分散；隔离
中图分类号：TB383　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0053–08
网络出版时间：2019–08–16

Preparation of Zirconia Nanopowder by Sol–gel Method

WANG Yang, *WANG Qikun*, *WANG Chao*, *WANG Yongqing*, *YANG Ke*, *CHANG Qibing*
(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: A zirconia nanopowder was prepared by a sol–gel method using $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ as zirconium source and polyethylene oxide–polypropylene oxide–polyethylene oxide (P123) as a dispersant. In the preparation, carbon nanoparticles generated *via* carbonization of P123 have an effect on the dispersion of zirconia particles, thus obtaining zirconia nanopowder without impurity ions *via* water washing/alcohol washing. The results show that zirconia nanopowder with a narrow particle size distribution and a median size (*D*50) of 158 nm can be obtained at a mass ratio of P123 to zirconia of 80% and calcination temperature of 1 100 ℃. This method could be used as an environmentally friendly and efficient approach for the preparation of the nanopowder

Keywords: zirconia; polyethylene oxide–polypropylene oxide–polyethylene oxide; nanopowder; disperse; isolate

由于具有高熔点、高硬度、低导热性、良好的化学稳定性和韧性等优良特性，纳米氧化锆颗粒在结构和功能性材料制造中具有十分重要的作用[1]。过去几十年，研究人员对纳米氧化锆独特的物理、化学、光学和电学性质进行了深入研究及广泛的应用。如氧化锆在催化[2]、传感[3]、涂层[4]、废水处理[5]、燃料电池[6]、先进陶瓷[7]等领域均扮演着重要的角色。

高质量的氧化锆粉体是制备高性能氧化锆材料的关键因素，其中超细的粒径和较窄的粒径分布是高质量氧化锆粉体的重要指标[8]。目前，已经报道的纳米氧化锆粉体的制备方法主要有机械法[9]、水热法[10]、微乳液法[11]、沉淀法[12]、溶胶–凝胶法[13]、非水解溶胶–凝胶法[14]。但是目前采用的合成纳米氧化锆的方法均存在某些不足之处。微乳液法是合成单分散纳米粒子的一种有效途径，但是有机溶剂的不可回收性和高昂的价格限制了微乳液法的使用[15–16]。同样的，昂贵的有机锆盐及严格的制备过

收稿日期：2019–04–29。　修订日期：2019–07–10。
基金项目：国家自然科学基金(51262020，51772136，21761015)项目。
第一作者：王 洋(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：常启兵(1978—)，男，博士，教授。
汪其堃(1992—)，男，博士研究生。

Received date: 2019–04–29.　**Revised date:** 2019–07–10.
First author: WANG Yang (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 1527336980@qq.com
Correspondent author: CHANG Qibing (1978–), male, Ph.D., Professor.
WANG Qikun(1992–), male, Doctoral candidate.
E-mail: changqb1258@hotmail.com; 1073104713@qq.com

程也限制了非水解溶胶–凝胶法的广泛应用[14]。水热法是制备纳米晶氧化锆的常用方法，由于设备投入大、技术要求高，主要是高校等研究机构以此进行研究，而企业多选择以沉淀法进行纳米氧化锆粉体的生产[12]。然而，避免杂质离子和氢键在干燥及热处理过程中引起粉体团聚，需要多次的水洗和醇洗过程是困扰包括沉淀法、水热法和溶胶–凝胶法在内的几乎所有湿化学法制备纳米氧化锆的主要问题。整个洗涤过程中不仅工序繁琐，而且耗水严重，平均每生产 1 t 粉体，需要消耗上百吨纯水[17]。更重要的是，大量洗涤废水的处理又是一个难题。因此，如何更加高效和低成本地解决纳米氧化锆粉体在前驱体制备、干燥及热处理过程中的团聚问题，是合成高质量氧化锆粉体的亟需解决的难题。

为解决粉体的团聚问题，高效率低成本的制备纳米氧化锆粉体，本工作选择以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)为分散剂，采用 P123 辅助溶胶–凝胶法制备纳米氧化锆粉体。研究了 P123 的添加量及煅烧温度对氧化锆粉体粒径的影响，分析了制备过程中抑制团聚形成机理。

1 实验

1.1 原料

实验原料为八水合氧氯化锆($ZrOCl_2·8H_2O$，99%)、六亚甲基四胺($C_6H_{12}N_4$，99%)购置于国药集团化学试剂有限公司，P123 (PEO_{20}-PPO_{70}-PEO_{20}，99%)购买于西格玛奥尔德里奇公司(中国)，去离子水为实验室自制，所有原料在使用前均未进一步纯化。

1.2 样品制备

将一定量的P123溶解于76.96 g的去离子水中，搅拌 24 h 后加入 51.56 g 八水氧氯化锆，搅拌 4 h 得到 P123-$ZrOCl_2$ 溶液。将 17.82 g 六亚甲基四胺溶于 100.00 g 的去离子水中，搅拌 4 h 得到 $C_6H_{12}N_4$ 溶液。在 5 ℃冰水浴的环境下，将 $C_6H_{12}N_4$ 溶液缓慢地滴入 P123-$ZrOCl_2$ 溶液中。滴加结束后继续搅拌 2 h 得到浓度为 0.8 mol/L 的 P123-ZrO_2 溶胶。将溶胶放入 60 ℃烘箱静置 24 h，得到湿凝胶。然后将湿凝胶放置于 150 ℃的烘箱中干燥 24 h，得到干凝胶。将干凝胶在氩气气氛下在不同温度下煅烧 2 h，再在 500 ℃空气气氛下煅烧 1 h 去除炭黑，最终得到氧化锆粉体。

作为对比，将干凝胶直接在空气气氛下在不同温度下煅烧 2 h，得到氧化锆粉体。

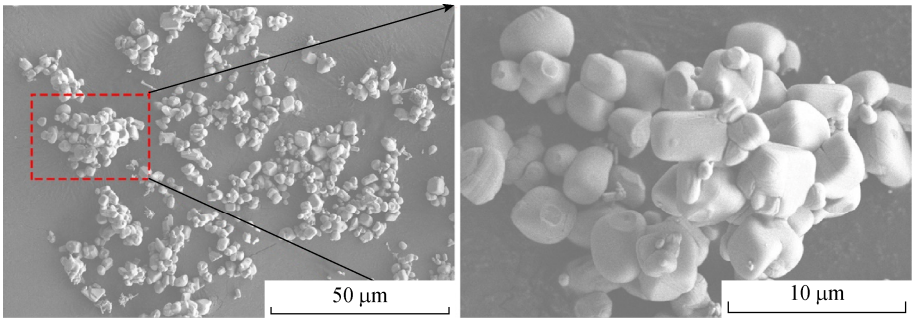
1.3 样品表征

采用 STA449C 型联合热分析仪(DTA-TG)对 P123 进行热分析，测试温度范围为室温至 1 300 ℃，升温速率为 10 ℃/min，气氛分别为空气和氩气。使用日本电子公司生产的 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(MEM)和 JEM–2010 型能谱仪观察粉体的粒径及形貌特征。用德国 Bruke 公司生产的 D8Advance X 射线衍射仪分析样品的晶相，2θ =10°~80°，扫描速率为 0.02(°)/s。用激光粒度仪(Bettersize2000 型，中国丹东)测试粉体粒径分布，其中获得结果中的 *D*10、D50、*D*90 分别是分布曲线中累积分布为 10%、50%、90%时的最大颗粒的等效直径(平均粒径)。采用美国热电集团的 Nicolet 5700 型 Fourier 变换红外光谱仪对干凝胶样品进行红外分析，扫描范围为 400~4 000 cm^{-1}。

2 结果与讨论

2.1 普通溶胶–凝胶法制备氧化锆粉体性能

图 1 为干凝胶在空气气氛中经过 1 200 ℃煅烧 2 h 后得到的氧化锆粉体的 SEM 照片。从图 1 可以看出，直接在 1 200 ℃煅烧干凝胶得到的氧化锆粉体粒径较大、分布不均匀，并且颗粒之间团聚严重。图 2 为干凝胶在空气气氛中经过不同温度煅烧



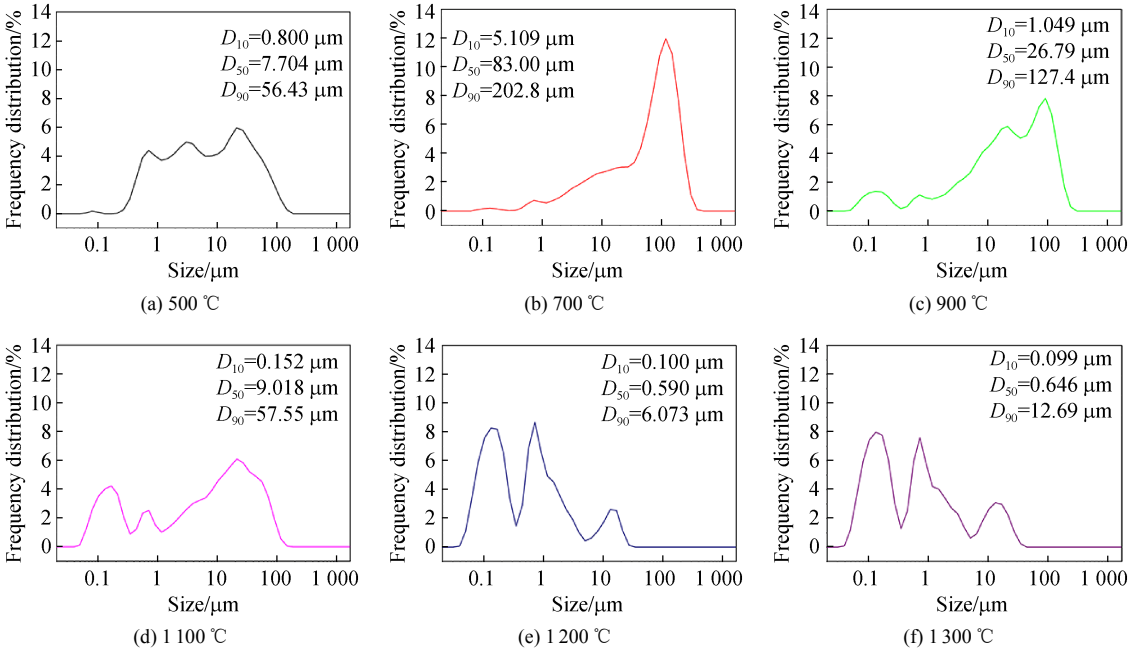
(a) SEM image of ZrO_2 (b) Partially enlarged image of Fig. 1

图 1 干凝胶在空气气氛中经 1 200 ℃煅烧得到的 ZrO_2 样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of ZrO_2 samples obtained by calcination of xerogel at 1 200 ℃ in air

后得到的氧化锆粉体的粒径分布。从图 2 可见，未经特殊处理的干凝胶在空气中煅烧后得到的粉体均存在粒径过大、粒径分布过宽的现象。即使在最优煅烧温度(1 200 ℃)下得到的粉体中位径(D50)仅为 590 nm，但是约在 20 μm 处仍然存在 1 个粒径峰。以氧氯化锆为原料，采用溶胶–凝胶法制备纳米粉体的过程中，盐离子(Cl^-)引起的盐桥效应及氢键带来的毛细管力是导致粉体粒径过大和团聚严重的主要原因[18–19]。理论上讲，足够低的溶胶浓度、充分的陈化时间和合理的后续洗涤工艺能够有效的控制粉体的粒径，但是这会导致产率的降低和成本的增加。

图 3 是干凝胶在空气气氛中经过不同温度煅烧后得到的氧化锆粉体的 XRD 谱。从图 3 可以看出，当煅烧温度低于 900 ℃时，得到的氧化锆是以单斜相氧化锆为主晶相，同时存在少量四方相氧化锆晶相的多晶混合物；当超过 900 ℃时，得到的氧化锆完全转化为单一的单斜相。



D90 particle size, D50 particle size and D10 particle size are the equivalent diameters (average particle diameters) of the largest particles when the cumulative distribution in the distribution curve is 90%, 50% and 10%, respectively.

图 2　干凝胶在空气气氛中经不同温度煅烧得到的 ZrO_2 样品的粒径分布

Fig. 2　Particle size distributions of ZrO_2 samples obtained by calcination of xerogel at different temperatures in air

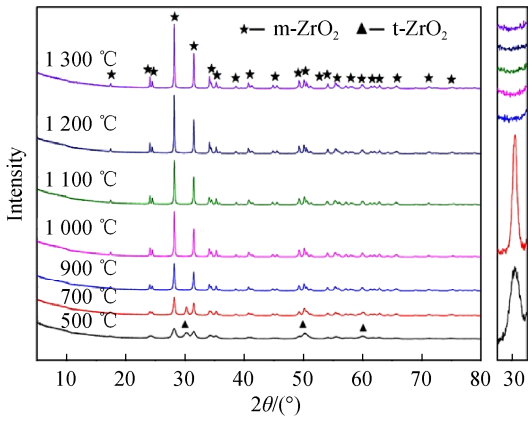


图 3　干凝胶在空气气氛中经不同温度煅烧得到的 ZrO_2 样品的 XRD 谱

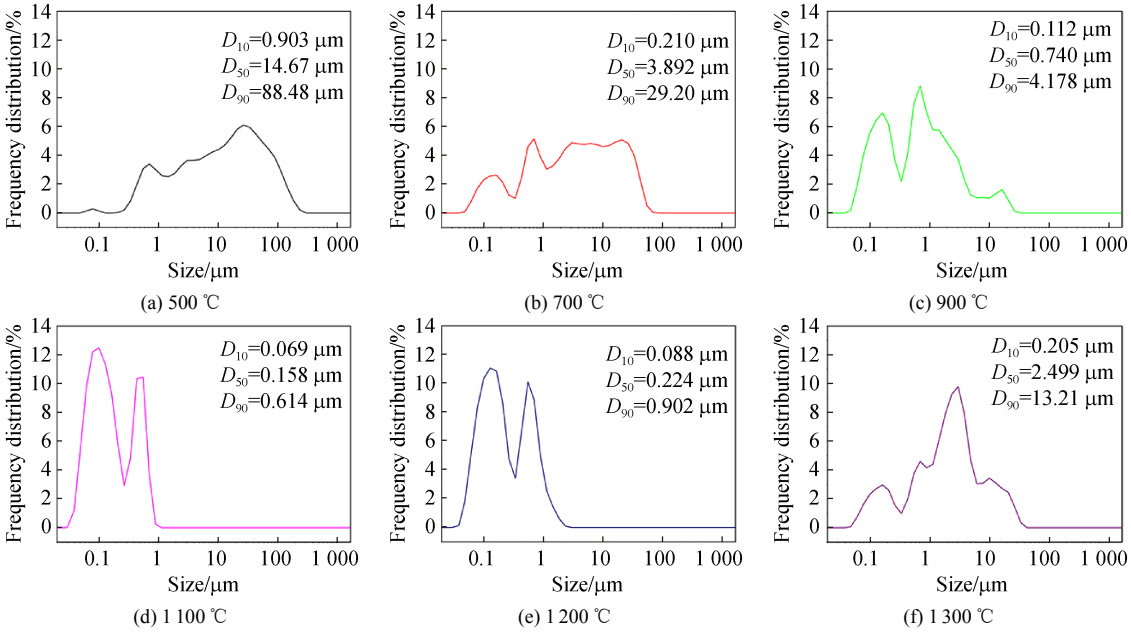
Fig. 3　XRD patterns of ZrO_2 samples obtained by calcination of xerogel at different temperatures in air

2.2　P123 辅助溶胶–凝胶法制备氧化锆粉体性能

图 4 是采用 P123 辅助溶胶–凝胶法在氩气气氛下经过不同煅烧温度制备样品的粒径分布图。通过和图 2 对比，可以发现采用 P123 辅助溶胶–凝胶法制备的氧化锆粉体具有更小的粒径和更窄的粒径分布。从图 4 可以看出，随着煅烧温度的升高，粉体的粒径呈先减小后增大的趋势；粒径分布呈先变窄后变宽的趋势。当煅烧温度为 1 100 ℃时，氧化锆粉体的粒径分布最窄、呈双峰分布，粒度值达到最小。当超过 1 100 ℃，晶粒出现异常长大、团聚加剧的现象。

为了分析煅烧温度对氧化锆粉体的影响，将粉体进行 TEM 测试(如图 5 所示)。当煅烧温度为 700 ℃时(如图 5a 所示)，粉体粒径分布不均匀，既存在 1 μm

的大颗粒、也存在 0.2 μm 的小颗粒，并且存在严重的硬团聚现象。当煅烧温度升高至 900 ℃时(如图 5b)，发现粉体的均匀性得到改善，一次粒径降低至 100 nm 左右，但是由于纳米颗粒具有较大的比表面能，导致颗粒之间存在严重的硬团聚。继续提高煅烧温度至 1 100 ℃(如图 5c 所示)，由于较高的煅烧温度，粉体的一次粒径增大至 200 nm 左右，但是粒径分布的均匀性没有恶化。同时，硬团聚问题得到了很好的改善，颗粒之间呈现软团聚状态。随着煅烧温度升高至 1 300 ℃(如图 5d 所示)，粉体再次出现硬团聚问题。由此认为 1100 ℃是 P123 辅助溶胶–凝胶法的最佳煅烧温度。



P123—Polyethylene oxide–polypropylene oxide–polyethylene oxide; The xerogel is prepared by P123 assisted sol–gel method.

图 4　干凝胶在氩气气氛下经不同温度煅烧得到的 ZrO_2 样品的粒径分布

Fig. 4　Particle size distributions of ZrO_2 samples obtained by calcination of xerogel at different temperatures in Ar

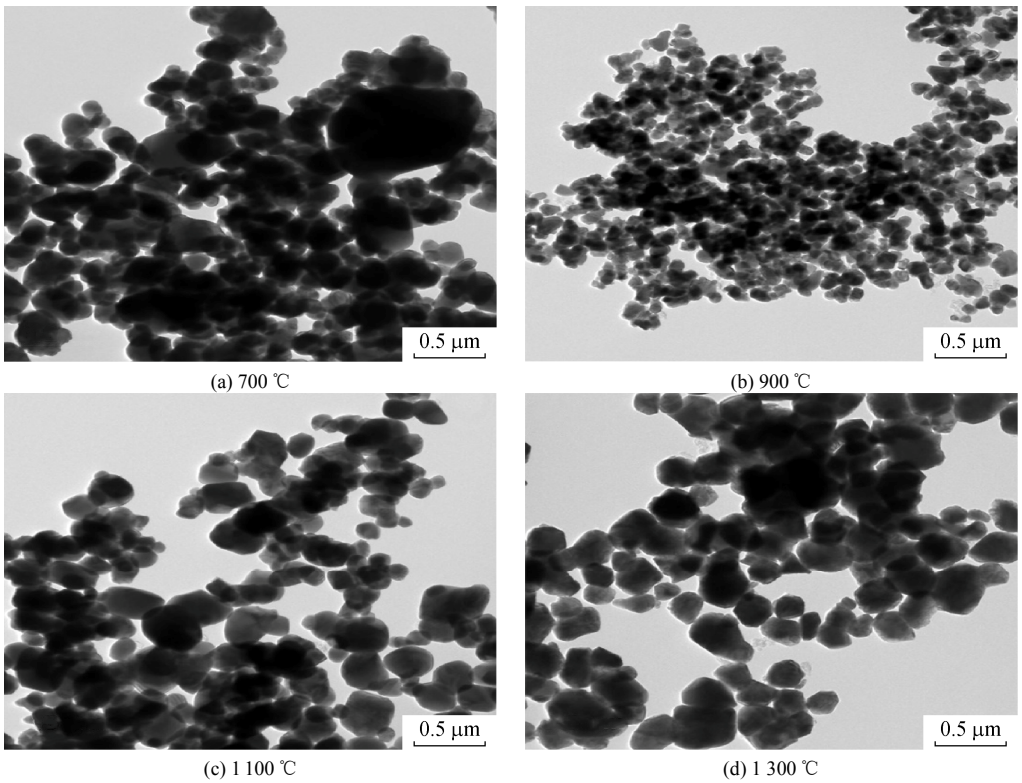


图 5　干凝胶在氩气气氛下经不同温度煅烧得到的 ZrO_2 样品的 TEM 照片

Fig. 5　TEM images of ZrO_2 samples obtained by calcination of xerogel at different temperatures in Ar

图 6 为图 4 中氧化锆粉体的 XRD 谱。从图 6 可以看出，当煅烧温度为 500 ℃时，样品是以四方相氧化锆为主晶相，单斜相氧化锆并存的多晶混合物。当煅烧温度超过 700 ℃时，样品转化为以单斜相氧化锆为主晶相，存在少量的四方相氧化锆的多晶混合物。直至温度升高至 1 300 ℃时，样品转化为单一单斜相氧化锆。对比图 3 可知，氩气气氛下煅烧处理比直接在空气气氛下煅烧能够加速氧化锆从四方相到单斜相的转变，可能是在氩气气氛下得到的氧化锆颗粒粒径减小至亚微米级别，从而降低了氧化锆的相变温度。同时 900～1 200 ℃时存在少量的四方相氧化锆，这可能是 P123 高温裂解的碳颗粒抑制了氧化锆晶粒的生长，使得四方相氧化锆小于其发生相转变的临界尺寸。这与作者前期关于硅酸锆包裹炭黑色料的制备工作中，所报道的由于炭黑颗粒的存在导致四方相氧化锆的存在和硅酸锆晶相的合成温度升高的结论是相符的[20]。而过高的温度使(1 300 ℃)晶粒发育长大，突破了相转变的临界尺寸，因此样品以纯净的单斜相存在。

采用 P123 在制备溶胶时的作用是分散溶胶粒子，在煅烧过程中起到隔离相的作用，因此 P123 的加入量对得到的氧化锆粉体的粒径有着决定性作用。图 7 为不同 P123 添加量时得到样品的粒径

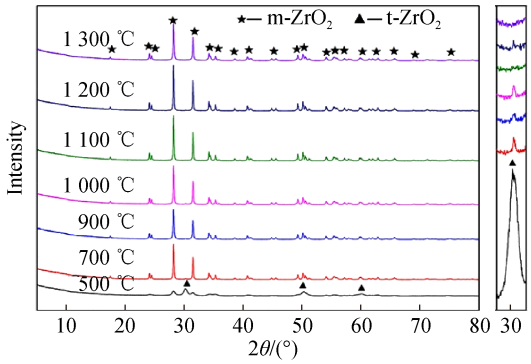
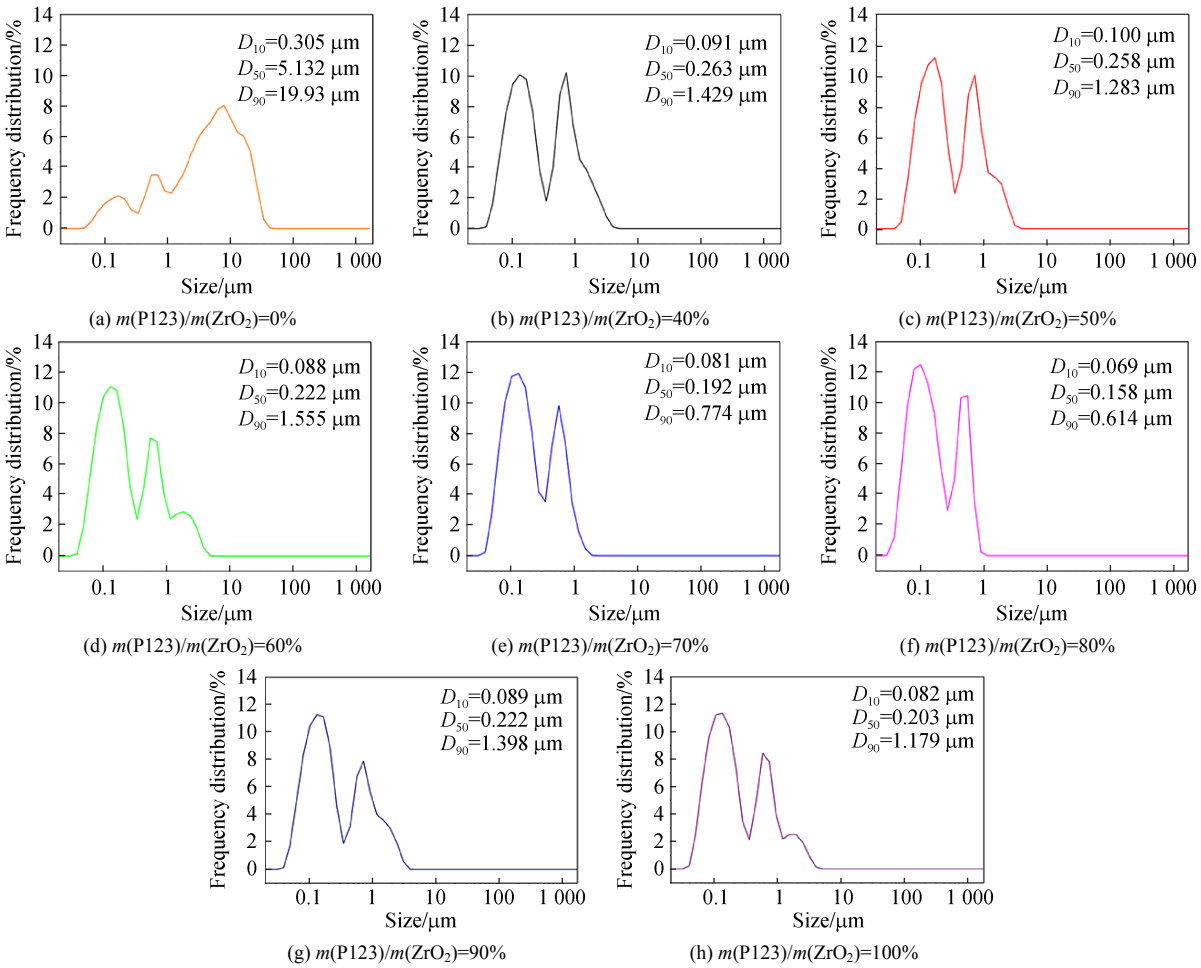


图 6　干凝胶在氩气气氛下经不同温度煅烧得到的 ZrO_2 样品的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of ZrO_2 samples obtained by calcination of xerogel at different temperatures in Ar



(a) m(P123)/m(ZrO_2)=0%　(b) m(P123)/m(ZrO_2)=40%　(c) m(P123)/m(ZrO_2)=50%

(d) m(P123)/m(ZrO_2)=60%　(e) m(P123)/m(ZrO_2)=70%　(f) m(P123)/m(ZrO_2)=80%

(g) m(P123)/m(ZrO_2)=90%　(h) m(P123)/m(ZrO_2)=100%

m(P123)/m(ZrO_2) represents mass ratio of P123 to ZrO_2.

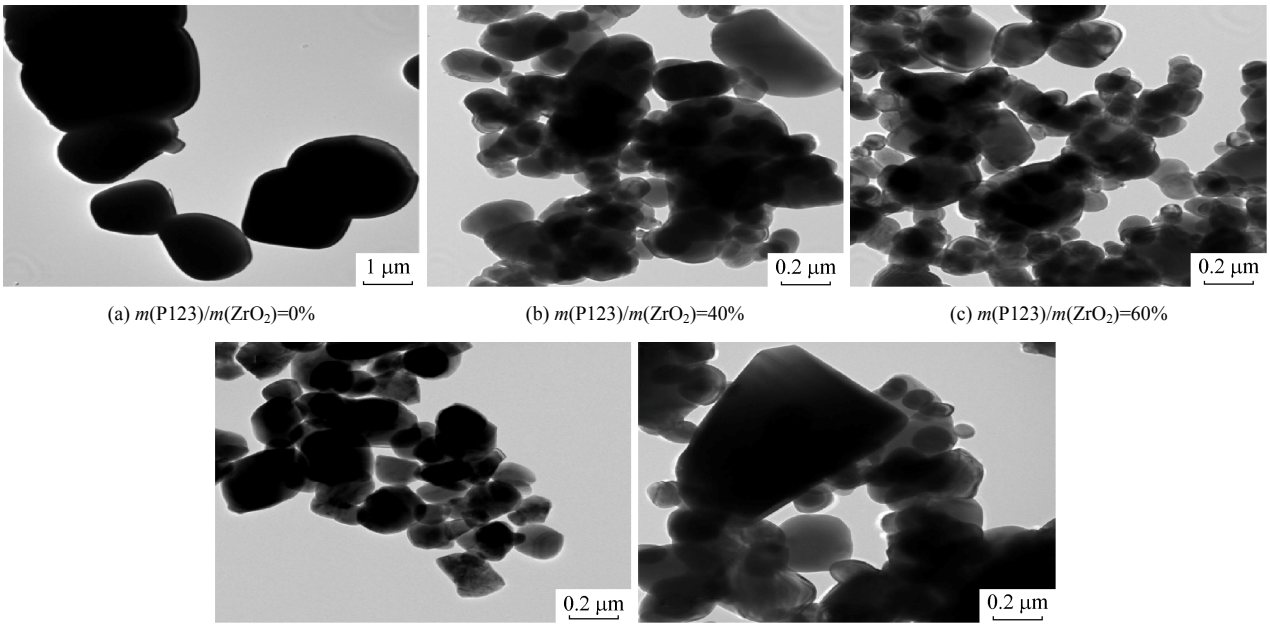
图 7　不同 P123 添加量时得到 ZrO_2 样品的粒径分布

Fig. 7　Particle size distributions of ZrO_2 samples obtained with different amounts of P123 added

分布图(本文中以 P123 和理论生成氧化锆粉体的质量比进行描述)，如图 7a 所示。从图 7 可以看出，当不添加 P123 时，干凝胶经过 1 100 ℃煅烧后得到的样品的中位径高达 5.132 μm，并且粒径分布较宽。加入 P123 之后，样品的粒径及粒径分布均得到了显著的改善，随着 P123 加入量与氧化锆质量比的增加，粒径呈先减小后增大的趋势，粒径分布呈先变窄后变宽的趋势。当 P123 加入量较少时，在氩气气氛中煅烧过程中生成的碳颗粒较少，无法充分隔离氧化锆颗粒；当 P123 加入量过多，溶胶中 P123 的浓度过高，导致 P123 的高分子长链无法充分展开，P123 的分散作用降低，反而易使胶粒团聚[21]。当 P123 的加入量为 80%时，得到的氧化锆粒径最小。

为了分析 P123 加入量对氧化锆粉体的影响，将不同 P123 加入量的干凝胶在氩气气氛下经过 1 100 ℃煅烧得到的样品进行 TEM 测试（如图 8 所示）。从图 8 可见，未加入 P123 时，干凝胶煅烧后得到样品的一次粒径高达 2 μm，并且存在严重的硬团聚现象。随着 P123 加入量的增加，样品的一次粒径逐渐减小。当 P123 加入量较少时[m(P123)/m(ZrO_2)≤60%]，样品存在硬团聚现象；当 P123 加入量过多时[m(P123)/m(ZrO_2)≥100%]，样品存在硬团聚现象及晶粒异常长大现象。

综上所述，当 P123 与理论生成氧化锆的质量比为 80%时，干凝胶在氩气气氛下经过 1 100 ℃煅烧 2 h 得到的样品粒径最小(D_{10}=0.069 μm，D_{50}=0.158 μm，D_{90}=0.614 μm)，粒径分布最窄。



(a) m(P123)/m(ZrO_2)=0% (b) m(P123)/m(ZrO_2)=40% (c) m(P123)/m(ZrO_2)=60%

(d) m(P123)/m(ZrO_2)=80% (e) m(P123)/m(ZrO_2)=100%

图 8 不同 P123 添加量时得到的 ZrO_2 样品的 TEM 照片

Fig. 8 TEM images of ZrO_2 samples obtained with different amounts of P123 added

2.3 P123 辅助溶胶–凝胶法粒径控制机理分析

液相法制备氧化锆最大的问题是杂质离子和毛细管力导致的粉体团聚的现象[18]。上述分析表明，采用 P123 辅助溶胶–凝胶法制备的氧化锆粉体具有粒径小，分布均匀且分散性好的优良特性。为分析分散性良好的纳米氧化锆的形成机理，对氧化锆干凝胶和加入 80%P123 的氧化锆干凝胶进行红外光谱分析(如图 9 所示)。从图 9 可以看出，加入 P123 之后，游离氯离子(Cl^-)减少、Zr—O—Zr 键消失；同时出现甲基(—CH_3)和 C—O—C 键。这说明 P123 在氧化锆凝胶的作用是：(1)取代氯离子与 $ZrO(OH)_2$ 胶粒的羟基结合；(2)包裹 $ZrO(OH)_2$ 胶粒[22–23]。

图 10 为三嵌段共聚物 P123 分别在氩气和空气中的热重–差热分析(TG–DTA)曲线。从图 10a 可见。的第 1 个吸热峰(117.2 ℃)代表的是 P123 中的吸附水的挥发；第 2 个吸热峰是 P123 在 390 ℃左右发生热解生成隔离相纳米碳颗粒。同时，由图 10b 可见，在 369 ℃的放热峰代表的是有机物的氧化，因此 P123 在此温度下被完全消耗殆尽。这说明在合成过程中，P123 能够在氩气气氛下碳化成碳颗粒，并且在后续空气中 500 ℃煅烧的过程中能够将碳

颗粒完全氧化，不会在合成的纳米氧化锆粉体中残留碳杂质。

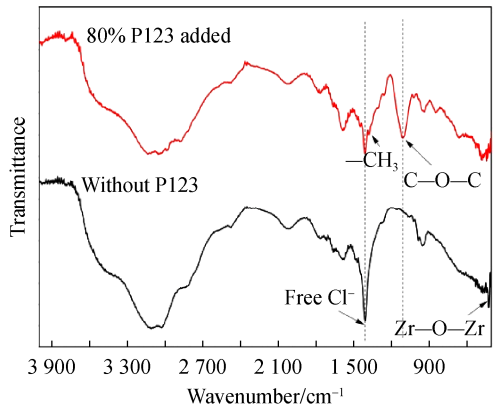
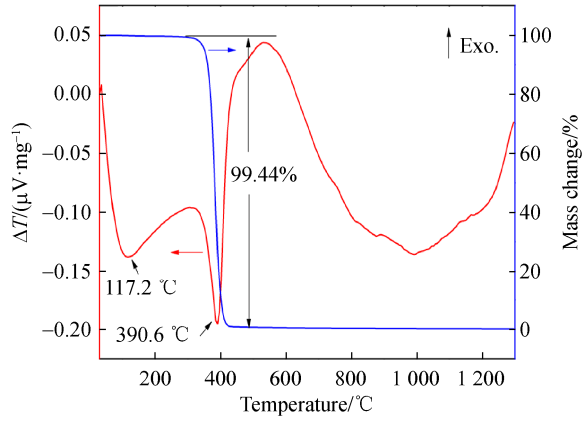
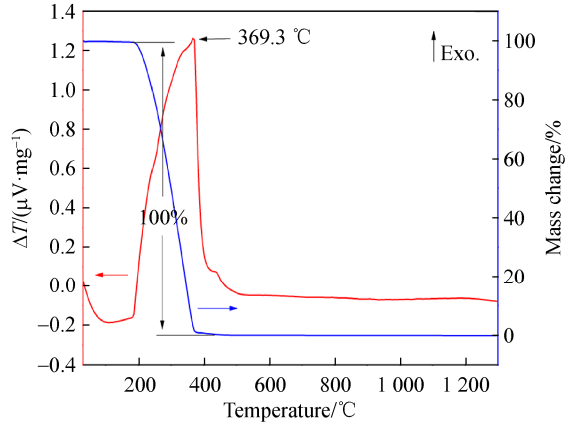


图 9　未加入和加入 80%P123 的 ZrO_2 凝胶的红外光谱

Fig. 9　FTIR spectra of ZrO_2 gel without addition and addition of 80% P123



(a) In Air



(b) In air

图 10　在氩气和空气气氛中 P123 的 TG–DTA 曲线

Fig. 10　TG–DTA curves of P123 in Ar and air atmosphere

图 11 为加入 80%P123 的氧化锆凝胶在氩气气氛下经 1 100 ℃煅烧后得到粉体的 TEM 照片。从图 11 可以看出，P123 碳化生成的纳米碳颗粒将纳米氧化锆颗粒完美的包裹，并且相互隔离开，同时碳颗粒的存在对氧化锆的生长存在一定的抑制作用，对减小粒径分布具有积极作用[20]。由于较高的煅烧温度，使得氧化锆充分地生长和发育，因此在后续低温除碳过程中(如图 5c 及图 8d 所示)，纳米氧化锆颗粒不会出现二次生长发育而出现异常长大和团聚的情况。

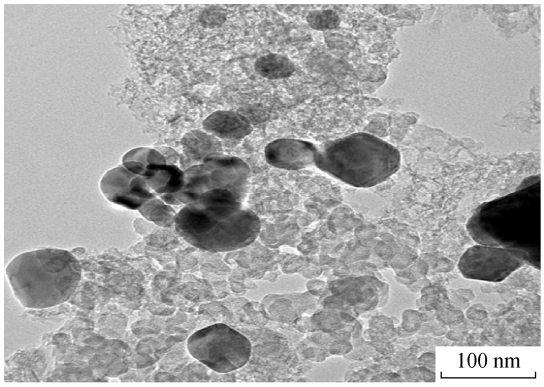


图 11　加入 80% P123 的 ZrO_2 凝胶在氩气气氛中经 1 100 ℃煅烧后的 TEM 照片

Fig. 11　TEM image of ZrO_2 gel with 80% P123 added calcined at 1 100 ℃ in Ar

3　结论

采用 P123 辅助溶胶–凝胶法制备出分散性优良、粒径分布窄、中位径($D50$)仅为 158 nm 的纳米氧化锆粉体。在前驱体制备阶段，P123 的作用是取代氯离子与 $ZrO(OH)_2$ 胶粒的羟基结合，起到了分散胶粒和抑制干燥团聚的作用；在热处理阶段，P123 热解生产的纳米碳颗粒起到了隔离相的作用，阻止了纳米氧化锆颗粒的高温团聚，并对减小氧化锆粉体的粒径分布有着积极作用。

参考文献:

[1] GUO G Y, CHEN Y L, A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia[J]. J Solid State Chem, 2005, 178: 1675–1682.

[2] LI W Z, HUANG H, LI H J, et al, Facile Synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behavior of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation[J]. Langmuir, 2008, 24: 8358–8366.

[3] WANG Z Y, LU Y, YUAN S, et al, Hydrothermal synthesis and humidity sensing properties of size-controlled zirconium oxide (ZrO_2) nanorods[J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 396: 9–15.

[4] CUI Y H, HU Z C, MA Y D, et al, Porous nanostructured ZrO_2 coatings prepared by plasma spraying[J]. Surf Coat Technol, 2019, 363: 112–119.

[5] ANISAH S, PUTHAI W, KANEZASHI M, et al, Preparation,

characterization, and evaluation of TiO_2-ZrO_2 nanofiltration membranes fired at different temperatures[J]. J Membr Sci, 2018, 564: 691–699.

[6] XU R, WU Y, WANG X Y, et al, Enhanced ionic conductivity of yttria-stabilized ZrO_2 with natural CuFe-oxide mineral heterogeneous composite for low temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(27): 17495–17503.

[7] CHEN R Y, JIA W B, SHAN Q, et al, A novel design of Al_2O_3-ZrO_2 reticulated porous ceramics with hierarchical pore structures and excellent properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(5): 1877–1886.

[8] ZHOU H, PU S X, HUO J M, et al, Facile corrosion synthesis and sintering of disperse pure tetragonal zirconia nanoparticles[J]. Ceram Int, 2016, 42: 15005–15011.

[9] 石连水, 张林, 陈萍华, 等. 机械化学法制备ZrO_2纳米粉体的工艺研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(6): 1443–1446.
SHI L S, ZHANG L, CHEN P H, et al, Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2014, 33(6): 1443–1446.

[10] ZHANG R J, LIU H M, HE D H, Pure monoclinic ZrO_2 prepared by hydrothermal method for isosynthesis[J]. Catal Commun, 2012, 26: 244–247.

[11] 吴电勇. 微乳液法制备氧化锆粉体及其部分稳定化研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2009.
WU D Y. The study on the preparation of zirconia powders by microemulsion and partial stabilization (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhengzhou University, 2009.

[12] 储俊. 沉淀、过滤和煅烧工艺对氧化锆粉体尺度调控机制研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017
CHU J. Effect of precipitation/filtration/calcination process control on particle size scale of ZrO_2 powder (in Chinese, dissertation). Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.

[13] GAO Y F, ZHANG J J, JIA X R, et al, Reactant effect on visible-light driven photocatalytic performance of sol–gel derived tetragonal ZrO_2 nanoparticles[J]. Mater Res Bull, 2017, 93: 264–269.

[14] JOO J, YU T, KIM Y W, et al, Multigram scale synthesis and characterization of monodisperse tetragonal zirconia nanocrystals[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6553–6557.

[15] QIU S Q, DONG J X, CHEN G X. Preparation of Cu nanoparticles from water-in-oil microemulsions[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 216: 230–234.

[16] WANG C C, CHEN D H, HUANG T C. Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions[J]. Colloid Surf A, 2001, 189: 145–154.

[17] 陈大明, 仝建峰, 张合军, 等. 低比表面积高烧结活性Y-TZP超细粉体凝胶固相反应合成技术[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(S2): 71–74.
CHEN D M, TONG J F, ZHANG H J, et al, Rare Met Mater Eng(in Chinese), 2009, 38(S2): 71–74.

[18] 徐跃萍, 郭景坤, 黄校先, 等. 无团聚ZrO_2-Y_2O_3陶瓷超细粉的制备及微观结构表征[J]. 硅酸盐学报, 1991, 20(3): 269–273.
XUE Y P, GUO J K, HUANG X X, et al, J Chin Ceram Soc, 1991, 20(3): 269–273.

[19] 李蔚, 王浚, 高濂. 分散剂在醇-水溶液加热法制备球形ZrO_2粉体过程中的作用[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6): 582–584.
LI W, WANG J, GAO L, J Chin Ceram Soc, 2000, 28(6): 582–584.

[20] CHANG Q B, WANG X, WANG Y Q, et al, Encapsulated carbon black prepared by sol–gel-spraying: A new black ceramic pigment[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(14): 3151–3157.

[21] 汪永清, 常启兵, 周健儿, 等. 可控溶胶-凝胶法制备纳米ZrO_2[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(4): 1012–1017.
WANG Y Q, CHANG Q B, ZHOU J E, et al, J Synth Cryst (in Chinese), 2009, 38(4): 1012–1017.

[22] SHADIYA M A, NANDAKUMAR N, JOSEPH R, et al, On the facile polyvinyl alcohol assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanopowder with mesoporous structure [J]. Adv Powder Technol, 2017, 28: 3148–3157.

[23] YANG W W, LIU H M, LI Y M, et al, Interaction mechanism of $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ and P123 in preparing highly-dispersed Ni/SBA-15 catalytic materials[J]. Micropor Mesopor Mater, 2016, 228: 174–181.