

钙钛矿型锆酸钡粉体的制备及应用研究进展

韩碧波, 刘世凯*, 王嘉琳, 宋志健

河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州

收稿日期: 2023年3月27日; 录用日期: 2023年5月17日; 发布日期: 2023年5月24日

摘要

锆酸钡具有良好的机械、化学和热稳定性, 在诸多结构材料或功能材料领域中备受关注, 在熔模铸造、热障涂层、固态电解质材料、催化材料、荧光材料等领域得到广泛应用。而在保证锆酸钡粉体优良性能的情况下, 采用简单高效的工业化生产方式, 对于其在化学、工业等领域的应用有着重要的意义。本文主要对锆酸钡粉体的不同制备方法及其应用领域进行概括, 并对未来的研究应用方向进行展望。

关键词

锆酸钡, 粉体制备, 应用领域, 进展

Research Progress on the Preparation and Application of Perovskite-Type Barium Zirconate Powder

Bibo Han, Shikai Liu*, Jialin Wang, Zhijian Song

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

Received: Mar. 27th, 2023; accepted: May 17th, 2023; published: May 24th, 2023

Abstract

Barium zirconate has good mechanical, chemical and thermal stability, and is of great interest in many structural or functional materials, and is widely used in the fields of investment casting, thermal barrier coating, solid state electrolyte materials, catalytic materials, fluorescent materials, etc. And a simple and efficient industrial production method, while ensuring the excellent performance of barium zirconate powder, is of great significance for its application in chemical and industrial fields. In this paper, we mainly outline the different preparation methods of barium zir-

*通讯作者。

文章引用: 韩碧波, 刘世凯, 王嘉琳, 宋志健. 钙钛矿型锆酸钡粉体的制备及应用研究进展[J]. 自然科学, 2023, 11(3): 412-419. DOI: 10.12677/ojns.2023.113049

conate powder and its application areas, and provide an outlook on the future research application directions.

Keywords

Barium Zirconate, Powder Preparation, Application Field, Progress

Copyright © 2023 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

随着现代材料科学技术的不断发展,人们已经可以依靠结晶化学、组分的设计和加工等多种科学技术制备所需的材料。在众多的材料中,钙钛矿型的矿物材料很早就引起了许多矿物学家的注意。其中 BaZrO_3 属于钙钛矿型氧化物的 ABO_3 型结构,这是一种简单钙钛矿型结构。位于 A 位的 Ba^{2+} 与 O^{2-} 构成 12 配位,并占据 4 个八面体的中心位置,位于 B 位的 Zr^{4+} 与 6 个 O^{2-} 形成 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体,并通过共顶连接形成三维结构[1]。此类结构具有高度的结构稳定性, A 位和 B 位的简单离子在发生较大趋势改变的情况下,也不会影响其晶体结构。 BaZrO_3 具有 ABO_3 型钙钛矿型材料中最大的晶格常数、较小的热膨胀系数、合适的热导率和热膨胀系数,并且熔点高达 2700°C ,难以发生相变[2]。此外, BaZrO_3 材料虽然由于晶粒尺寸比较小,晶界电阻太高,整体的电导率较低,但是具有较高的介电常数,其质子导体具有高的质子传导性[3]。

这些优异的化学稳定性,热稳定性,结构稳定性和介电性能,使 BaZrO_3 在众多的同类型材料中表现突出[4] [5]。在高温陶瓷材料[4]、固体氧化物燃料电池[6] [7]、荧光材料[8]、催化材料[9]等众多领域都有广泛应用。因此,国内外的科研工作者们对于 BaZrO_3 材料的制备和技术应用进行了大量的研究,其常用的 BaZrO_3 粉体制备方法主要为液相法、固相法和气相法三种。本文对锆酸钡的制备方法以及传统和新兴领域的应用进行了综述,并对未来的研究方向进行展望。

2. 锆酸钡的制备方法

2.1. 固相法

固相法是一种较为传统的 BaZrO_3 制备方法,此方法是按配方把各原料充分混合均匀后,经过球磨等方式充分研磨,再将混合物进行煅烧,通过发生固相反应,直接得到目标产物,或者再次煅烧研磨后得到目标产物,其制备流程如图 1 所示。崔景慧等[2]采用固相法制备锆酸钡粉体,以碳酸钡和氧化锆为原料,在不同温度条件下,反复经过三次的球磨、干燥、煅烧,制备出了 BaZrO_3 粉体;根据其结果可以得出,随着煅烧温度提高,所制备的产物逐渐反应完全,其固相反应温度为 1300°C 时,制备的粉体最为纯净,其粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 左右。固相法具有制备工艺简单,生产成本低、产量大的优点,但是制备的纳米颗粒往往晶粒尺寸较大,晶粒间易发生硬团聚,并且粒径分布较宽,原料可能没有完全转化成目标产物,样品均匀性得不到保证。

2.2. 液相法

2.2.1. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是材料的一种重要湿化学制备方法,通常以无机物或者金属醇盐为前驱体,通过

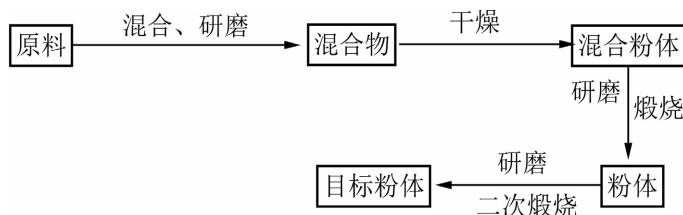


Figure 1. Schematic diagram of the solid-phase method preparation process

图 1. 固相法制备流程示意图

水解-聚合反应得到包含大量液相的湿凝胶，然后干燥、烧结固化得到目标粉体，其制备流程如图 2 所示。Prasanna 等[10]采用柠檬酸盐-硝酸盐溶胶-凝胶自燃法，用高纯度($\approx 99.999\%$)前驱体制备 BaZrO_3 纳米粒子。此方法是通过干燥后得到的干凝胶持续燃烧，形成白色灰烬，再进行 1000°C 下煅烧 8 h，最终得到平均晶粒尺寸为 69.5 nm 的 BaZrO_3 粉体。谷肄静等[11]将 PVA 加热溶解于去离子水中，并调节浓度，得 PVA 溶液，向其中加入甘油，搅拌调制，并在得的水相胶束液体中加入硝酸钡和硝酸锆，将得到混合溶液加热除去水分，得到胶状物，最后将胶状物煅烧、研磨，得到纳米 BaZrO_3 粉体。溶胶-凝胶法制备条件温和，并且由于其反应物主要是在分子水平被混合，相比于固相反应，化学反应更容易进行，在较低的温度下即可合成。不仅降低了高温所需的能耗，并且制备的产物纯度高、颗粒分散性好、得到产品尺寸较小。但是此方法在制备时所使用的原料相对昂贵，制备过程所需时间较长，并且控制凝胶形成的条件较为困难。因此在大型工业化生产中难度较大。

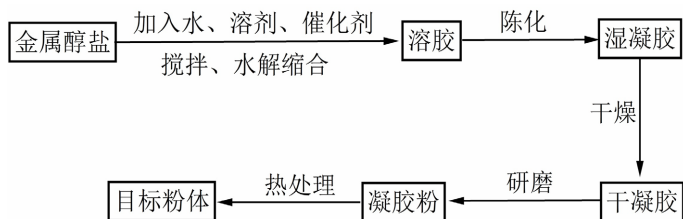


Figure 2. Schematic diagram of the sol-gel method preparation process

图 2. 溶胶-凝胶法制备流程示意图

2.2.2. 共沉淀法

共沉淀法是在溶液状态下将不同化学成分混合，然后加入适量的沉淀剂，得到所需的前驱体沉淀物，再通过离心、干燥、煅烧前驱体沉淀物，从而得到目标粉体，其制备流程如图 3 所示。高筠等[12]采用共沉淀法制备出组分均匀的前驱体沉淀物，并且在 1250°C 经过 10 h 的煅烧，得到分散性好、晶型单一的立方相钙钛矿型 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ 粉体。由于此方法是离子级别的混合，相比于固相法，可以使原料更加细化和均匀地混合，因此得到的产物分散性较好，而且制备工艺简单、煅烧温度低和合成时间短，易于工业化生产。但是此方法的步骤较多，且容易引入杂质，并且在沉淀过程中可能会有局部浓度过高，产生团聚的现象，且粉体颗粒的半径相比于溶胶-凝胶法得到的粉体颗粒的粒径更大。

2.2.3. 水热法

水热法是在水溶液的反应体系中，通过高温高压的密闭反应条件下，使相应的金属盐溶液在沉淀剂的作用下形成的前驱物直接水热晶化，得到目标粉体，其制备流程如图 4 所示。孙梓雄等[13]采用传统的水热法，在碱性条件下，以氯化钡和氧氯化锆为原料，在 135°C 反应 2 h 即成功合成纯相的 BaZrO_3 粉

体。由于此方法在较低温度下即可制备出结晶粉末,和固相法和以上其他两种液相法相比,避免了高温烧结时晶粒的长大、硬团聚等现象。因此制备的粉体晶粒尺寸较小、分散性好、结晶度较高。但是由于此方法是在高压条件下进行,因此对生产设备的依赖性较强,这也限制了其在工业化生产中的应用。

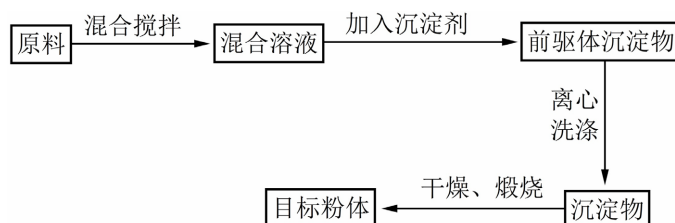


Figure 3. Schematic diagram of the coprecipitation preparation process

图 3. 共沉淀法制备流程示意图

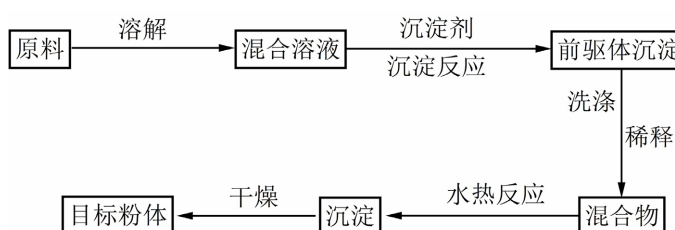


Figure 4. Schematic diagram of the hydrothermal preparation process

图 4. 水热法制备流程示意图

2.3. 气相法

喷雾热解法是以液相作为前驱体的一种气相法,在过去是一种重要的制备微粒的方法。该方法是根据要制备的产物计算原料的化学量,并将各种金属盐混合加入溶液中制备前驱体,再经过雾化器以雾状的形式进入高温反应炉中,立即在反应炉中完成溶剂的蒸发、溶质的沉淀,并且形成固体颗粒,再经过颗粒干燥、颗粒热分解、烧结成型,最终制备得到所需的超细纳米粉体,其制备流程如图 5 所示。Bučko 等[14]以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,采用超声喷雾热分解法,制备 BaZrO_3 粉末,其研究结果表明,制备的粉末为球形颗粒,并且尺寸在 90~500 nm 时,主要因素取决于硝酸盐溶液的浓度,而尺寸在 25~60 nm 时,主要因素取决于热分解温度。相对于其他制备方法,喷雾热解法的原料混合均匀,组分分布均匀且损失少;所制备得到的颗粒形貌与尺寸可控,颗粒形状规则,团聚少,颗粒纯度高;工序相对简单,生产效率且可连续生产。

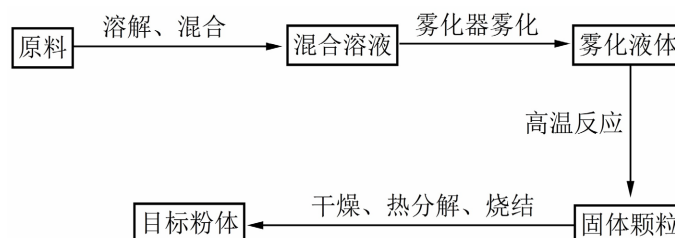


Figure 5. Schematic diagram of the preparation flow by spray pyrolysis method

图 5. 喷雾热解法制备流程示意图

3. 锆酸钡的应用领域

3.1. 坩埚材料

在金属熔炼领域中,对于坩埚的要求比较高。目前大多数的坩埚材料都容易在熔炼金属的过程中,在高温下与金属或金属氧化物溶液发生化学反应,且容易引入杂质,造成污染[15]。当前钛合金的冶炼最常采用的是真空感应坩埚熔炼,而锆酸钡具有高的熔点、优良的化学稳定性和抗热震性,是制备坩埚材料的优良选择之一[16]。贺进等[17]在真空条件下采用自制的 BaZrO_3 坩埚,熔炼钛铝合金,并对合金的显微结构和与 BaZrO_3 坩埚的界面反应情况进行研究,发现 BaZrO_3 和 TiAl 合金熔体之间的化学惰性非常良好,两者之间的润湿性较差,熔炼后的合金和坩埚界面之间未观察到反应层的存在。李重河等[18]使用自制的 BaZrO_3 坩埚,通过真空感应熔炼制备 TiFe 基储氢合金,并检测熔炼后合金的储氢性能,实验结果表明:相比于石墨坩埚,使用 BaZrO_3 坩埚熔炼合金,最大吸氢量要更高,而且吸放氢平台压力也更低。

而单一的 BaZrO_3 坩埚制备较为复杂,一方面需要极高的温度进行烧结,另一方面在成型过程中容易受应力作用而出现开裂[2]。而考虑到目前所使用的坩埚材料中,氧化物坩埚的制备工艺成熟,因此将 BaZrO_3 作为涂层,氧化物作为模壳,制备一种复合壳模应用到合金的熔炼领域[19][20]。但是以 BaZrO_3 作为面层材料, Al_2O_3 作为背层材料,制备出复合模壳,对其进行水化分析,发现在高温烧结的过程中, BaZrO_3 和 Al_2O_3 的界面结合处生成 BaAl_2O_4 ,而 BaAl_2O_4 在水化后破坏了晶粒间结合力,引发模壳裂纹,导致在熔炼 TiAl 合金时出现熔体泄露,并且引入杂质[21]。因此, BaZrO_3 作为一种非常有前景的坩埚材料,仍然需要进一步的研究与实践。

3.2. 高温耐火材料

随着航天航空工业的不断发展,如发动机、涡轮叶片等一些关键部件所要适应的温度也逐渐越来越高,当发动机的推重比提高时,燃气入口温度也会越来越高。但是常用的 Y_2O_3 稳定氧化锆(YSZ)热障涂层长期在 1200°C 的高温下使用,会出现相变加剧,涂层的性能恶化,导致使用寿命降低[22]。所以需要寻找新型的热障涂层材料。而 BaZrO_3 材料具有热导率低,热膨胀系数小,抗热冲击性高等优点,是具有极大应用前景的 Y_2O_3 稳定氧化锆(YSZ)的良好替代品[23]。但是,由于钙钛矿型 ABO_3 材料在室温~ 1400°C 存在明显的相变,所以不能够简单地单独用作热障涂层材料,而采用适当的稀土元素掺杂改善后的 ABO_3 材料具有很好的高温稳定性,能够广泛作为热障涂层材料进行应用[24]。

此外,在航空领域除了对涂层的性能提高要求,对于基体材料的性能提高也尤为重要。而基于 BaZrO_3 材料优良的高温性能,其可以作为新一代的陶瓷型芯的候选材料。尹自强等[25]通过在 BaZrO_3 基体材料中加入 La_2O_3 ,有效提高了陶瓷型芯的抗弯强度和高温抗变形能力。赵志佳[26]以 ZrO_2 、 Y_2O_3 和 Al_2O_3 作为第二相添加到 BaZrO_3 基体的陶瓷型芯,不同程度的降低了其脱芯难度,提高了抗弯强度和高温抗变形能力。

3.3. 固态电解质材料

近些年来,质子导体氧化物在固体氧化物燃料电池的研究和发展受到了广泛的关注,而 BaZrO_3 基质子导体氧化物就是一种典型的在含水和氢的气氛条件下的具有较高的质子导电性的材料[27]。 BaZrO_3 材料具有较高的介电常数,但是 BaZrO_3 基电解质材料的烧结性能比较差,难以烧结致密。而且其晶粒比较小,晶界电阻太高,导致相同厚度的晶界面多,虽然晶粒电导率高,但是其整体的电导率仍然较低,阻碍了其在燃料电池领域的应用[28]。但是人们发现 Y 掺杂后的 BaZrO_3 具有较高的质子电导率[29],且化学稳定性好,因此扩大了 BaZrO_3 在燃料电池领域的应用。Sun 等[30]采用 Sn^{3+} 和 Y^{3+} 双掺杂的方式制备了一种新型的化学稳定的 $\text{BaZr}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 质子导体,化学稳定性测试结果表明,该质子导体在 CO_2 和

H₂O 气氛中具有有良好的稳定性, 电池性能结果显示, 以 12 μm 厚的 Sn³⁺、Y³⁺共掺杂的 BaZrO₃ 为固态电解质的电池在 700℃时的功率密度 360 mW/cm²。Khirade 等[31]以蜂蜜为燃料, 通过绿色环保的燃烧方法制备了铈掺杂锆酸钡(BaZr_{1-x}Ce_xO_{3-x/2})纳米陶瓷, 并研究其电学性质, 检测结果表明 BaZr_{1-x}Ce_xO_{3-x/2} 表现出离子或电子空穴传导, 电导率随着温度的升高和 Ce³⁺浓度的增大而增强, 在 850℃时, 固体的电导率为 0.0190 S/cm, 比原始的 BaZrO₃ 电导率高。

3.4. 催化材料

BaZrO₃ 是由 d⁰ 电子组态 Zr 为核心元素的间接带隙半导体氧化物, 而碱土金属 Ba 作为钙钛矿结构的 A 位金属元素, 其产生的电子空穴和氧空位, 可以提高氧迁移率[32], 并且 Ba 离子的半径较大, 会在晶格中产生高的自由体积, 会降低氧离子迁移所消耗的活性能, 促进晶格氧的释放[33], 因此其具有很好的催化活性。陈显柳[34]通过 Pechini 法低温合成 BaZrO₃, 并负载贵金属后, 对其光催化 CO₂ 还原的效率进行探索, 结果表明: 在紫外条件之下, 表面沉积纳米银颗粒的 BaZrO₃ 表现的光催化性能明显要优于负载了其他贵金属后的 BaZrO₃ 样品, 并且在 1273K 下制备的 BaZrO₃ 样品负载 0.3wt%银颗粒时的催化性能最优。王自庆等[35]采用柠檬酸络合法制备 BaZrO₃ 纳米材料, 并且将制备的 BaZrO₃ 负载金属 Ru, 用于催化氨合成反应, 其研究结果表明: 负载 Ru 后得到催化剂的还原性能和催化活性具有很大的差异, 在 750℃下焙烧得到的 BaZrO₃ 材料表面具有最多的中强碱性位, 负载 Ru 后表现出最优的氨合成活性。

3.5. 荧光材料

钙钛矿型 ABO₃ 结构的材料, 具有良好的单相结构, 容易在 B 位掺杂, 二价或三价的稀土发光元素进行 B 位掺杂可能会进一步提高氧缺陷浓度, 从而会改善其发光性能[36]。而 BaZrO₃ 与其他的钙钛矿型 ABO₃ 材料相比, 其带隙(~5.3 eV)适中并且化学性质稳定, 因此在作为荧光体的基质材料方面有很大的应用前景[37]。Yang 等[5]采用水热法合成不同 Tb³⁺掺杂量的 BaZrO₃ 粉体, 并在 244 nm 光激发下均观察到了来自基体的宽带发射和 Tb³⁺的特征发射峰, 且在 Tb³⁺掺杂浓度为 5% mol 附近峰值最大, 随着煅烧温度的升高, 其发光性能逐渐减弱。吴影等[38]采用醇水溶剂热法制备了分散性均匀的 BaZrO₃:(Ce, Pr)纳米粒子, 并在波长为 560 nm 的监控光下, 在 256 nm 和 448 nm 波长处产生两个激发光谱, 用对应波长的监控光激发时, 存在 5d→2F_{2/5} 和 5d→2F_{2/7} 特征跃迁能级的改变。莎仁等[39]采用柠檬酸凝胶-燃烧法制备了双稀土 Eu³⁺和 Gd³⁺共掺杂的 BaZrO₃ 荧光粉, 并对其发光性质进行研究, 结果表明 Eu³⁺和 Gd³⁺的发光敏化效果十分明显, 并且在近紫外和蓝光激发下, 主要以 Eu³⁺D₀→⁷F₁ 磁偶极跃迁为主的橙光和 ⁵D₀→⁷F₂ 电偶极跃迁为主的红光, 是一种潜在适用于蓝光 LED 芯片的光转换橙红光材料。

4. 结论与展望

钙钛矿型锆酸钡具备优异的高温稳定性、结构稳定性和高的介电常数, 因此在陶瓷、高温材料、固态氧化物燃料电池等领域具有广泛的应用。此外, 通过一些其他元素的掺杂后, 它也表现出优良的催化性能和光学性能, 被应用到催化剂材料和荧光材料等领域。根据目前的发展现状, 锆酸钡材料还存在以下问题:

- 1) 锆酸钡的可控制备: 目前所存在的制备方法虽然可以制备出高质量、高纯度、形貌可控的锆酸钡材料, 但是大多数方法还存在较多的缺陷, 应用到工业化生产中成本较高或流程繁琐。因此需要通过改变不同的合成方法和条件, 探索新型技术制备纳米级别的锆酸钡材料。
- 2) 锆酸钡的复合改性: 通过表面修饰、离子掺杂、复合改性等方法, 将其他金属元素和材料与锆酸钡复合, 可以改变锆酸钡材料的性质。因此需要进一步研究更多不同的复合改性的锆酸钡材料, 获得具备特殊性能的新型复合材料。

3) 锆酸钡的应用研究: 锆酸钡由于其结构和性能, 使其应用范围非常广泛, 因此探索锆酸钡在催化、光电子、传感、能源等领域的应用, 深入研究锆酸钡的相关物理和化学机制, 可以为应用开发提供更多的思路和可能。

基金项目

感谢河南省科技厅自然科学基金项目(222102230034)的资助。

参考文献

- [1] 向勇, 谢道华. ABO_3 型氧化物的结构与性能及其应用[J]. 材料工程, 2000(9): 15-18.
- [2] 崔景慧. 锆酸钡陶瓷烧结及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2014.
- [3] Hossain, S., Abdalla, A.M., Jamain, S., *et al.* (2017) A Review on Proton Conducting Electrolytes for Clean Energy and Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **79**, 750-764. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.147>
- [4] Antončík, F., Lojka, M., Hlášek, T., *et al.* (2021) The Effective Synthesis of Large Volumes of the Ultrafine $BaZrO_3$ Nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, **259**, Article ID: 124047. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124047>
- [5] Yang, Y.J., Wang, J. and He, H.F. (2016) Synthesis and Luminescence Properties of Tb^{3+} Doped $BaZrO_3$ Powders. *Journal of Inorganic Materials*, **31**, 27-33. <https://doi.org/10.15541/jim20150279>
- [6] Huang, J.B., Ma, Y., Cheng, M., *et al.* (2018) Fabrication of Integrated BZY Electrolyte Matrices for Protonic Ceramic Membrane Fuel Cells by Tape-Casting and Solid-State Reactive Sintering. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 12835-12846. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.148>
- [7] Aktas, B., Tekeli, S. and Salman, S. (2022) Role of $BaZrO_3$ Phase on Microstructure and Ionic Conductivity of 8YSZ. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **31**, 8981-8988. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-06916-z>
- [8] Guo, L.M., Zhong, C.F., Wang, X.H., *et al.* (2012) Synthesis and Photoluminescence Properties of Er^{3+} Doped $BaZrO_3$ Nanotube Arrays. *Journal of Alloys & Compounds*, **530**, 22-25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.092>
- [9] Prastomo, N., Zakaria, N., Kawamura, G., *et al.* (2011) High Surface Area $BaZrO_3$ Photocatalyst Prepared by Base-Hot-Water Treatment. *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 2699-2705. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.026>
- [10] Prasanna, M., Ajith, M.R. and Jaiswal-Nagar, D. (2019) Synthesis and Characterization of $BaZrO_3$ Nanoparticles by Citrate-Nitrate Sol-Gel Auto-Combustion Technique: Systematic Study for the Formation of Dense $BaZrO_3$ Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, 3756-3767. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.048>
- [11] 谷肆静, 罗贵阳, 潘新伟, 等. 一种纳米锆酸钡粉体的低温制备方法[P]. 中国, CN201910804775.7. 2019-11-01.
- [12] 高筠, 李中秋, 张文丽, 等. 共沉淀法制备 Y_2O_3 掺杂的 $BaZrO_3$ 粉体[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(z1): 188-191.
- [13] 孙梓雄, 蒲永平, 董子靖, 等. 低温水热制备 $BaZrO_3$ 微晶及其结晶动力学研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(7): 1380-1383, 1389.
- [14] Bučko, M. and Obłąkowski, J. (2007) Preparation of $BaZrO_3$ Nanopowders by Spray Pyrolysis Method. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 3625-3628. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.008>
- [15] 崔景慧, 周国梁, 潘传龙, 等. 钇钡铜氧单晶生长用锆酸钡坩埚的制备[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(8): 42-45.
- [16] 陈光耀, 余飞海, 侯笑, 等. Ti_2Ni 合金感应熔炼用锆酸钡坩埚稳定性评价[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2776-2782.
- [17] 贺进, 魏超, 李明阳, 等. $BaZrO_3$ 耐火材料与 $TiAl$ 合金熔体的界面反应[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1505-1511.
- [18] 李重河, 周汉, 陈光耀, 等. $TiFe$ 基储氢合金的 $BaZrO_3$ 坩埚熔炼制备及其储氢性能[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2016, 39(2): 107-113.
- [19] 李明阳, 张浩, 王树森, 等. $BaZrO_3$ 复合型壳定向凝固 $Ti-46Al-8Nb$ 合金的微观组织研究[J]. 钛工业进展, 2016, 33(3): 18-23.
- [20] 张浩, 高鹏越, 陈光耀, 等. $Al_2O_3/BaZrO_3$ 双陶瓷界面微观组织演化及机理[J]. 无机材料学报, 2017(8): 819-824.
- [21] 熊富豪, 陈光耀, 段保华, 等. $BaZrO_3/Al_2O_3$ 复合模壳水化损毁机理及其对定向凝固 $TiAl$ 合金的影响[J]. 硅酸盐

- 学报, 2022, 50(3): 819-827.
- [22] 李志明, 钱士强, 王伟. 热障涂层陶瓷材料的研究现状与展望[J]. 材料保护, 2011, 44(1): 38-41+7.
- [23] Vassen, R., Cao, X., Tietz, F., *et al.* (2004) Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 2023-2028. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
- [24] 何明涛, 孟惠民, 王宇超, 等. 新型热障涂层材料及其制备技术的研究与发展[J]. 粉末冶金技术, 2019, 37(1): 62-67.
- [25] 尹自强, 杨治刚, 赵志佳, 等. La_2O_3 添加量对 BaZrO_3 基陶瓷型芯性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(10): 1303-1305.
- [26] 赵志佳. 空心叶片用锆酸钡基陶瓷型芯材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 石家庄铁道大学, 2021.
- [27] 王晨, 董磊, 彭伟, 等. 无铅压电陶瓷的最新研究进展[J]. 中国陶瓷, 2017, 53(11): 1-7.
- [28] 刘志军. 锆酸钡-锆酸钡基质子导体固体氧化物燃料电池的制备及性能的研究[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [29] Du, Y.S., Xia, J.F., Nian, H.Q., *et al.* (2017) Preparation and Proton Conductivity of Ultrafine Y-Doped BaZrO_3 Ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **125**, 520-523. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17017>
- [30] Sun, W.P., Liu, M.F. and Liu, W. (2013) Chemically Stable Yttrium and Tin Co-Doped Barium Zirconate Electrolyte for Next Generation High Performance Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells. *Advanced Energy Materials*, **3**, 1041-1050. <https://doi.org/10.1002/aenm.201201062>
- [31] Khirade, P.P., Raut, A.V., Alange, R.C., *et al.* (2021) Structural, Electrical and Dielectric Investigations of Cerium Doped Barium Zirconate (BaZrO_3) Nano-Ceramics Produced via Green Synthesis: Probable Candidate for Solid Oxide Fuel Cells and Microwave Applications. *Physica B: Condensed Matter*, **613**, Article ID: 412948. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412948>
- [32] 韩培威. MeZrO_3 型钙钛矿材料催化臭氧氧化处理甲酚类废水[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京石油化工学院, 2020.
- [33] Yue, S.F., Jing, Y.H., Sun, Y., *et al.* (2022) Mechanistic Insights into Proton Diffusion in $\Sigma 3$ BaZrO_3 (210)[001] Tilt Grain Boundary. *Ceramics International*, **48**, 2097-2104. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.297>
- [34] 陈显柳. 锆酸钡光催化还原二氧化碳性能研究[D]: [硕士学位论文]. 江苏: 南京大学, 2015.
- [35] 王自庆, 林建新, 王榕, 等. 钙钛矿型 BaZrO_3 负载钨催化剂氨合成和性能研究[J]. 无机化学学报, 2013, 29(3): 493-499.
- [36] 杨贵亭, 刘卫洁, 郑新芳. Y 掺杂 BaZrO_3 纳米管阵列的制备和光致发光性能[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(2): 485-488.
- [37] Mari, B., Singh, K.C., Sahal, M., *et al.* (2010) Preparation and Luminescence Properties of Tb^{3+} Doped ZrO_2 and BaZrO_3 Phosphors. *Journal of Luminescence*, **130**, 2128-2132. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.06.005>
- [38] 吴影, 马伟民, 马雷, 等. BaZrO_3 : (Ce, Pr) 纳米粒子的制备及发光性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(4): 1063-1068.
- [39] 莎仁, 刘叶平, 王丽, 等. 双稀土共掺杂超细 BaZrO_3 荧光粉的发光性质[J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2013, 42(6): 663-668.