



纳米氧化锆的超临界水热制备及改性研究进展

刘璐^{1,2}, 王树众^{1*}, 张宝权³, 邓雪涛¹, 张文进¹, 刘慧¹, 刘辉¹

1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049

2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 西安 710016

3. 厦门厦钨新能源材料股份有限公司, 厦门 365007

* 联系人, E-mail: szwang@aliyun.com

2025-08-03 收稿, 2025-11-26 修回, 2025-11-26 接受, 2025-11-27 网络版发表

陕西省重点研发计划(2024GX-YBXM-314)资助

摘要 纳米氧化锆具有优异的机械性能(断裂韧性和强度)、热稳定性(低导热性和匹配的热膨胀系数)以及化学催化潜力, 被广泛应用于结构陶瓷和热障涂层等前沿领域. 传统纳米材料合成技术反应速率慢、工艺复杂且耗时, 并需要煅烧除杂, 因此亟需一种工艺简单、反应速率快且成本低的制备方法. 超临界水热合成(supercritical hydrothermal synthesis, SCHS)技术凭借其绿色高效的优势, 为纳米氧化锆的可控制备提供了新途径. 本文首先介绍了纳米氧化锆的结构和性能之间的关联, 并归纳总结了超临界水热合成氧化锆过程中的流动传热和结晶生长规律, 进而深入剖析了合成纳米氧化锆材料过程中的关键功能化策略, 即表面改性和离子掺杂. 同时, 本文对于迅速发展的超临界水热合成技术产业化做出了评价, 并强调了由西安交通大学建成的国内首套最大雷诺数的超临界水热合成纳米氧化锆工业示范装置成果. 最后, 本文从核心设备突破、合成工艺优化和产业化三个维度进行了建议与展望. 超临界水热合成技术通过反应器设计优化与多尺度调控, 解决了纳米氧化锆规模化生产中的传质不均与能耗瓶颈, 为制备高性能纳米氧化锆原材料提供了工业化路径. 未来, 该技术还需进一步攻克表面改性剂与超临界条件的兼容性 & 大型装置能效优化等问题.

关键词 纳米氧化锆, 超临界水热合成, 掺杂改性, 表面改性, 中试装置

随着航空发动机工业中航空燃气轮机向高流量比、高推重比、高进口温度方向发展以及电子工业中5G技术的商用化, 工业化材料的性能亟待提升. 纳米氧化锆因其高强度、耐高温、耐磨、自润滑、绝热绝缘、膨胀系数可调节等卓越的物理性能以及抗腐蚀、对氧浓度差敏感、氧离子电导率高等化学性能, 被广泛应用于热障涂层^[1]、义齿材料^[2]、催化剂^[3]、发光材料^[4]、燃料电池^[5]、锂离子电池^[6]及形状记忆陶瓷^[7]等多个行业领域, 如图1. 特别地, 作为锂离子电池隔膜的柔性氧化锆基陶瓷膜具有60%的孔隙率, 具有良好的电解质吸收和可观的锂离子传输数^[8]. 作为富镍材料

LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂阴极表面涂层, 黑色ZrO_{2-x}不仅能有效增强锂离子扩散率, 也能稳定LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂表面的晶格氧^[9].

材料制备技术是现代材料科学与工程的基础与命脉, 深刻影响着科技进步、产业发展乃至国家竞争力. 目前纳米氧化锆的合成方法主要有溶胶凝胶法^[10]、共沉淀法^[11]、喷雾热解法^[12]等. Mahmood等人^[13]采用溶胶凝胶法在不同pH条件下将硝酸氧锆与氨水沉淀物进行退火, 得到了氧化锆的软团聚体. Viazzi等人^[14]在氩气气氛下研究了水解率、溶胶中金属前体浓度以及有机化合物和添加剂对于溶胶凝胶法合成氧化锆的影响,

引用格式: 刘璐, 王树众, 张宝权, 等. 纳米氧化锆的超临界水热制备及改性研究进展. 科学通报, 2026, 71: 1754–1769

Liu L, Wang S, Zhang B, et al. Recent advances in supercritical hydrothermal preparation and modification of nano-zirconia (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 1754–1769, doi: 10.1360/CSB-2025-5322

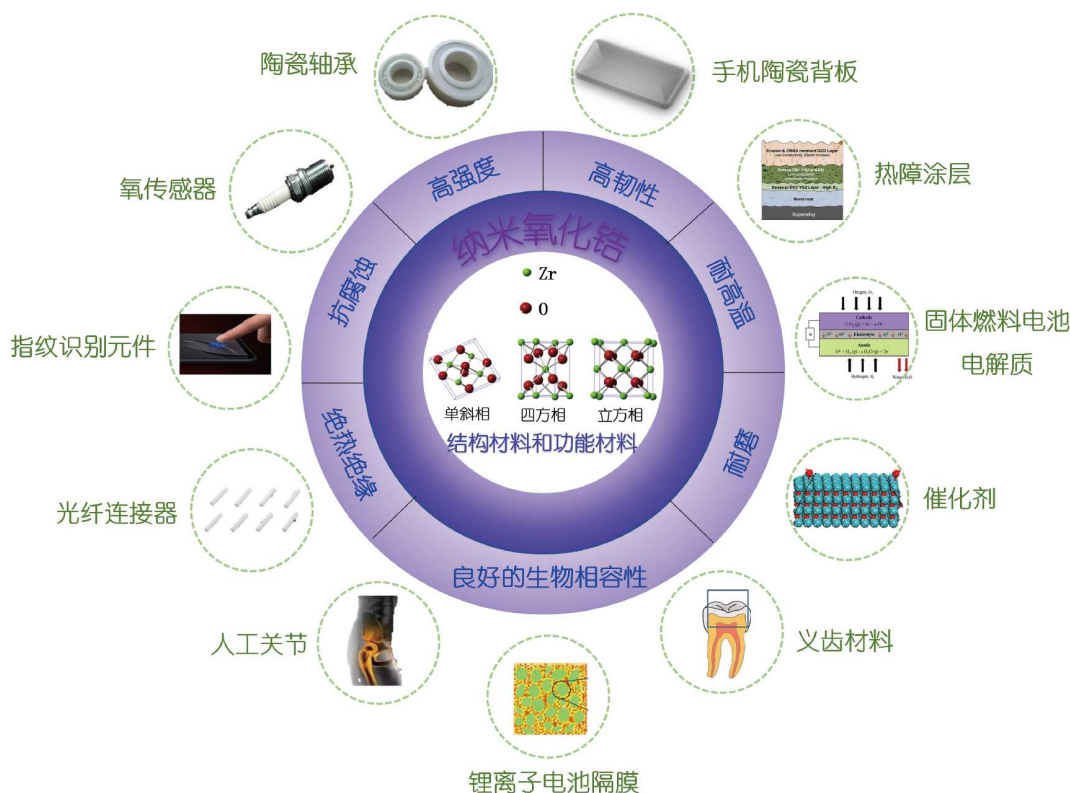


图1 纳米氧化锆的应用领域

Figure 1 Application fields of nano-zirconia

通过优化参数得到微晶尺寸为31 nm的颗粒。Wang等人^[15]采用共沉淀法通过 ZrOCl_2 前驱物和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在醇水混合液中制备了团聚的氧化锆颗粒。Zhang等人^[16]采用喷雾热解法合成了尺寸为10 μm 的氧化锆颗粒并证明 ZrOCl_2 和 $\text{ZrO}(\text{OH})\text{Cl}$ 是合成氧化锆的优良锆盐。Li等人^[17]通过热分解方法，将 ZrOCl_2 和 Na_2CO_3 混合研磨后清洗干燥，获得了直径为20~60 nm、长度可达数微米的单晶单斜 ZrO_2 纳米棒。虽然这些方法可以形成微米或纳米级氧化锆颗粒，但其反应速率慢、工艺复杂耗时，且多需煅烧除杂，因此亟需一种工艺简单、反应速率快且成本低的制备方法。

超临界流体(supercritical fluid, SCF)是指物质处于其临界温度和临界压力以上时的一种特殊流体状态。SCHS作为一种绿色且高效的合成技术，该技术利用无机盐在超临界水中溶解度极低的特性，具有成核率高、反应速率快、绿色环保无污染等显著优点，并能与无机和有机物质形成均相体系^[18]。SCHS合成过程是热化学和工程热物理耦合的典型过程，涉及化学反应和成核生长动力学。动力工程及工程热物理为SCHS提供了

多相流、非平衡热力学和高温高压流体行为等核心理论模型。超临界水热合成技术为纳米氧化锆的可控制备提供了突破性解决方案。

关于该主题的最新综述可追溯到2020年^[19,20]，主要集中在近临界水和超临界水进行水热合成的颗粒类型和主要操作参数等宏观研究，并没有对合成氧化锆材料进行深入剖析。本文从纳米氧化锆材料特性、结晶机理、改性策略和工业化进程等方面系统综述了超临界水热合成纳米氧化锆的技术现状与发展趋势。本文首先介绍了纳米氧化锆的结构特征和性能之间的联系，并归纳总结了超临界水热合成氧化锆过程中的流动传热和结晶生长规律，进而深入剖析了合成纳米氧化锆材料过程中至关重要的功能化策略，即表面改性和离子掺杂。此外，本文对于迅速发展的超临界水热合成技术产业化做出了评价，并强调了西安交通大学建成的国内首套最大雷诺数的超临界水热合成纳米氧化锆工业示范装置成果。最后，本文从核心设备突破、合成工艺优化和产业化三个维度进行了建议与展望，为超临界水热合成氧化锆工业化进程及推广应用提供理

论支持.

1 纳米氧化锆的结构特征和性能关系

1.1 晶粒尺寸

纳米级氧化锆随着颗粒尺寸的减小在韧性、强度、耐高温和催化等性能方面表现出显著提升,并显示出强烈的尺寸依赖性.当将晶粒尺寸从常规水平(即金属中的 $<10\ \mu\text{m}$ 和陶瓷中的 $<1\sim 2\ \mu\text{m}$)减小到纳米结构化的水平($<100\ \text{nm}$)时,其表面积增加,可显著提高材料的机械强度和生物相容性^[21~29];此外,纳米颗粒还增加了晶界数量,从而增强了声子散射并提高隔热温度^[30];细晶粒构成致密纳米结构,能够有效抑制 O^{2-} 通过孔隙的扩散,对减少陶瓷氧化锆层中的微裂纹和连接孔隙的氧气渗透速率有着显著作用^[31,32].

具体而言,霍尔-帕奇(Hall-Petch)的经验关系表明,晶粒尺寸从常规减小到纳米水平可显著提高材料的机械强度^[21].在磨损性能方面,Chen等人^[33]发现纳米结构的氧化锆涂层在20~50 N的载荷下的磨损率是传统氧化锆涂层的1/4~4/5.由于耐磨性随硬度增加而增加,较高的耐磨率可归因于增强的内聚力改善了显微硬度和结构.纳米级样品的平均双轴强度(1473 MPa)和特征强度(1649 MPa)均高于亚微米级,表明晶粒从100~200 nm细化至纳米尺度10~29 nm可有效提升材料承载能力,同时纳米级样品韧性($4.8\ \text{MPa m}^{1/2}$)比亚微米级($3.8\ \text{MPa m}^{1/2}$)提升26.3%^[34].纳米晶粒通过Hall-Petch效应抑制裂纹萌生,同时颗粒在裂纹尖端应力场中发生 $t\rightarrow m$ 相变,伴随体积膨胀抑制裂纹扩展.晶粒在裂纹尖端周围产生一个压应力场,有效抵消外部拉应力,使裂纹扩展受阻或钝化. $t\rightarrow m$ 相变产生的体积膨胀还会在转变颗粒周围引发许多微裂纹.当主裂纹扩展时,这些微裂纹会使其分叉或偏转,从而增加裂纹扩展的总表面积,增加能量消耗,缓和主裂纹尖端的应力集中.在晶粒尺寸大于100 nm的纳米陶瓷中,主要变形机制为位错运动,而对于超细纳米晶粒尺寸($<50\ \text{nm}$),变形机制为晶界滑动,因此在相同温度下纳米氧化锆的超塑性应变速率比亚微米晶粒快34倍^[35].然而,在小于21 nm的晶粒尺寸下,纳米陶瓷表现出逆霍尔-佩奇效应,因为当晶粒尺寸小于临界尺寸时,四方氧化锆晶粒不会发生应力诱导的单斜晶态转变,同时晶界介导的过程主导塑性响应^[36,37].

在热性能方面,纳米热障涂层(thermal barrier coat-

ing, TBC)的热扩散率是传统TBC的60%~90%(在室温~1437 K之间,纳米TBC的热扩散率在 $0.3\sim 0.5\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$,而微米级TBC为 $0.5\sim 0.7\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$).与传统TBC相比,纳米TBC比微米TBC的热导率降低了40%(二者热导率分别为 $0.8\sim 1.1\ \text{W m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ 和 $1.6\sim 2\ \text{W m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$,如图2(a)~(c)所示^[38,39]).Wang等人^[40]比较研究了两种涂层的微观结构特征和隔热性能.结果表明,常规陶瓷涂层具有典型的层状堆积特性.然而,纳米结构涂层表现出双峰微观结构,由完全熔化区域和部分熔化区域(剩余的纳米颗粒)组成,因此纳米结构TBC比传统TBC具有更高的热障效果.与常规TBC相比,纳米结构TBC在1100℃的热绝缘能力增加了53%.Zhou等人^[39]纳米结构热障涂层表现出优异的热循环阻力和低热扩散率.在1050℃下进行1 h循环时,涂层的热循环寿命约为600 h,热扩散率是传统热障涂层的热扩散率的90%.Bai等人^[41]发现纳米颗粒和均匀分布的涂层微裂纹不仅会降低热导率,也会提高热循环寿命.

小尺寸氧化锆导致其表面活性位点增加,其催化性能得到了显著提升.当粒径从40~200 nm减小到10~15 nm时,比表面积从 $22\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ 增至 $55\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$,甲醇转化率从4.6%增加到29.9%,TOF值更是提升近7倍.表1列出了纳米氧化锆基非均相催化剂对于各种反应的转化率.

对于电性能,离子电导率与纳米氧化锆粒径的关联呈现非线性关系.这本质是晶界效应与体相扩散的博弈结果,晶界通常是离子迁移的高电阻区域,晶粒细化大大增加了这种高电阻区域在材料中的体积分数和影响权重.2~3 nm的氧化锆制备的超级电容器表现出良好的电化学电容性能、优异的放电速率和良好的稳定性,其比电容值在 $6\ \text{mol L}^{-1}\ \text{KOH}$ 和 $5\ \text{mV s}^{-1}$ 的扫描速率下为 $95\ \text{F g}^{-1}$,这相比传统氧化锆高约2.1倍^[47].

在光学性能方面,添加纳米溶胶氧化锆的棱镜片相比未添加的产品镀膜亮度提高了5.9%^[48].在生物学方面,大小范围为9~11 nm的球形氧化锆颗粒表现出更高的抗氧化活性,对1,1-二苯基-2-三硝基苯肼分子释放的自由基的清除抑制率高达85.6%^[49].纳米氧化锆用作义齿材料具有更高的生物美学性,Casolco等人一项研究表明,尺寸远小于可见光波长(400~700 nm)的晶体不会显著阻碍光通过,通过限制烧结材料将部分稳定的氧化锆晶体的最终尺寸限制在55 nm可以提高半透明性^[50].纳米氧化锆颗粒具有良好的抗菌性能,相对于未处理的对照组,浓度为 $100\ \mu\text{g L}^{-1}$ 的纳米氧化锆能够

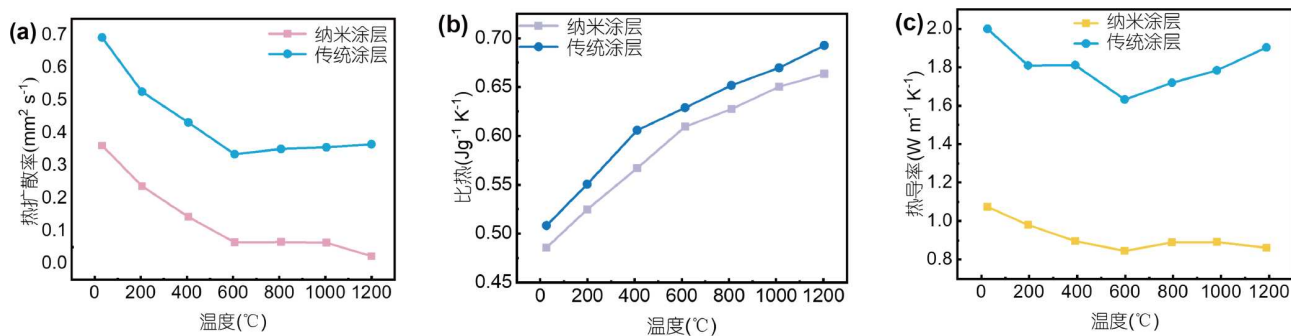


图2 传统涂层和纳米涂层热性能的对比^[38,39]. (a) 热扩散率随温度的变化; (b) 比热随温度的变化; (c) 热导率随温度的变化

Figure 2 Comparison of thermal properties between traditional coatings and nanocoatings^[38,39]. (a) Variation of thermal diffusivity with temperature; (b) variation of specific heat with temperature; (c) variation of thermal conductivity with temperature

表1 纳米氧化锆基非均相催化剂

Table 1 Nano-zirconia-based heterogeneous catalysts

反应	锆基催化剂	甲醇与油的摩尔比	催化剂负载	转化率/产量	文献
废弃食用油和甲醇酯交换和酯化	Sr/ZrO ₂	29:1	2.7%	79.7%	[42]
精制大豆油和甲醇酯交换反应	CdO/ZrO ₂	40:1	7%	97%	[43]
大豆油和甲醇酯交换反应	C ₄ H ₄ O ₆ HK/ZrO ₂	16:1	6%	98.03%	[44]
水飞蓟油和甲醇酯交换反应	KOH/ZrO ₂	15:1	6%	90.8%	[45]
微拟球藻(脂质)和甲醇酯交换和酯化	Bi ₂ O ₃ /ZrO ₂ (CTAB)	90:1	20%	73.21%	[46]

显著抑制立枯丝核菌的生长(86.6%)^[51].

1.2 晶型

晶体同质多象,是指一种物质(单质或化合物)能够结晶成若干种不同晶体结构的现象.氧化锆有三种晶型:单斜相、四方相和立方相.在立方晶系ZrO₂中,Zr⁴⁺离子呈现八配位构型,与八个等距的O²⁻离子形成规则的Zr-O₈立方配位结构,所有锆氧键长保持均一性.在四方晶系ZrO₂中,Zr⁴⁺与八个O²⁻的距离分为两组,其中四个短键(2.065 Å)构成了扁平的四面体,另外四个长键(2.463 Å)组成了细长的四面体,且相对于前者旋转90°.单斜晶型的ZrO₂的单晶胞是具有9个自由度和4个结构变化因子的复杂结构,Zr⁴⁺配位数降为7,形成Zr-O₇非经典配位模式,可以看作四方晶型的晶体沿着β角偏转一定角度而构成.四个O²⁻构成基底平面,具有原立方相半数配位特征,三个额外O²⁻形成近似平行于基面的三角形配位层.

块体单斜相通常可以在室温下稳定,而四方和立方晶相在1170和2370 °C以上的高温条件下稳定.一些学者认为临界尺寸效应是四方相稳定的原理.通过将微晶尺寸减小到临界值以下,可以在室温下稳定亚稳态t相,从而阻止氧化锆粉体中的t→m相变. Garvie等

人^[52]通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析预测,只要球形尺寸小于10 nm的临界尺寸,纯氧化锆粉末就可以在室温下保持四方态. Garvie和Bailey的概念是,只有通过表面能才能实现稳定.单斜相、四方相和立方相之间的一系列能量交换已被证明与表面能在纳米颗粒大小中的主导作用一致.随着表面积/界面面积的增加,单斜氧化锆比四方氧化锆获得更快的过量熔,而四方氧化锆的表面能较低,是相在室温或室温以下以纳米晶体形式存在的原因^[53].

晶型在一定程度上影响着氧化锆材料的各方面性能.侧重强度和韧性时,四方相氧化锆的占比应更高. Gupta等人^[54]发现亚稳态四方相含量高的多晶氧化锆更倾向于表现出高强度(~700 MPa)、高断裂韧性(K_{IC} =6~9 MN m^{-3/2}).侧重催化性能和抗菌性能时,单斜相是更好的选择.与四方相相比,单斜相氧化锆表现出高异丁烯选择性和活性,与高碱酸位点比、高合成气体吸附能力以及动力学上有利的晶体结构有关^[55].不同的氧化锆多晶型物具有不同的表面羟基和酸碱性质,双桥羟基和三桥羟基分别出现在四方氧化锆和单斜氧化锆上,单斜氧化锆具有强布朗斯特酸位点,但对于四方氧化锆碱性占主导地位^[56]. Itotagawa等人^[57]评估了四方相和单斜相氧化锆在模拟口腔环境中支持抗菌分子

的能力. 与四方氧化锆相比, 单斜氧化锆吸附的抗菌分子大约是四方氧化锆的5倍. 侧重离子电导率时, 立方相氧化锆是更优选择, 因为其对称结构及更高的氧空位导致更高的离子电导率^[58].

1.3 失效机理

氧化锆的失效机理取决于其相应的应用领域所处的环境, 典型的失效机理主要有烧结致密化及高温相变、低温降解和热-机械应力失配.

1.3.1 烧结致密化及高温相变

高温相变和烧结致密化主要出现在热障涂层和燃料电池电解质等典型应用场景, 伴随着相变和晶体体积膨胀. 氧化锆陶瓷涂层在高温下(如1200℃以上)的烧结伴随一系列连锁反应: 高温导致晶粒长大重排和孔隙塌陷, 涂层体积收缩, 致密度显著提高, 涂层显著脆化; 孔隙减少使热传导路径更连续, 涂层热导率升高, 削弱了隔热性能; 涂层内部产生平行于界面的残余压应力, 诱发贯穿涂层的垂直裂纹, 加速剥落失效^[59]. 此外, 高温条件下四方相(t-ZrO₂)向单斜相(m-ZrO₂)或立方相(c-ZrO₂)的转变伴随着3%~5%的体积膨胀, 引发微裂纹从而导致涂层剥落失效^[60].

1.3.2 低温降解

低温降解(low temperature degradation, LTD)也称为水热老化, 是指氧化锆在低温和潮湿环境下自发从亚稳态四方相向热力学更稳定的单斜相转变的现象, 其中氧化锆最初在表面经历老化过程, 随后扩散到材料深处. 水的渗透加剧了表面降解的进行, 这种变形从一个颗粒发展到另一个颗粒, 导致微裂纹、颗粒拉出, 最终导致表面粗糙化. 低温降解主要出现在义齿材料和人工关节等生物植入的使用场景中.

通过减小纳米晶粒的微观结构可以降低LTD灵敏度. Paul等人^[61]和Matsui等人^[62]发现, 晶粒尺寸小于100 nm的纳米结构氧化锆比亚微米氧化锆更耐降解. Xiong等人^[63]开发了平均晶粒尺寸为87 nm的透明3Y-TZP纳米陶瓷, 在134℃和2 Bars下的水热压力下老化100 h后没有发生明显低温降解, 进一步证实了上述理论.

1.3.3 热-机械应力失配

热-机械应力失配通常出现在急冷急热条件下(如火箭发动机点火), 在热冲击条件下纳米结构涂层在热震后纳米颗粒长大, 转变为微米结构, 失效模式趋同于传统涂层, 涂层柱间间隙演变为贯穿裂纹并沿柱状

晶界扩展形成热通道, 进一步使得黏结层氧化失效^[64].

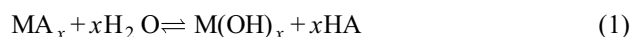
2 超临界水热合成氧化锆过程中的流动传热和结晶生长规律

2.1 超临界水热合成技术

超临界水(supercritical water, SCW)是一种独特的介质, 其温度和压力均超过临界值(374.15℃和22.1 MPa), 如图3(a)所示. 在超临界状态下, 液相膨胀与气相压缩的密度梯度消失, 气液两相进入超临界流体状态, 且在很宽的条件下都不会发生任何相变^[65]. 超临界流体可以像气体一样有效地扩散通过固体, 并像液体一样溶解固体^[66]. 在临界点附近, 水的密度、介电常数、混溶性、运输和离子产品等参数性质发生了巨大变化, 如表2所示.

随着温度的升高达到临界点, 水的密度从环境条件下的1000 kg m⁻³迅速降低后在某一数值达到稳定, 同时, 水的介电常数和黏度随温度的变化趋势与密度基本一致^[68]. 超临界条件下, 离子积比环境水中的离子积高几个数量级. 对于水的定压比热容, 其存在大比热区, 此区域比热容随着温度先增加后减小, 极大值所对应的温度为拟临界温度^[69]. 随着压力升高, 大比热区和拟临界温度都向温度更高的点移动. 超临界水低密度和低介电常数的特性使得氢键在数量和键强维度上都呈现出显著弱化, 表现出与有机物和气体相似的非极性行为, 与许多有机化合物和气体几乎完全混溶.

SCHS利用超临界水的特性, 无机金属盐(ML_x)与加热到超临界状态的超临界水混合并反应, 金属盐溶液立即发生水解反应和脱水反应生成金属氧化物, 金属氧化物随即沉淀为纳米颗粒^[18]. 通常认为, 金属氧化物的超临界水热合成分两步进行, 如式(1)和式(2). 超临界水中的成核速率非常快, 比亚临界条件快1000倍以上, 溶解度大幅度下降, 导致高度过饱和和形成更小的纳米颗粒^[70,71].



其中, M为金属离子的统一表示; A为Cl⁻、NO₃⁻和CH₃COO⁻等阴离子.

根据单分散胶体生长的LaMer模型, 纳米颗粒的生成分为三个阶段, 如图3(b)所示. 在混合或以其他方式引发反应时, 前体发生积聚产生过饱和度, 作为第一阶

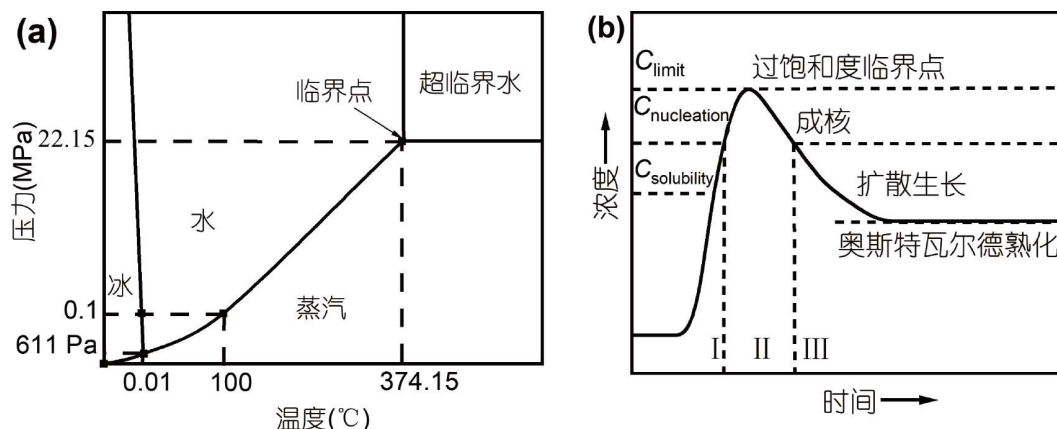


图3 水的相图及胶体生长模型。(a) 水的相图; (b) LaMer模型图^[18]

Figure 3 Phase diagram of water and colloidal growth model. (a) Phase diagram of water; (b) LaMer model diagram^[18]

表2 水的不同状态的性质^[67]

Table 2 Properties of water in different states^[67]

性质	液态	亚临界	超临界	气态
温度 $T(^{\circ}\text{C})$	25	250	400	150
压力 $P(\text{MPa})$	0.1	5	30	0.1
密度 $\rho(\text{kg m}^{-3})$	999	800	353	0.52
离子积常数 pK_w	14.0	11.2	19.4	-
动力黏度 $\eta(\text{Pa s})$	90×10^{-5}	11×10^{-5}	4.5×10^{-5}	1×10^{-5}
扩散系数 $D(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	1×10^{-9}	-	1×10^{-8}	1×10^{-5}
相对静态电容 $\epsilon(\text{R})$	78.9	27.1	5.9	1.5

段。当成核驱动力即过饱和度突破临界阈值时,系统进入非稳态成核阶段,大量晶核的瞬时形成会迅速消耗前驱体,导致过饱和度显著衰减,作为第二阶段。若此阶段成核反应的物质消耗速率持续高于前驱体供应速率,系统将因前驱体浓度跌破成核临界值而自发终止成核过程。之后,纳米颗粒的生长可以通过多种途径进行:单体添加、奥斯特瓦尔德熟化和聚集,作为第三阶段。其中单体添加是指额外的前体单元从溶液沉积到预先形成的原子核上,奥斯特瓦尔德熟化是指高表面能的小尺寸晶核通过溶解-再沉积路径向低界面能的大尺寸晶体迁移,聚集是指多个纳米颗粒克服空间距离合并后融合^[18]。目前,超临界水热合成技术已经被广泛用于合成金属或者金属氧化物。

2.2 超临界水热合成过程中的传热传质

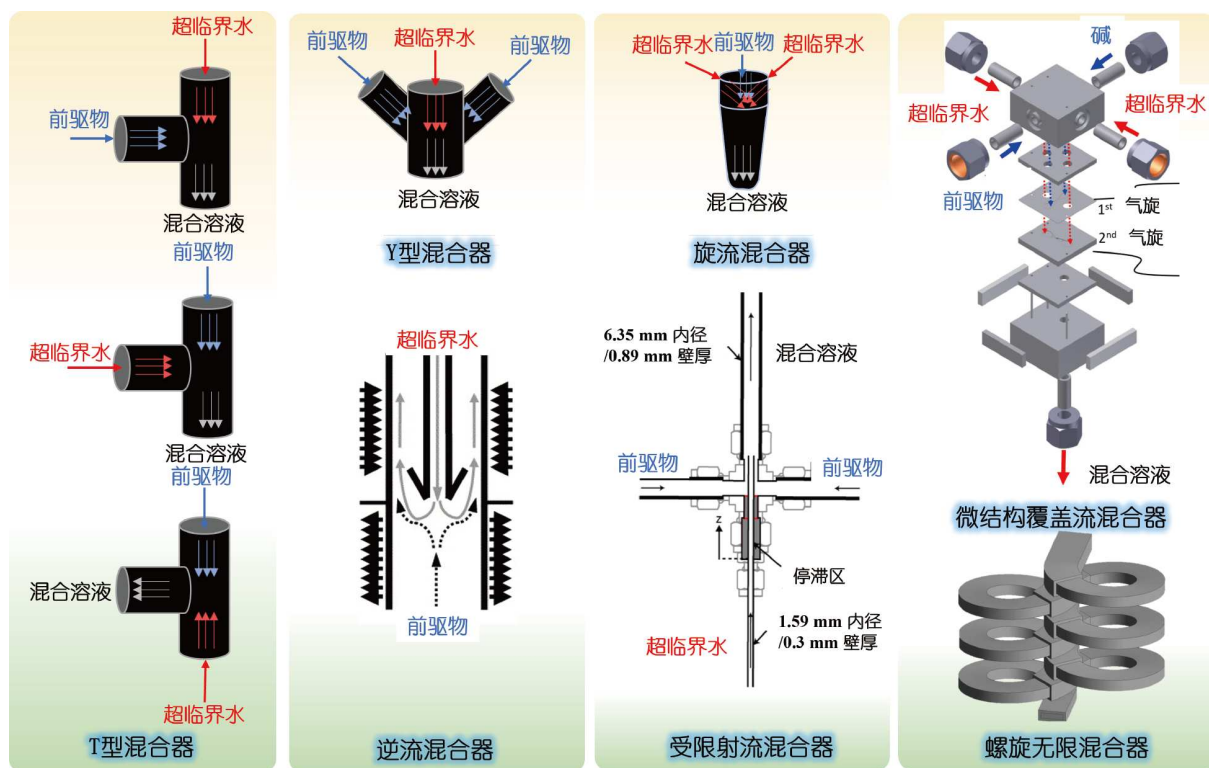
在超临界水热合成系统的设计中,必须评估反应速率,这取决于超临界水和室温水混合状态,同时混合状态决定了合成纳米颗粒的质量(粒度和粒度分布),因此混合器的类型和参数是决定合成纳米颗粒质量的

关键因素之一。低混合速率会导致初级成核后的二次成核和生长而形成较大的颗粒期,因此提高混合速度至关重要。为提高混合速度,一方面需探索开发新结构混合器,另一方面要研究混合器的微型化^[72]。目前多种混合器形式已被报道,包括T型混合器、逆流混合器、受限射流混合器、旋流混合器、微通道混合器等,如图4。

许多学者将雷诺数 Re 作为混合态描述符,发现充分混合对于获得更小的纳米颗粒至关重要^[77,78]。在增强的混合条件下,形成的原子核数量增加,能以更高的流速获得更小的颗粒。Kawasaki等人^[78]已经证明 $Re > 4 \times 10^4$ 在连续式超临界流中是必需的。Yoko等人^[79]采用Kolmogorov理论来估计临界点周围的混合速率:

$$k_{\text{mix}} = 2.2 \times 10^5 \left(-\frac{1.5 \times 10^4}{T} \right) \times Re^{1.5}. \quad (3)$$

Sugioka等人^[80]通过中子射线照相和Fluent数值计算发现,对于T型混合器,在低流速条件下,由于室温水与超临界水之间的密度差,浮力对流的贡献远大于室温水的强制对流形成。具有更大平均尺寸和更宽尺寸

图4 典型混合器的形式^[73-76]Figure 4 Typical form of mixers^[73-76]

分布的纳米级颗粒可能源于反应产物的沉积和T型混合器上方涡流中的成核和生长. 在高流速条件下, 涡流收缩并且明显出现在T型混合器上方的垂直管中时, 强制对流优于浮力对流, 纳米粒子的平均尺寸变小, 纳米粒子的粒径分布也随之减小. 假设在每个实验中消耗的反应物量被认为是相等的, 当流速和混合速率较慢时, 初级成核缓慢, 反应物主要在颗粒生长中被消耗, 从而导致较大颗粒的形成. 相反, 当快速混合时, 反应物主要在初级成核的过程中被消耗, 形成更小的纳米氧化锆颗粒. 因此, 混合速率极大影响着粒径^[81].

受限射流混合器中, 随着入口温度的升高, 较高的雷诺数和弗劳德数导致射流出口区的反应器流动特性更加湍流, 浮力影响较小, 因此射流出口区周围的再循环更强, 超临界水射流与前驱体流之间的混合速度更快^[82]. Darr等人于2013年对密闭射流混合器进行了放大, 并将其用于新投产的中试装置中. 中试装置的密闭射流混合器(内部混合器直径13.5 mm)处理流速比等效实验室规模的工艺(内部混合器直径4.6 mm)大40倍^[83]. Kawasaki等人^[84]开发了旋流混合器, 通过等分布装置将超临界水分流以60°倾角和微小位移(<1 mm)注入前

驱体溶液流. 旋流混合器在更大内径下(0.5 mm)即可达到T型混合器极小内径(0.3 mm)的颗粒控制效果(平均粒径为20 nm), 通过传热与混合机制验证了旋涡流使温度在2.5 mm距离内快速均一化, 温差可从100℃降低至10℃. 同时, 微通道与旋流协同作用, 雷诺数 Re 提升至58000~96600, 传热效率倍增. Sue等人^[85]开发了中央碰撞式混合器(central collision mixer, 简称CCM), 预热后的水从四个水平方向供应到起始溶液的垂直流中, 起始溶液被预热的水包围, 可以最大限度地减少起始溶液与混合器内壁的接触. 他们在计算流体力学(computational fluid dynamics, CFD)仿真、分子模拟软件(discovery studio, DS)和实验结果的基础上讨论了成核和生长行为, 发现CCM可以有效地快速加热起始溶液并防止异质成核, 尤其是在较高物质的量浓度下, 其纳米颗粒具有更窄的单峰分布. Pukkella等人^[86]提出了一种新型无限反应器, 提供两种不同的反应环境: 初始混流反应器和活塞流反应器. 混流区的快速混合确保快速实现热和浓度均匀性, 有助于快速化学反应, 随后的活塞流区为粒径分布(particle size distribution, PSD)的演变提供了统一的条件.

此外,冷却过程中的流动对于颗粒生长的淬止至关重要。Ma等人^[73]开发了一种带有高阶湍流模型的ANSYS Fluent软件包来预测用于CHFS系统的逆流换热器中的热液流体流场和传热曲线。沿热交换器长度的产品流的模拟和测量温度在各种条件下(包括产品和冷却水流速以及入口温度)都具有良好的一致性。最初,产品温度以 $\sim 50^{\circ}\text{C s}^{-1}$ 的冷却速率从入口温度迅速降低到 100°C ,之后以 $\sim 5^{\circ}\text{C s}^{-1}$ 冷却速率缓慢降温,这有效地阻止了反应器下游的进一步反应/结晶,从而获得高质量的纳米颗粒。

2.3 超临界水热合成过程中的反应动力学和结晶动力学

Masoodiyeh等人^[87]使用R-HKF和Sue-Adschiri-Arai模型预测了使用水热法处理氧化锆产生的反应的平衡常数 K ,都显示了在临界点附近 K 值为极值,当温度高于临界温度时, K 通常随着温度的升高而变大。锆产物种类的模拟结果表明 $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ 是较低pH下的优势物种, $\text{Zr}(\text{OH})_5^{-}$ 是高pH下的主导。此外,该团队开发了一个群体平衡模型来预测超临界水热合成氧化锆的PSD,基于批量结晶的一维模型研究了成核-生长-聚集晶体的形成,可通过优化方法同时发现成核、晶体生长(有无聚集速率)的动力学参数^[88]。在超临界条件下,前驱物离子浓度和pH通过影响过饱和度对PSD和沉淀动力学产生显著影响。在这两种情况下,由较高浓度和较低pH引起的较高过饱和度导致更快的反应速率、更多的氧化锆形成和更大的粒径。Becker等人^[89]报道了在近临界和超临界水以及超临界异丙醇中不同温度、压力、浓度和前体合成纳米晶氧化锆的情况。随着温度升高,粒径增大且尺寸分布变宽。此外,高合成温度有利于稳定单斜晶相,因此温度可对相含量进行控制。对于压力来说,低压有利于小粒径,对应于高含量的四方相。当浓度降低和停留时间延长(从约20~60 s)时,压力诱导的结晶也会消失。因此,在热反应器中的停留时间越长,结晶时间就越长。Piticescu等人^[90]通过水热结晶获得了微晶尺寸在6~22 nm范围内的粉末。热力学评价表明, $\text{Zr}(\text{OH})_5^{-}$ 在 H_2O_2 溶液中通过增溶-再沉淀过程提高了Zr水合物质的溶解度,使用Avrami控制纳米晶结构的方法计算了结晶过程的动力学参数。

西安交通大学本团队计算了纳米氧化锆反应阶段、成核阶段、生长阶段的活化能和指前因子,反应过程的活化能为 61.27 kJ mol^{-1} ,指前因子为14.70;成核

阶段的活化能为 $423.10\text{ kJ mol}^{-1}$,指前因子为131.60;生长阶段的活化能为 46.94 kJ mol^{-1} ,指前因子为14.18。活化能决定了化学反应、成核和结晶的速率和难易程度,是动力学的核心概念。从最终结果看出,成核过程比化学反应和生长阶段消耗的能量更多,这意味着非晶物质容易生成但成核不易发生;一旦成核发生后,纳米氧化锆晶核将快速生长。

3 超临界水热合成纳米氧化锆过程中表面改性和离子掺杂研究

3.1 物理化学表面改性研究

表面改性被证明是可用于制造纳米颗粒分散体和控制晶体刻面暴露的关键技术。表面改性是指采用表面添加剂与颗粒表面发生物理作用或化学反应,从而改变微粒的表面状态,改善或改变粉体使用性能的处理过程^[91]。通过改变表面改性剂的结构、相对分子质量、极性参数,表面改性不仅能够实现良好的颗粒分散性,还能控制独特的晶体生长模式^[92],有目的地改变粉末表面的物理化学性质,如表面原子层结构和官能团、表面疏水性、润湿和黏附特性等。

3.1.1 物理改性

表面物理改性是利用范德华力、氢键等分子间作用力,使表面改性剂吸附于粉体粒子表面形成包覆层并有效降低粉体表面能,从而抑制粉体粒子间的团聚作用^[93]。Gonzalo-Juan等人^[94]添加了1 wt%的分子量为25000的高分子量聚乙烯亚胺(PEI),改性的氧化锆颗粒的表面电荷为正,通过PEI吸附对合成颗粒进行表面改性可增强分散性并促进悬浮液的稳定性。Zhou等人^[95]以3-(三甲氧基甲硅基)甲基丙烯酸丙酯(MPS)、3,4-二羟基肉桂酸乙酯(EDHC)、烯丙基丙二酸(AMA)和三羟甲基丙烷单烯丙基醚(TMPMA)为连接稳定剂研究了直径为3.8 nm的结晶氧化锆纳米颗粒的分散行为,发现MPS、EDHC和AMA是化学键合的,而TMPMA仅物理连接到 ZrO_2 纳米颗粒表面。Dao等人^[96]用3-(三甲氧基甲硅基)甲基丙烯酸丙酯硅烷(MSPMS)成功改性,调控了 ZrO_2 纳米颗粒表面电荷和热行为,且改性过程不影响形貌和官能团。

3.1.2 化学表面改性

纳米粉体存在羟基、表面还原点或自由基活性点,这意味着其可以通过与改性剂发生酯化、胺化、卤化、环氧化和有机偶联剂偶联反应等表面化学反应引

入新的官能团,实现纳米颗粒表面结构状态和分散性的改变.

脂肪酸类表面改性剂结构含有-COOH,可以与颗粒表面发生酯化反应.以油酸(OA)为例,油酸改性属于表面枝接,是油酸的-COOH与 ZrO_2 纳米粒子的-OH发生了氢键和共价键两种形式结合,从而在纳米 ZrO_2 表面形成单分子膜,而不是简单的表面吸附^[97].油酸修饰的 ZrO_2 纳米粒子在弱极性溶剂中分散良好,不能分散在极性溶剂中,表明油酸可使氧化锆具有亲油性质,且改性后不再具有亲水性^[98].Liu等人^[99]研究了硬脂酸(SA)对于氧化锆颗粒表面的影响,发现SA可将氧化锆粉末的表面性质从亲水性转变为疏水性,从而降低原料的剪切黏度,使水脱脂致密工艺与很少的相分离兼容,提高水脱脂速率.杨晓梅等人^[100]发现当月桂酸的使用量为10%时,纳米氧化锆粉体改性效果最佳,此时粉体的亲油化度可达74.3%,且粉体表面极性改变导致粉体直接团聚减小.Zhao等人^[101]系统研究了具有不同烃链长度的癸酸(DA)、十二烷酸(DDA)、肉豆蔻酸(MA)、硬脂酸(SA)和二十二酸(DCA)对于合成纳米氧化锆的影响,发现随着封端剂烃链长度的增加,纳米晶体的形状从支链结构变为球形结构.由于扩散系数较小,较长的烃链会导致较慢的反应速率.

一些阳离子表面活性剂含有铵离子和卤素离子,例如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),可以发生胺化和卤化反应.KaurSidhu等人^[11]研究了CTAB对合成氧化锆粒子的影响,发现CTAB辅助的纳米粒子的平均晶粒尺寸较小,因为CTAB与氧化锆离子形成了更紧密的结构并防止了团聚.卤化物通过弱的氢键力在表面活性剂头基和无机前体之间形成排斥,会延迟前体与表面活性剂的附着, OH^- 会覆盖CTAB,并使前体通过氢键与CTAB结合.四方相比单斜相具有更高的介电常数, 0.009 mol L^{-1} CTAB辅助 ZrO_2 纳米粒子具有完全四方相^[102].

有机偶联剂包含双功能基团,一端与无机纳米粒子表面反应,另一端与有机基体反应或相容.Chen等人^[103]研究了硅烷偶联试剂WD70进行表面改性的纳米氧化锆粉末,发现WD70的甲氧基与纳米氧化锆表面的羟基发生脱甲醇反应后,WD70通过物理吸附和化学结合在纳米氧化锆表面形成连接,其结合量约为6.21%.

3.2 离子掺杂改性

离子掺杂是突破纯氧化锆本征性能局限、实现材

料可控制备与功能化应用的关键手段.在稳定晶型方面,通过引入低价阳离子(如 Y^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ce^{3+})置换 Zr^{4+} 产生氧空位,将高温四方相(t-ZrO_2)稳定至室温,避免纯氧化锆在 1170°C 发生单斜相-四方相转变导致的体积膨胀和材料开裂;在增强功能特性方面,掺杂可定向调控材料性能,例如, Y^{3+} 的掺杂可提升断裂韧性, Sc^{3+} 的掺杂可以优化阳离子电导率;在抑制晶粒异常生长方面,掺杂离子(如 La^{3+} 、 PO_4^{3-})通过晶界钉扎效应和电荷排斥作用,在超临界水热合成的高温高压环境下有效限制晶粒尺寸,避免纳米颗粒团聚.

在阳离子掺杂的研究中,重稀土元素包括镧系元素中Gd到Lu和Y、Sc等元素,广受研究者青睐.Y的存在有助于溶解-重结晶动力学,随着体系中氧化钇含量的增加,纳米晶颗粒的尺寸都有减小的趋势,合成具有萤石状结构的立方氧化锆纳米晶体中Y掺杂含量的极限为8 mol%.Zhang等人^[104]发现与 Zr^{4+} 相比尺寸过大的阳离子掺杂剂在 ZrO_2 处表现出强烈的偏析,这是由于缺陷簇中具有更强的晶界和强键合的氧空位和空间层中较高的氧空位浓度.由于 Sc^{3+} (87.0 pm)和 Zr^{4+} (84.0 pm)的离子半径相似,因此无法在氧化锆晶界偏析阳离子;其他阳离子(La^{3+} 、 Nd^{3+} 和 Al^{3+})在氧化锆晶界处2~4 nm的尺度上强烈偏析.

La、Ce、Pr和Eu属于轻稀土元素,掺杂后的纳米颗粒具有较高的热稳定性和化学稳定性^[105].La掺杂的氧化锆表现出稳定的四方相,当掺杂量为5%~30%时,颗粒尺寸随之略微增加,同时XRD衍射峰向较小角度(单位晶胞扩展)的稳定增长证明镧进入 ZrO_2 结构^[106];当掺杂量高于30%时,会观察到 La_2O_3 的第二相.在 1000°C 高温加热过程中,由于微晶尺寸的增加,掺La的 ZrO_2 衍射峰位置向小角度轻微移动且峰的强度逐渐增加,且在加热和冷却过程中均未观察到相变,证明了其优异的热稳定性^[107].Ce掺杂带来的变化不仅影响整体颗粒尺寸和生长特性,而且影响颗粒的形状^[108].掺杂铈的氧化锆纳米颗粒同样显示出四方相特性,但具有比同等条件下制备的纯氧化锆和纯氧化铈更小的颗粒尺寸.随着Ce掺杂量的增加,纳米颗粒从球形变为椭球形, c 轴方向的单位晶胞表现出生长优选性,当掺杂量达到100%时,二氧化铈颗粒会区分自身以立方形态存在.当将 Eu^{3+} 引入主体氧化锆中时,未掺杂的 ZrO_2 的单斜晶相会稳定为四方相或者立方相.在相同条件下, $\text{Eu}(\text{ac})_3$ 前体会生成棒状结构,而 $\text{Zr}(\text{ac})_x(\text{OH})_y$ 和 $\text{Eu}(\text{ac})_3$ 两种物质作为前体并无棒状结构,表明掺杂元素的金

属盐不会独立形成纳米颗粒,即Eu掺入到 ZrO_2 结构中而不是形成 Eu_2O_3 。较小掺杂量(0.5~2 mol%)容易形成纯四方相或者四方相占主体的t-m混合物,而掺杂量超过5 mol%似乎更容易形成立方相氧化锆^[109,110]。

在阴离子掺杂的研究中, Lee等人^[111]将氮掺杂氧化锆的电导行为与掺杂低价阳离子的氧化锆的电导行为进行了比较,并在缺陷-缺陷相互作用的框架中进行了讨论。对于N掺杂氧化锆以及具有尺寸匹配的阳离子稳定剂(如Sc、Yb和Y)的氧化锆,弹性驱动的空位-空位有序相互作用在现象学上解释了温度和成分依赖性。对于高温电导率仍可能随掺杂剂浓度增加的掺杂剂范围,在低于空位阶-无序转变的低温下,由于强烈的缺陷相互作用,电导率会随着掺杂剂浓度的增加而恶化。

4 超临界水热合成工业化进程

近年来,研究者在超临界水热合成技术领域进行了广泛的探索,然而实现商业化发展对于超临界水热合成纳米粒子技术的发展至关重要,对纳米粒子特性的严格要求对大规模生产提出了严峻挑战。就工程而言,在保持对纳米颗粒尺寸和形态的精确控制的同时,腐蚀、堵塞和扩大制造规模导致的耗水耗能问题成为超临界水热合成纳米氧化锆工业化进程的主要障碍。

全球的中试装置仍然有限,主要集中在英国和欧洲。伦敦大学研究者在2013年开发了用于大规模生产Zn-Ce氧化物的超临界水实验装置,其总流量可以达到 800 mL min^{-1} ,是实验室规模的17.5倍^[112]。2015年,他们采用这套中试装置进行了纳米 TiO_2 的合成并评估了其光催化分解水以析氢的能力^[113]。诺丁汉大学联合17个欧洲赞助商通过SHYMAN项目开发了多材料纳米颗粒生产工厂,具备生产各种不同材料的能力,被认为是全球最大的多材料纳米颗粒生产工厂^[119]。

西安交通大学王树众团队于2023年打破国外对于超临界水热合成中试装置的垄断,建成了中国首套 480 L h^{-1} 的连续式超临界水热合成纳米氧化锆示范装置,相关论文于2024和2025年发表^[104,114]。整个系统的技术开发涉及工艺和反应器设计、材料评估、热回收、控制系统、安全要求和工艺集成等,在高温高压运行过程中温度和压力都具有平稳性,如图5。特别地,该系统设计了文丘里混合器,将前驱物与超临界流体雾化至微米级微团后通过旋流掺混,并在流通截面积仅 1 mm^2 的流道内将流体加速至接近声速以达到高度湍流(雷诺数高达 10^6),最终可全面提升前驱物升温与

混合的速率与均匀性。该工业装置实现了纳米氧化锆产量从克级到公斤级的跨越,可稳定制备粒径小于 10 nm 的颗粒。随着反应浓度提升,粒径由 5.08 nm 增至 9.92 nm ,表明高浓度下团聚效应导致颗粒均一性下降。工业规模生产中,通过逐步提升锆前驱体浓度可实现更经济的开发模式。整套装置每小时运行成本约340美元,其中90%以上源于设备折旧与原料采购。超临界水热合成技术的全球变暖潜势(GWP)较竞争工艺低23%~60%,显示出卓越的能源与环境友好性,如表3。

5 总结

本文针对纳米氧化锆的晶体特性-制备方法-粉末改性-批量生产进行了深入介绍,具体包括材料的晶体结构、流动传热特性和结晶特性、表面改性和离子掺杂方法及系统工业化进程。超临界水热合成技术具有反应速率快、绿色环保、可批量生产等显著优势。西安交通大学研发的超临界水热合成氧化锆示范装置为中国发展该技术开启了新的篇章,但不能止步于此,仍然需要结合化学工程、材料工程和动力工程及工程热物理等学科从核心设备突破、合成工艺优化和产业化三个维度进一步展开研究。

(1) 理想的混合器应该能使得超临界水和前体溶液能够快速、均匀、高效地混合,使得金属盐溶液能够快速成核、生长成为纳米颗粒。混合器的内径、对称性、安装方式(流向)以及外场的作用影响混合时间、效率和混合方式(层流、湍流),从而影响混合效果。对于T型混合器的计算流体模型与实验验证较多,但其他形式的混合器很少,未来学者还需要进一步研究对其他混合器的计算模型进行实验验证。此外,混合器在防止纳米颗粒阻塞方面的改进将成为未来研究的重点。

(2) 在表面改性氧化锆的研究中,表面改性剂与超临界体系存在兼容性问题,超临界水的高温高压环境易导致有机改性剂(如硅烷偶联剂、表面活性剂)分解失效。例如,柠檬酸钠或CTAB在超临界条件下可能碳化,失去分散功能,这值得进一步量化研究。此外,结合CFD传热模型与分子动力学模拟揭示改性剂在超临界水中的吸附动力学也是重要方向;在超临界水热合成中,离子掺杂需关注前驱体溶解均一性(如使用锆前驱体)及掺杂离子水解速率匹配,以避免成分偏析。

(3) 对于超临界水热合成纳米氧化锆的实验室规模到大规模生产,需要对反应参数和机理、动力学模型和反应器技术的进行研究和确定,要关注加热和冷

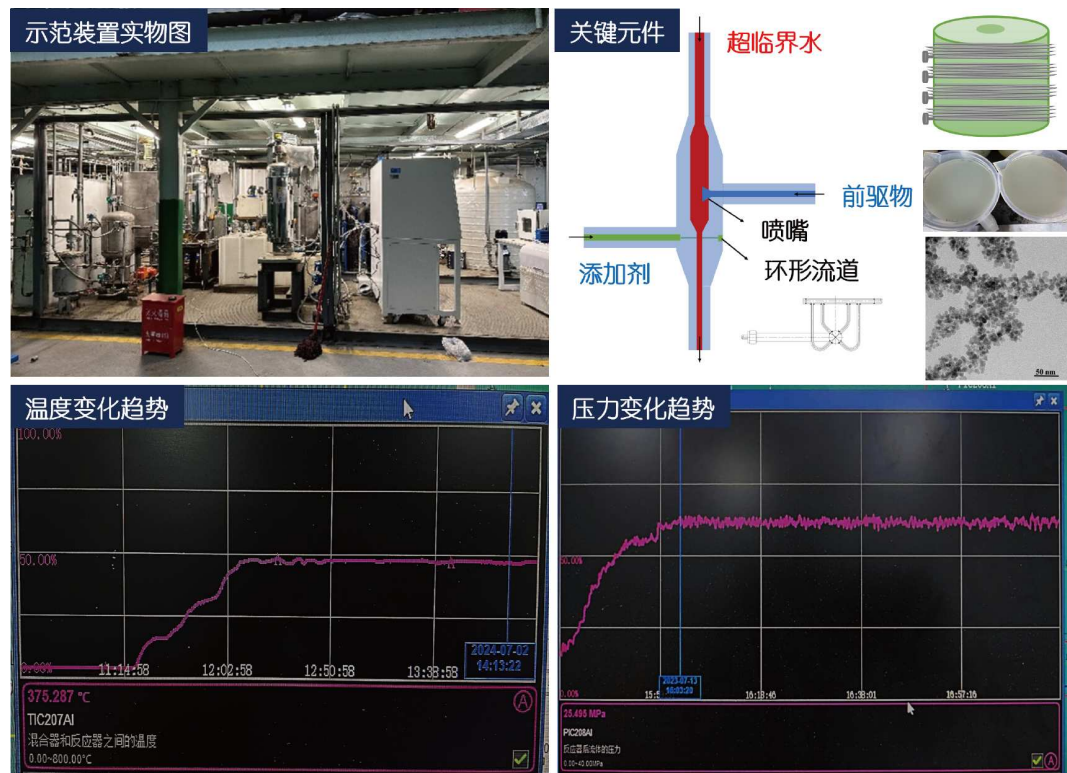


图 5 西安交通大学示范装置
Figure 5 Pilot plant of Xi'an Jiaotong University

表 3 合成纳米氧化锆的方法和装置的成本和环境评估

Table 3 Cost and environmental assessment of various methods and plants for synthesizing nano-zirconia

研究团队	方法	前驱物	流量 (L h ⁻¹)	产能 (kg h ⁻¹)	设备投资 (10000\$)	运行费用(\$ kg ⁻¹)	GWPs (CO ₂ kg eq kg ⁻¹)	文献
本团队	超临界水热合成	ZrO(NO ₃) ₂	480	6	30	57	15.36	-
诺丁汉大学	超临界水热合成	Zr(AC) ₄	515.7	92.41	90	34	16.16 (+3.41用于干燥)	[115]
Wegner等人	火焰喷涂法	2-乙基己酸锆	-	1.25	75	100	-	[116]
	等离子体喷涂	-	-	-	-	-	~40	
Osterwalder等人	溶胶凝胶法	辛酸锆	-	-	-	-	20	
	火焰燃烧法	异丙醇锆	-	-	-	-	~9	[117]
	球磨法	微米级ZrO ₂	-	-	-	-	~35	

却速率、产品纯化、缩放比例等与成本和效益息息相关的参数, 必须评估其在大规模使用中的适用性, 以使具有各种组成的固体能够在超临界水反应器中进行处理. 随着工业级别的放大, 对于相应的高压泵、加热

器、流量计和阀门等提出了更高的要求. 因此, 进一步的工作应该集中在具有综合能源系统的大型超临界水热合成氧化锆工厂的应用和改进上. 此外, 反应出水中的物质资源化利用也是研究的重点.

参考文献

- Wang C, Wang Y. A study of phase evolution and crystal growth for nano-sized monoclinic Y₄Al₂O₉ as a novel thermal barrier coatings. *Ceramics Int*, 2019, 45: 19679–19683
- Chen Y W, Moussi J, Drury J L, et al. Zirconia in biomedical applications. *Expert Rev Med Devices*, 2016, 13: 945–963

- 3 Liu J, He Y, Yan L L, et al. Nano-ZrO₂ as hydrogenation phase in bi-functional catalyst for syngas aromatization. *Fuel*, 2020, 263: 116803
- 4 Cong Y, Li B, Yue S, et al. Effect of oxygen vacancy on phase transition and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia synthesized by the one-pot reaction. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 13974–13978
- 5 Cao J, Wang L, He X, et al. *In situ* prepared nano-crystalline TiO₂–poly(methyl methacrylate) hybrid enhanced composite polymer electrolyte for Li-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5955–5961
- 6 Ji L, Xue J, Dang Y, et al. Kinetic activation of interfacial Li₂S via zirconia membrane reactor confinement catalysis for high-performance lithium/sulfur batteries. *InfoMat*, 2025, 7: e70056
- 7 Faber K T. Small volumes create super(elastic) effects. *Science*, 2013, 341: 1464–1465
- 8 Suriyakumar S, Raja M, Angulakshmi N, et al. A flexible zirconium oxide based-ceramic membrane as a separator for lithium-ion batteries. *RSC Adv*, 2016, 6: 92020–92027
- 9 Choi Y J, Jang S, Chang H, et al. A black zirconia cathode coating layer enabling facile charge diffusion and surface lattice stabilization for lithium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 30667–30675
- 10 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. *Adv Powder Tech*, 2017, 28: 3148–3157
- 11 Sidhu G K, Kumar R. Role of anionic and cationic surfactants on the structural and dielectric properties of ZrO₂ nanoparticles. *Appl Surf Sci*, 2017, 392: 598–607
- 12 Djurado E, Bouvier P, Lucazeau G. Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry. *J Solid State Chem*, 2000, 149: 399–407
- 13 Mahmood Q, Afzal A, Siddiqi H M, et al. Sol–gel synthesis of tetragonal ZrO₂ nanoparticles stabilized by crystallite size and oxygen vacancies. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2013, 67: 670–674
- 14 Viazzi C, Deboni A, Zoppas Ferreira J, et al. Synthesis of yttria stabilized zirconia by sol–gel route: influence of experimental parameters and large scale production. *Solid State Sci*, 2006, 8: 1023–1028
- 15 Wang S, Li X, Zhai Y, et al. Preparation of homodispersed nano zirconia. *Powder Tech*, 2006, 168: 53–58
- 16 Zhang S, Messing G L, Borden M. Synthesis of solid, spherical zirconia particles by spray pyrolysis. *J Am Ceramic Soc*, 1990, 73: 61–67
- 17 Li L, Wang W. Synthesis and characterization of monoclinic ZrO₂ nanorods by a novel and simple precursor thermal decomposition approach. *Solid State Commun*, 2003, 127: 639–643
- 18 Dunne P W, Munn A S, Starkey C L, et al. Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials. *Phil Trans R Soc A*, 2015, 373: 20150015
- 19 Ruiz-Jorge F, Portela J R, Sánchez-Oneto J, et al. Synthesis of micro- and nanoparticles in sub- and supercritical water: from the laboratory to larger scales. *Appl Sci*, 2020, 10: 5508
- 20 Su W, Zhang H, Xing Y, et al. A bibliometric analysis and review of supercritical fluids for the synthesis of nanomaterials. *Nanomaterials*, 2021, 11: 336
- 21 Lima R S, Marple B R. Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review. *J Therm Spray Tech*, 2007, 16: 40–63
- 22 Gad M, Rahoma A, Al-Thobity A M, et al. Influence of incorporation of ZrO₂ nanoparticles on the repair strength of polymethyl methacrylate denture bases. *IJN*, 2016, Volume 11: 5633–5643
- 23 Dogra S, Gupta A, Goyal V, et al. Recent trends, therapeutic applications, and future trends of nanomaterials in dentistry. In: *Nanomaterials in Diagnostic Tools and Devices*. Amsterdam: Elsevier, 2020. 257–292
- 24 Padovani G C, Feitosa V P, Sauro S, et al. Advances in dental materials through nanotechnology: facts, perspectives and toxicological aspects. *Trends Biotechnol*, 2015, 33: 621–636
- 25 AlKahtani R N. The implications and applications of nanotechnology in dentistry: a review. *Saudi Dent J*, 2018, 30: 107–116
- 26 Mitra S B, Wu D, Holmes B N. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*, 2003, 134: 1382–1390
- 27 Zafar M S, Khurshid Z, Najeeb S, et al. Therapeutic applications of nanotechnology in dentistry. In: Andronesu E, Grumezescu A M, eds. *Nanostructures for Oral Medicine*. Amsterdam: Elsevier, 2017. 833–862
- 28 Lohbauer U, Wagner A, Belli R, et al. Zirconia nanoparticles prepared by laser vaporization as fillers for dental adhesives. *Acta BioMater*, 2010, 6: 4539–4546
- 29 Bapat R A, Joshi C P, Bapat P, et al. The use of nanoparticles as biomaterials in dentistry. *Drug Discov Today*, 2019, 24: 85–98
- 30 Wang Y, Bai Y, Yuan T, et al. Failure analysis of fine-lamellar structured YSZ based thermal barrier coatings with submicro/nano-grains. *Surf Coatings Tech*, 2017, 319: 95–103
- 31 Manning P. The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol% single crystal yttria stabilised zirconia. *Solid State Ion*, 1997, 100: 1–10
- 32 Fox A C, Clyne T W. Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surf Coatings Tech*, 2004, 184: 311–321
- 33 Chen H, Ding C, Zhang P, et al. Wear of plasma-sprayed nanostructured zirconia coatings against stainless steel under distilled-water conditions.

- [Surf Coatings Tech](#), 2003, 173: 144–149
- 34 Roitero E, Reveron H, Gremillard L, et al. Ultra-fine yttria-stabilized zirconia for dental applications: a step forward in the quest towards strong, translucent and aging resistant dental restorations. [J Eur Ceramic Soc](#), 2023, 43: 2852–2863
 - 35 Mukaeda L E, Borges S P T, Robin A, et al. Degradation of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ceramics in artificial saliva: ICP analysis of dissolved Y^{3+} and Zr^{4+} ions. [MSF](#), 2012, 727-728: 1136–1141
 - 36 Sarkar D, Adak S, Chu M C, et al. Influence of ZrO_2 on the thermo-mechanical response of nano-ZTA. [Ceramics Int](#), 2007, 33: 255–261
 - 37 Feng L, Bokov A, Dillon S J, et al. Size-induced room temperature softening of nanocrystalline yttria stabilized zirconia. [J Eur Ceramic Soc](#), 2020, 40: 2050–2055
 - 38 Wu J, Guo H, Zhou L, et al. Microstructure and thermal properties of plasma sprayed thermal barrier coatings from nanostructured YSZ. [J Therm Spray Tech](#), 2010, 19: 1186–1194
 - 39 Zhou C, Wang N, Wang Z, et al. Thermal cycling life and thermal diffusivity of a plasma-sprayed nanostructured thermal barrier coating. [Scripta Mater](#), 2004, 51: 945–948
 - 40 Wang D S, Tian Z J, Wang S L, et al. Microstructural characterization and thermal barrier effects of conventional and nanostructured ZrO_2 -7wt.% Y_2O_3 thermal barrier coatings deposited by plasma spraying. [AMR](#), 2012, 538-541: 260–264
 - 41 Bai Y, Han Z H, Li H Q, et al. High performance nanostructured ZrO_2 based thermal barrier coatings deposited by high efficiency supersonic plasma spraying. [Appl Surf Sci](#), 2011, 257: 7210–7216
 - 42 Wan Omar W N N, Amin N A S. Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst. [Fuel Processing Tech](#), 2011, 92: 2397–2405
 - 43 patil p, pratap a. preparation of zirconia supported basic nanocatalyst: a physicochemical and kinetic study of biodiesel production from soybean oil. [J Oleo Sci](#), 2016, 65: 331–337
 - 44 Qiu F, Li Y, Yang D, et al. Heterogeneous solid base nanocatalyst: preparation, characterization and application in biodiesel production. [Bioresource Tech](#), 2011, 102: 4150–4156
 - 45 Takase M, Zhang M, Feng W, et al. Application of zirconia modified with KOH as heterogeneous solid base catalyst to new non-edible oil for biodiesel. [Energy Convers Manage](#), 2014, 80: 117–125
 - 46 Santos A G, da Rocha G O, de Andrade J B. Occurrence of the potent mutagens 2-nitrobenzanthrone and 3-nitrobenzanthrone in fine airborne particles. [Sci Rep](#), 2019, 9: 1
 - 47 Zhang W, Tan Y, Gao Y, et al. Ultrafine nano zirconia as electrochemical pseudocapacitor material. [Ceramics Int](#), 2015, 41: 2626–2630
 - 48 Park J J, Kim B G, Son J H, et al. Synthesis of nano-zirconia by chemical process and its application to optical display. [Korean J Mater Res](#), 2020, 30: 609–614
 - 49 Balaji S, Mandal B K, Ranjan S, et al. Nano-zirconia – Evaluation of its antioxidant and anticancer activity. [J PhotoChem PhotoBiol B-Biol](#), 2017, 170: 125–133
 - 50 Casolco S R, Xu J, Garay J E. Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors. [Scripta Mater](#), 2008, 58: 516–519
 - 51 Derbalah A, Elsharkawy M M, Hamza A, et al. Resistance induction in cucumber and direct antifungal activity of zirconium oxide nanoparticles against *Rhizoctonia solani*. [Pesticide Biochem Physiol](#), 2019, 157: 230–236
 - 52 Garvie R C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. [J Phys Chem](#), 1978, 82: 218–224
 - 53 Pitcher M W, Ushakov S V, Navrotsky A, et al. Energy crossovers in nanocrystalline zirconia. [J Am Ceramic Soc](#), 2005, 88: 160–167
 - 54 Gupta T K, Lange F F, Bechtold J H. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. [J Mater Sci](#), 1978, 13: 1464–1470
 - 55 Heikkinen N, Keskiväli L, Kuutti K, et al. Production of isobutylene from syngas – Isosynthesis over zirconia-based catalysts. [Top Catal](#), 2025, 68: 2418–2432
 - 56 Ma Z Y, Yang C, Wei W, et al. Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs. [J Mol Catal A-Chem](#), 2005, 227: 119–124
 - 57 Itoagawa M, Kono H, Higashinakao T, et al. Adsorption of oral antibacterial agents on zirconia surfaces with different crystal systems. [RSC Adv](#), 2024, 14: 26457–26463
 - 58 Rondão A I B, Muccillo E N S, Muccillo R, et al. On the electrochemical properties of Mg-PSZ: an overview. [J Appl Electrochem](#), 2017, 47: 1091–1113
 - 59 Huang D, Niu Y, Li S, et al. Thermal cycling and flame thermal shocking failure mechanism of tetragonal yttria-stabilized zirconia TBCs prepared on high temperature alloys by suspension plasma spraying (in Chinese). [Chin J Mater Res](#), 2024, 38: 691–700 [黄迪, 牛云松, 李帅, 等. 四方相氧化钇稳定氧化锆热障涂层的热循环和热冲击性能及其失效机理. [材料研究学报](#), 2024, 38: 691–700]
 - 60 Wang J. Failure mechanism of zirconia thermal barrier coating (in Chinese). Doctor Dissertation. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018 [王进双. 氧化锆热障涂层失效机理研究. 博士学位论文. 武汉: 武汉理工大学, 2018]
 - 61 Paul A, Vaidhyanathan B, Binner J G P. Hydrothermal aging behavior of nanocrystalline Y-TZP ceramics. [J Am Ceramic Soc](#), 2011, 94: 2146–2152

- 62 Bapat R A, Yang H J, Chaubal T V, et al. Review on synthesis, properties and multifarious therapeutic applications of nanostructured zirconia in dentistry. *RSC Adv*, 2022, 12: 12773–12793
- 63 Xiong Y, Fu Z, Pouchly V, et al. Preparation of transparent 3Y-TZP nanoceramics with no low-temperature degradation. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97: 1402–1406
- 64 Ying C, Bei L, Shijie D, et al. Thermal shock failure mechanism of nanostructured zirconia coating by atmospheric plasma spraying. *Rare Metal Mater Eng*, 2017, 46: 601–605
- 65 Kalinichev A G, Churakov S V. Thermodynamics and structure of molecular clusters in supercritical water. *Fluid Phase Equilib*, 2001, 183–184: 271–278
- 66 Devaraju M K, Truong Q D, Tomai T, et al. Supercritical fluid methods for synthesizing cathode materials towards lithium ion battery applications. *RSC Adv*, 2014, 4: 27452–27470
- 67 Loppinet-Serani A, Aymonier C, Cansell F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *ChemSusChem*, 2008, 1: 486–503
- 68 Darr J A, Zhang J, Makwana N M, et al. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions. *Chem Rev*, 2017, 117: 11125–11238
- 69 Timko M T, Ghoniem A F, Green W H. Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water. *J SuperCrit Fluids*, 2015, 96: 114–123
- 70 Lane M K M, Zimmerman J B. Controlling metal oxide nanoparticle size and shape with supercritical fluid synthesis. *Green Chem*, 2019, 21: 3769–3781
- 71 Wang X, Liu X, Xia Y, et al. Supercritical hydrothermal synthesis of nano-sized particles (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 2007, 28: 18–20 [王晓娟, 刘学武, 夏远景, 等. 超临界水热合成制备纳米微粒材料. 化学工业与工程技术, 2007, 28: 18–20]
- 72 Kawasaki S I, Sue K, Ookawara R, et al. Engineering study of continuous supercritical hydrothermal method using a T-shaped mixer: experimental synthesis of NiO nanoparticles and CFD simulation. *J SuperCrit Fluids*, 2010, 54: 96–102
- 73 Ma C Y, Tighe C J, Gruar R I, et al. Numerical modelling of hydrothermal fluid flow and heat transfer in a tubular heat exchanger under near critical conditions. *J SuperCrit Fluids*, 2011, 57: 236–246
- 74 Sue K, Kölbl A, Kraut M, et al. A microstructured cover flow mixer for hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles in supercritical water. *J Chem Eng Jpn*, 2023, 56: 2197465
- 75 Ma C Y, Chen M, Wang X Z. Modelling and simulation of counter-current and confined jet reactors for hydrothermal synthesis of nano-materials. *Chem Eng Sci*, 2014, 109: 26–37
- 76 Lester E, Blood P, Denyer J, et al. Reaction engineering: the supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles. *J SuperCrit Fluids*, 2006, 37: 209–214
- 77 Sue K, Kawasaki S, Suzuki M, et al. Continuous hydrothermal synthesis of Fe₂O₃, NiO, and CuO nanoparticles by superrapid heating using a T-type micro mixer at 673 K and 30 MPa. *Chem Eng J*, 2011, 166: 947–953
- 78 Kawasaki S I, Sue K, Ookawara R, et al. Practical development of continuous supercritical fluid process using high pressure and high temperature micromixer. *AIP Conf Proc*, 2015, 1699: 020001
- 79 Adschiri T, Takami S, Umetsu M, et al. Supercritical hydrothermal reactions for material synthesis. *Bull Chem Soc Jpn*, 2023, 96: 133–147
- 80 Sugioka K, Ozawa K, Kubo M, et al. Relationship between size distribution of synthesized nanoparticles and flow and thermal fields in a flow-type reactor for supercritical hydrothermal synthesis. *J SuperCrit Fluids*, 2016, 109: 43–50
- 81 Aoki N, Sato A, Sasaki H, et al. Kinetics study to identify reaction-controlled conditions for supercritical hydrothermal nanoparticle synthesis with flow-type reactors. *J SuperCrit Fluids*, 2016, 110: 161–166
- 82 Ma C Y, Liu J J, Zhang Y, et al. Simulation for scale-up of a confined jet mixer for continuous hydrothermal flow synthesis of nanomaterials. *J SuperCrit Fluids*, 2015, 98: 211–221
- 83 Gruar R I, Tighe C J, Darr J A. Scaling-up a confined jet reactor for the continuous hydrothermal manufacture of nanomaterials. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 5270–5281
- 84 Kawasaki S, Sue K, Ookawara R, et al. Development of novel micro swirl mixer for producing fine metal oxide nanoparticles by continuous supercritical hydrothermal method. *J Oleo Sci*, 2010, 59: 557–562
- 85 Sue K, Sato T, Kawasaki S, et al. Continuous hydrothermal synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles using a central collision-type micromixer for rapid and homogeneous nucleation at 673 K and 30 MPa. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 8841–8846
- 86 Pukkella A K, Nadimpalli N R V, Runkana V, et al. A novel spiral infinity reactor for continuous hydrothermal synthesis of nanoparticles. *Sci Rep*, 2022, 12: 8616
- 87 Masoodiyeh F, Karimi-Sabet J, Khanchi A R, et al. Zirconia nanoparticle synthesis in sub and supercritical water — particle morphology and chemical equilibria. *Powder Tech*, 2015, 269: 461–469
- 88 Masoodiyeh F, Mozdianfard M R, Karimi-Sabet J. Modeling zirconia nanoparticles prepared by supercritical water hydrothermal synthesis using population balance equation. *Powder Tech*, 2017, 317: 264–274
- 89 Becker J, Hald P, Bremholm M, et al. Critical size of crystalline ZrO₂ nanoparticles synthesized in near- and supercritical water and supercritical

- isopropyl alcohol. *ACS Nano*, 2008, 2: 1058–1068
- 90 Piticescu R R, Monty C, Taloi D, et al. Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials. *J Eur Ceramic Soc*, 2001, 21: 2057–2060
- 91 Olenin A Y, Lisichkin G V. Surface-modified oxide nanoparticles: synthesis and application. *Russ J Gen Chem*, 2019, 89: 1451–1476
- 92 Zhang B, Wang S, Li Y, et al. Review: phase transition mechanism and supercritical hydrothermal synthesis of nano lithium iron phosphate. *Ceramics Int*, 2020, 46: 27922–27939
- 93 Jin Y, Chen P, Zheng H, et al. Development of the preparation and surface modification technologies of nano-zirconia powder (in Chinese). *Ceramics*, 2020, 1: 12–20 [靳艺凯, 陈鹏, 郑华强, 等. 纳米氧化锆粉体制备及其表面改性技术的研究进展. *陶瓷*, 2020, 1: 12–20]
- 94 Gonzalo-Juan I, Ferrari B, Colomer M T, et al. Synthesis and dispersion of yttria-stabilized zirconia (YSZ) nanoparticles in supercritical water. *Mater Chem Phys*, 2012, 134: 451–458
- 95 Zhou S, Garnweitner G, Niederberger M, et al. Dispersion behavior of zirconia nanocrystals and their surface functionalization with vinyl group-containing ligands. *Langmuir*, 2007, 23: 9178–9187
- 96 Noro A, Kaneko M, Murata I, et al. Influence of surface topography and surface physicochemistry on wettability of zirconia (tetragonal zirconia polycrystal). *J Biomed Mater Res*, 2013, 101B: 355–363
- 97 Wen J, Zhu T, Xie Z, et al. A strategy to obtain a high-density and high-strength zirconia ceramic via ceramic injection molding by the modification of oleic acid. *Int J Miner Metall Mater*, 2017, 24: 718–725
- 98 Wu C, Wang B. Study on surface modifying of nanometer zirconium oxide with oleic acid (in Chinese). *Liaoning Chem Ind*, 2009, 38: 617–619 [吴长俊, 王保金. 油酸改性纳米二氧化锆的研究. *辽宁化工*, 2009, 38: 617–619]
- 99 Liu W, Xie Z, Yang X, et al. Surface modification mechanism of stearic acid to zirconia powders induced by ball milling for water-based injection molding. *J Amer Ceram Soc*, 2011, 94: 1327–1330
- 100 Yang X. Study on surface modification and properties of 3Y-TZP ceramic nano-powders (in Chinese). Master Thesis. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2006 [杨晓敏. 纳米3Y-TZP陶瓷粉体的表面修饰及性能的研究. 硕士学位论文. 太原: 太原理工大学, 2006]
- 101 Zhao N, Pan D, Nie W, et al. Two-phase synthesis of shape-controlled colloidal zirconia nanocrystals and their characterization. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 10118–10124
- 102 Priyanka K, Joseph S, Thankachan S, et al. Dielectric properties and ac conductivity of nanocrystalline titania. *J Basic Appl Phys*, 2013, 2: 105–108
- 103 Chen W, Zhang C L, Yang X Y, et al. Research on surface modification of nano-zirconia. *SPIE*, 2005, 5635: 473–481
- 104 Zhang F, Batuk M, Hadermann J, et al. Effect of cation dopant radius on the hydrothermal stability of tetragonal zirconia: grain boundary segregation and oxygen vacancy annihilation. *Acta Mater*, 2016, 106: 48–58
- 105 Hojo D, Ohara H, Aida T, et al. Supercritical hydrothermal synthesis of highly crystalline lanthanum zirconate nanoparticles. *J SuperCrit Fluids*, 2019, 143: 134–138
- 106 Kim J R, Myeong W J, Ihm S K. Characteristics in oxygen storage capacity of ceria–zirconia mixed oxides prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 71: 57–63
- 107 Wang S, Xie H, Lin Y, et al. High thermal stability of La₂O₃- and CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂. *Inorg Chem*, 2016, 55: 2413–2420
- 108 Liu X L, Zhang Q, Chen G X, et al. Nanostructured ZrO₂ powders: hydrothermal synthesis, doping modification, morphology, and phase evolution. *Mater Res Innovations*, 2013, 17: 478–482
- 109 Hobbs H, Briddon S, Lester E. The synthesis and fluorescent properties of nanoparticulate ZrO₂ doped with Eu using continuous hydrothermal synthesis. *Green Chem*, 2009, 11: 484–491
- 110 Bugrov A N, Smyslov R Y, Zavialova A Y, et al. Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline ZrO₂:Eu³⁺ phosphors synthesized under hydrothermal conditions. *NanoSyst-Phys Chem Math*, 2018, 9: 378–388
- 111 Lee J S, Lerch M, Maier J. Nitrogen-doped zirconia: a comparison with cation stabilized zirconia. *J Solid State Chem*, 2006, 179: 270–277
- 112 Tighe C J, Cabrera R Q, Gruar R I, et al. Scale up production of nanoparticles: continuous supercritical water synthesis of Ce–Zn oxides. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 5522–5528
- 113 Makwana N M, Tighe C J, Gruar R I, et al. Pilot plant scale continuous hydrothermal synthesis of nano-titania|effect of size on photocatalytic activity. *Mater Sci Semiconductor Processing*, 2016, 42: 131–137
- 114 Liu L, Jiang G, Wang S, et al. New design and sustainability assessment of industrial plant for continuous supercritical hydrothermal synthesis of zirconia. *Chem Eng Sci*, 2025, 314: 121831
- 115 Stieberova B, Zilka M, Ticha M, et al. Sustainability assessment of continuous-flow hydrothermal synthesis of nanomaterials in the context of other production technologies. *J Cleaner Production*, 2019, 241: 118325
- 116 Wegner K, Schimmöller B, Thiebaut B, et al. Pilot plants for industrial nanoparticle production by flame spray pyrolysis. *KONA*, 2011, 29: 251–265
- 117 Osterwalder N, Capello C, Hungerbühler K, et al. Energy consumption during nanoparticle production: how economic is dry synthesis? *J Nanopart Res*, 2006, 8: 1–9

Summary for “纳米氧化锆的超临界水热制备及改性研究进展”

Recent advances in supercritical hydrothermal preparation and modification of nano-zirconia

Lu Liu^{1,2}, Shuzhong Wang^{1*}, Baoquan Zhang³, Xuetao Deng¹, Wenjin Zhang¹, Hui Liu¹ & Hui Liu¹

¹ School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

² Xi'an Rare Materials Institute Co., Ltd, Xi'an 710016, China

³ XTC New Energy Materials Co., Ltd, Xiamen 365007, China

* Corresponding author, E-mail: szwang@aliyun.com

With the development of aviation gas turbines in the aviation engine industry towards high flow ratio, high thrust-to-weight ratio, high inlet temperature, and the commercialization of 5G technology in the electronics industry, strict requirements are placed on the performance of industrial materials. Due to excellent mechanical properties (strong fracture toughness and strength), thermal stability (low thermal conductivity, matching thermal expansion coefficient), and chemical catalytic potential (tunable surface acidity and strong metal-support interaction), nano-zirconia has been widely used in high-tech fields such as structural ceramics, thermal barrier coatings, denture materials, catalysts, and solid fuel cell electrolytes. Traditional nanomaterial technology has a slow reaction rate, which is time-consuming, and mostly requires calcination to remove some impurities. Therefore, a preparation method with a simple process, fast reaction rate, and low cost is urgently needed. Supercritical water (SCW) with low density and low dielectric results in a significant decrease in the number and strength of hydrogen bonds, exhibiting similar non-polar character as organic substances, thereby enabling near-complete miscibility with a wide range of organic compounds and gases. Due to high nucleation rate and fast reaction rate, supercritical hydrothermal synthesis (SCHS) technology can provide a new choice for the controllable preparation of nano-zirconia. In this paper, the relationship between the structural characteristics (particle size and crystal form) and properties (mechanical, thermal, catalytic, electrical, and optical properties) of nano-zirconia is introduced. The failure mechanisms of zirconia materials, including sintering densification, high-temperature phase transformation, low-temperature degradation, and thermo-mechanical stress mismatch, were revealed. Further, the flow heat transfer and crystal growth laws in the supercritical hydrothermal synthesis of zirconia were summarized. It can be found that the mixing state determines the quality of the synthesized nanoparticles (particle size and size distribution), and the nucleation process consumes more energy than the chemical reaction and growth stages. Furthermore, the crucial functionalization strategies, including surface modification and ion doping, used for the synthesis of nano-zirconia materials were thoroughly analyzed. On the one hand, different surface modifications can change the physical and chemical properties of the powder surface, such as surface atomic layer structure and functional groups, surface hydrophobicity, wetting and adhesion properties, etc. On the other hand, ion doping can break through the intrinsic performance limitations of pure zirconia. Moreover, the industrialization of supercritical hydrothermal synthesis technology was evaluated, and the design concept of the first domestic supercritical hydrothermal synthesis of nano-zirconia pilot plant with the largest Reynolds number built by Xi'an Jiaotong University was emphasized. Finally, suggestions and prospects from three dimensions were provided, including core equipment breakthroughs, synthesis process optimization, and industrialization. In terms of the core reactor, subsequent research is needed to experimentally validate computational models for other mixers and improve mixers to prevent nanoparticle clogging. For modification, the failure of surface modifiers at high temperatures and the hydrolysis matching of precursor ion doping deserve attention. With regard to scale-up, further work should focus on the application and improvement of large-scale supercritical hydrothermal zirconia synthesis plants with integrated energy systems. In addition, the resource utilization of materials in the reaction water is another focus.

nano-zirconia, supercritical hydrothermal synthesis, doping modification, surface modification, pilot plant

doi: [10.1360/CSB-2025-5322](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5322)