第 48 卷第 6 期
2020 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 6
June，2020

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190563

Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂 $LaAlO_3$ 陶瓷的制备及性能

王 曲，王 刚，韩建燊，赵 鑫，张 琪，张 伟

(中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司，先进耐火材料国家重点实验室，河南 洛阳 471039)

摘 要：采用高温固相反应法，在空气气氛中制备了纯 $LaAlO_3$ 和 Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂 $LaAlO_3$ 陶瓷材料，对其在近红外的发射率以及热导率进行了研究比较。结果表明：20% Ca^{2+} (摩尔分数)和 20% Cr^{3+}掺杂后的 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 在 0.76~2.50 μm 的红外发射率达 0.92，比纯 $LaAlO_3$ 提高了 300%；Ca^{2+}和 Cr^{3+}的掺杂降低了陶瓷材料的热导率，在 1 200 ℃时 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的热导率最低，$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的热导率最低值为 2.602 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，较纯 $LaAlO_3$ 降低了 38%。

关键词：铝酸镧；红外发射率；共掺杂；陶瓷材料
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0908–05
网络出版时间：2020–03–24



Preparation and Properties of Ca^{2+} and Cr^{3+} Co-doped $LaAlO_3$ Ceramics

WANG Qu, *WANG Gang*, *HAN Jianshen*, *ZHAO Xin*, *ZHANG Qi*, *ZHANG Wei*
(State Key Laboratory of Advanced Refractories, Sinosteel luoyang institute of refractories research co.,ltd, Luoyang 471039, Henan, China)

Abstract: Pure $LaAlO_3$ and Ca^{2+}–Cr^{3+} co-doped $LaAlO_3$ ceramic materials were prepared *via* a high-temperature solid-state reaction in air atmosphere. Their near-infrared (NIR) emissivity and thermal conductivity were investigated. The results reveal that 20% Ca^{2+} and 20% Cr^{3+}co-doped $LaAlO_3$, namely $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$, has a greater NIR emissivity of 0.92 in the wavelength range of 0.76–2.50 μm, which is 300% greater than that of pure $LaAlO_3$. The thermal conductivity of $LaAlO_3$ can be reduced by Ca^{2+}–Cr^{3+} co-doping. The minimum thermal conductivities of $LaAlO_3$ and $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ both appear at 1 200 ℃, and the minimum thermal conductivity of $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ is 2.602 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$, which is 38% lower than that of pure $LaAlO_3$.

Keywords: lanthanum aluminate; infrared emissivity; co-doping; ceramic material

高发射率节能材料是一种广泛运用于高温节能领域的新型材料，其中以在工业窑炉等高耗能行业应用的高发射率材料受到广泛关注。高温环境中，辐射传热为主要的热传输方式，提高以热工炉为代表的高耗能设备的热效率，就要是提高热工装备的辐射传热能力[1–4]。根据 Wien 定律和 Plank 定律，800 ℃以上高温条件下的辐射热主要集中在 0.76~2.50 μm 近红外波段，因此高温节能领域特别关注近红外波段的发射率。目前 SiC、SiB_6、堇青石等红外辐射材料已经运用于热工装备来提高高温下的辐射传热能力[5–7]，然而上述材料存在 2 个问题：一是 SiC、SiB_6 等非氧化材料在长期高温服役环境中由于高温下抗氧化性差导致辐射率衰减；二是堇青石则在高温下(1 400 ℃)发生分解发射率急剧衰减，导致这些材料无法在高温环境中长期服役[8–9]。因此，针对高温热工装备的节能应用，开发出在 0.76~2.5 μm 近红外具有高发射率的新型氧化物材料至关重要。

由 Kirchhoff 定律可知，热平衡条件下物体的吸收率等于其发射率，一个好的吸收体必然是一个好的

收稿日期：2019–08–12。　修订日期：2019–12–10。
基金项目：国家重点研发计划(2016YFB0601301，2018YFB0605904)资助。
第一作者：王 曲(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：王 刚(1972—)，男，博士，教授级高工。

Received date: 2019–08–12.　**Revised date:** 2019–12–10.
First author: WANG Qu (1994–), male, Master candidate.
E-mail: lirrwq@163.com
Correspondent author: WANG Gang (1972–), male, Ph.D., Professorate senior Engineer.
E-mail: wangg@lirrc.com

发射体，因此提高材料的发射率要从吸收率入手[10]。目前认为提高近红外发射率方法为：通过掺杂不同价态和价键结构的离子，在局部形成杂质能级，增强自由载流子由价带到导带跃迁的可能性，促进价带中的自由载流子(电子、空穴等)浓度的增加及带隙间的跃迁，从而提高近红外辐射率[11–12]。$LaAlO_3$ 是一种钙钛矿型半导体，熔点高(2 180 ℃)，高温稳定性好，具有典型的间接跃迁型能带结构，且 *A*、*B* 位离子的价数不一定局限于二价和四价，这就契合了制备近红外高射率陶瓷材料的掺杂条件，因此受到了广泛关注[13–15]。游拯[13]制备了铁离子 *B* 位掺杂 $LaAlO_3$ 陶瓷材料，其在近红外波段(0.76~2.50 μm)的发射率达 0.706，较纯 $LaAlO_3$ (0.203)提高了 247%。Ye 等[14]通过火焰喷涂法制备铬离子掺杂的铝酸镧材料，其在近红外波段(0.76~2.50 μm)的发射率达 0.7。Liu 等[15]制备了镍离子 *B* 位掺杂 $LaAlO_3$ 陶瓷粉体，在 3~5 μm 波段的发射率达 0.835。由此可见，以铝酸镧为基体，通过化学掺杂的手段可以极大地提高其红外辐射性能。

通过 Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂 $LaAlO_3$，大幅提高其在近红外波段的辐射性能，并有效降低其热导率，使其有望成为新一代兼具高发射率、抗氧化、低热导等综合性能的红外节能材料。

1　实验

1.1　样品制备

采用 La_2O_3(99.95%)、Al_2O_3(99%)、Cr_2O_3(99%)、$CaCO_3$(99%) 为实验原料，按照 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的化学计量比进行称重配料，然后将称取的粉末置于聚四氟乙烯球磨罐中，以氧化锆球为球磨介质，无水乙醇为分散介质，在球磨机上球磨 6 h，取出烘干后置于刚玉坩埚中 1 200 ℃的空气气氛中预烧 2 h，预烧后的粉体再次球磨 6 h，干燥后在模具中以 120 MPa 的压力下压制成型 ϕ30 mm 的试样，然后 1 600 ℃的空气气氛中烧结 2 h。

1.2　样品表征

用 XPert Pro MPD 型 X 射线衍射仪分析试样物相组成，采用 Cu K_α辐射源，扫描速率为 6 (°)/min。用 Rietveld 方法对 XRD 数据进行精修，得出各试样的晶胞参数。用 Archimedes 排水法测量试样的体积密度，从而计算理论密度和相对密度。用 Lambda 750 S 型紫外-可见-近红外分光光度计及其附带的硫酸钡积分球测试试样在 760~2 500 nm 的光谱吸收率和 200~800 nm 的光谱吸收曲线。热扩散系数和比热利用 LFA 1 000 型激光导热仪进行测试，温度范围为室温~1 200 ℃，在测试之前先在试样表面喷上一层石墨，以防止测量过程中激光束直接透过高温下半透明试样。每个温度点测 3 次取平均值，结果取平均值。热导率利用式(1)计算

$$\lambda = C_{\mathrm{p}} \cdot k \cdot \rho \tag{1}$$

式中：C_{p} 为热容；k 为热扩散系数；ρ 为体积密度。由于陶瓷试样中存在一定的孔隙率，致密材料的热导率 λ_0 需要按照式(2)进行修正[16]。

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1 - \frac{4}{3}\varphi \tag{2}$$

式中：φ为孔隙率，孔隙率由体积密度和理论密度计算得出。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

图 1 为 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的 XRD 谱。分析对比可知，试样均可由标准卡片 JCPDS 70-4113 进行标定，所制备的试样可标定为斜方钙钛矿结构，空间群为 *R*-3*c*(167)。当制备 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 时，发现有$(CaLa)Al_3O_7$ 生成，这可能是由于 $LaAlO_3$ 对 Ca 元素的饱和度小于 0.2，这和 Ye 等[14]报道的一致。$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 中未观察达到 CaO、Cr_2O_3 或其他杂质相，表明大部分 Ca^{2+}和 Cr^{3+}掺杂进入 $LaAlO_3$ 晶格内。较之 $LaAlO_3$，$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的衍射峰向低角度偏移，这是由于 Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂后晶面间距增大，铝酸镧的晶格畸变程度加大，这和表 1 中 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 晶胞参数的 Rietveld 全谱拟合结果一致。为了进一步表征掺杂元素对铝酸镧晶格畸变的影响，引入容差因子 *t*：

$$t = \frac{r_A + r_{\mathrm{O}}}{\sqrt{2}(r_B + r_{\mathrm{O}})} \tag{3}$$

式中：r_A、r_B 和 r_{O} 分别为 *A* 位离子、*B* 位离子和 O^{2-}的半径。容差因子 *t* 在 0.77~1.10 之间钙钛矿结构都能稳定[17]。由表 1 可知，$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的容差因子在 0.77~1.10 区间内，说明掺杂过后试样依然保持稳定的钙钛矿结构。

2.2　红外辐射性能

图 2 为 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的红外吸收率。由图 2 可以看出，Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂后可以大幅提高铝酸镧材料在 0.76~2.50 μm 的吸收率。根据 Kirchhoff 定律可知，在热平衡条件下，物体的吸收

率等于其发射率，为了进一步量化材料在近红外的发射率，采用图形积分法计算材料在近红外波段的平均发射率，结果如表 2 所示。$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 在近红外的发射率为 0.92，较纯 $LaAlO_3$ 提高了 300%。

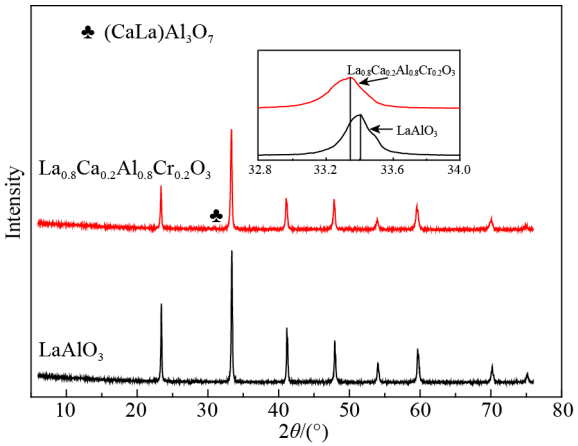


图 1 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of $LaAlO_3$ and $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$

表 1 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的晶胞参数、容差因子以及相对密度

Table 1 Lattice parameters, tolerance factors and relative densities of $LaAlO_3$ and $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$

Sample	Unit cell volume/nm^3	Tolerance factor	Bulk density/ (g·cm^{-3})	Relative density/%
$LaAlO_3$	0.327 67	1.038 4	6.15	94.6
$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$	0.329 59	1.027 4	5.86	96.8

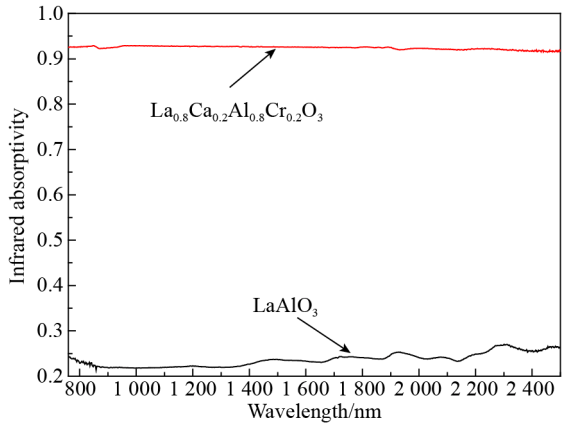


图 2 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的红外吸收率

Fig. 2 Infrared absorptivity of $LaAlO_3$ and $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$

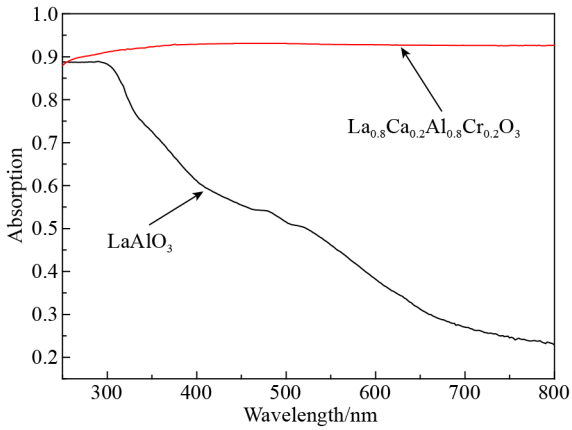
根据红外辐射机理可知，在近红外(0.76~2.50 μm)的红外辐射主要与自由载流子吸收、杂质能级和电子跃迁有关[11]。当 Ca^{2+}和 Cr^{3+}进入 $LaAlO_3$ 晶格，考虑到其典型的钙钛矿结构(ABO_3)，Ca^{2+}占据 *A* 位 La^{3+}的位置，Cr^{3+}离子占据 *B* 位 Al^{3+}的位置。为了维持体系的价态平衡，Cr^{3+}会通过电子跃迁(本实验在空气气氛中进行，氧分压较高，电荷补偿机制以电子跃迁为主)转变为 Cr^{4+}进行电荷补偿，会在材料禁带中形成杂质能级，电子跃迁对应的杂质能级位于近红外光谱区域，因此铝酸镧材料的辐射能力得到加强[18]。

图 3a 为 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的紫外–可见光谱吸收曲线。根据公式$(\alpha h\nu)^2=\alpha(h\nu-E_g)$计算样品的光学带隙能量 E_g 与$(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 的关系，结果

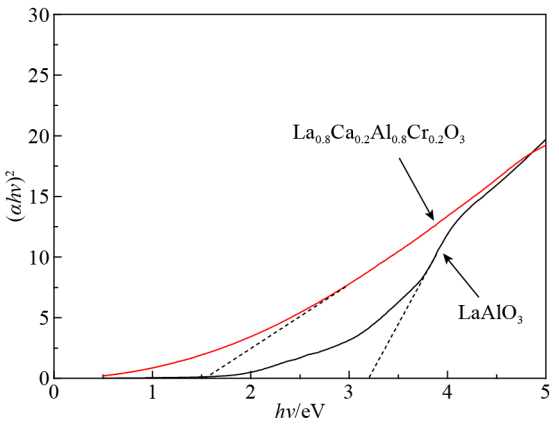
表 2 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的红外发射率

Table 2 Infrared emissivity of $LaAlO_3$ and $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$

Spectral region/μm	Infrared emissivity		Ehancement rate/%
	$LaAlO_3$	$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$	
0.76–2.50	0.23	0.92	300



(a) Ultraviolet-visible absorption curves



(b) Plot of $(\alpha h\nu)^2$ *versus* $h\nu$

图 3 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的紫外–可见吸收曲线及$(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系图

Fig. 3 Ultraviolet–visible absorption curves and the plot of $(\alpha h\nu)^2$ *versus* $h\nu$ of $LaAlO_3$ and $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$

如图 3b 所示。从图 3b 可以看出，Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂样品 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的禁带宽度为 1.52 eV，较未掺杂的 $LaAlO_3$ 样品的带隙能量(3.23 eV)减小了，这就进一步证实了 Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂后在样品内部引入了杂质能级。杂质能级的引入有利于增强近红外波段的性能，杂质能级可以产生更多的自由载流子，使价带内的空穴载流子浓度显著增加，促进电子的跃迁，从而加强了掺杂样品近红外波段的吸收性能[19]。

2.3　热导率

图 4 为 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 陶瓷材料热扩散系数随温度的变化曲线。由图 4 可知，随着温度的升高，陶瓷材料的热扩散系数逐渐降低，这就表明声子导热在热传导中占主导地位[20]。室温到 1 200 ℃温度区间内，$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 陶瓷材料的热扩散系数均低于 $LaAlO_3$ 陶瓷材料，室温到 600 ℃温度区间内，$LaAlO_3$ 陶瓷材料的热扩散系数随温度升高呈快速下降趋势，而 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 陶瓷材料的热扩散系数下降趋势缓慢。

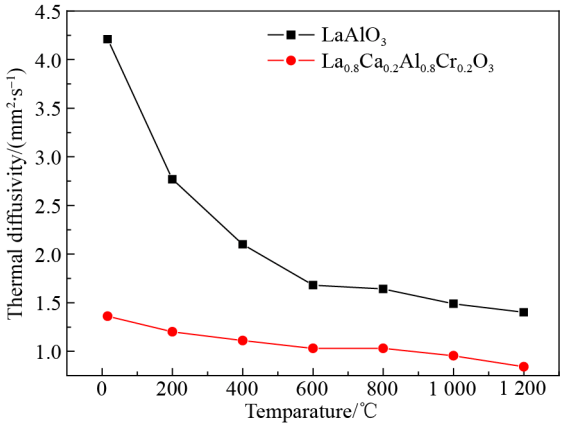


图 4　$LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的热扩散系数

Fig. 4　Thermal diffusivity of $LaAlO_3$ and $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$

利用热扩散系数和测试热容根据式(1)和式(2)计算 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 陶瓷材料的热导率，结果如图 5 所示。室温~1 200 ℃温度区间，$LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 陶瓷材料的热导率随着温度的升高而降低。从图 5 可以看出，$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 陶瓷材料的热导率明显低于纯 $LaAlO_3$，室温~1 200 ℃温度区间，$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的热导率为 2.602~4.212 $W·m^{-1}·K^{-1}$，低于纯 $LaAlO_3$ 陶瓷材料。在 1 200 ℃时 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的热导率都具有最低值，$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的热导率最低值为 2.602 $W·W·m^{-1}·K^{-1}$，比纯 $LaAlO_3$ 的热导率 4.20 $W·m^{-1}·K^{-1}$，约降低了 38%，表明 Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂可以有效降低铝酸镧陶瓷材料的热导率。

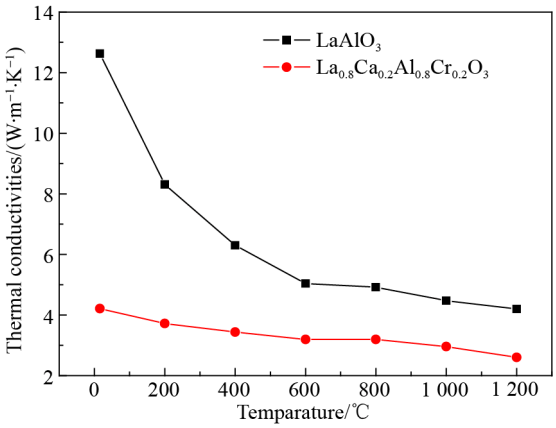


图 5　$LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的热导率

Fig. 5　Thermal conductivities of $LaAlO_3$ and $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$

根据声子导热机理，取代原子对声子自由程的影响可由式(4)和式(5)表示[21]。

$$\frac{1}{l}=\frac{a^3}{4\pi v^4}\omega^4 c\left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 \tag{4}$$

$$\frac{1}{l}=\frac{2ca^3\omega^4}{\pi v^4}J^2\gamma^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 \tag{5}$$

式中：a^3 为原子体积；υ为横波速度；ω为声子频率；c 为单位体积中点缺陷数目与点阵位置数目的比值；M 和 R 分别为主原子质量和半径；ΔM 和 ΔR 分别为掺杂原子与主原子质量、半径之差；l 为声子平均自由程；γ为 Grüneisen 常数。由式(4)和式(5)可以看出，声子平均自由程与掺杂原子与主原子的质量之差的平方成反比，与主原子的半径之差的平方成反比。掺杂原子 Ca 和 Cr 原子量分别为 40.08 和 52.00，与主原子 La 和 Al (原子量分别是 138.9、26.89)存在较大的差异，掺杂原子 Ca 和 Cr 的原子半径分别为 0.134、0.062 nm)，与主原子 La 和 Al (原子半径分别为 0.136、0.054 nm)也存在一定的差异，因此铝酸镧晶格中 Ca^{2+}替代 La^{3+}，Cr^{3+}替代 Al^{3+}能增强声子散射，降低声子平均自由程，使得 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 陶瓷的热导率低于纯 $LaAlO_3$。

3　结论

1) 高温固相反应法制备的 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 均为斜方钙钛矿结构，Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂后依然能保持稳定的钙钛矿结构；

2) 20% Ca^{2+} 和 20% Cr^{3+} 掺杂后的

$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 在 0.76~2.50 μm 的红外发射率达 0.92，比纯 $LaAlO_3$ 提高了 300%；

3) Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂后，为了维持体系的价态平衡，Cr^{3+}会通过电子跃迁转变为 Cr^{4+}进行电荷补偿，会在材料禁带中形成杂质能级，电子跃迁对应的杂质能级位于近红外光谱区域，使得铝酸镧材料的辐射能力得到加强；

4) Ca^{2+}–Cr^{3+}共掺杂降低了 $LaAlO_3$ 材料的热导率，在 1 200 ℃时纯 $LaAlO_3$ 和 $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的热导率都具有最低值，$La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ 的热导率最低值为 2.602 $W·m^{-1}·K^{-1}$，比纯 $LaAlO_3$ 降低了 38%。Ca^{2+}和 Cr^{3+}的掺杂可以增强声子散射，降低声子平均自由程，从而降低材料的热导率。

参考文献:

[1] BENKO I. High infrared emissivity coating for energy conservation and protection of inner surfaces in furnaces[J]. Int J Global Energy Issues, 2002, 17(1): 60–67.

[2] ZHANG J Y, FAN X A, LU L, et al. Ferrites based infrared radiation coatings with high emissivity and high thermal shock resistance and their application on energy-saving kettle[J]. Appl Surf Sci, 2015, 344: 223–229.

[3] 白皓, 王苗, 苍大强, 等. 高炉热风炉用高发射率涂料的节能效果及机理分析[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(7): 915–921.
BAI H, WANG M, CANG D Q, et al. J Univ Sci Technol Beijing (in Chinese), 2010, 32(7): 915–921.

[4] 俞家红, 王贵祥, 陈卓, 等. 我国炉窑用红外辐射节能涂料的研究、应用及发展[J]. 建材世界, 2017, 38(4): 13–17.
YU J H, WANG G X, CHEN Z, et al. World Build Mater (in Chinese), 2017, 38(4): 13–17.

[5] LIM G, MANZUR T, KAR A. Improved optical properties and detectivity of an uncooled silicon carbide mid-wave infrared optical detector with increased dopant concentration[J]. J Optics-UK, 2012, 14(10): 1956–1972.

[6] DONG Z, CHU X, FENG W. Sol-gel synthesis and infrared radiation property of Li-substituted cordierite[J]. Ceram Int, 2013, 39(4): 3585–3589.

[7] 卢卫华, 刘鹏飞, 韩召, 等. 镍离子掺杂对铝酸镧红外辐射性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3): 371–377.
LU W H, LIU P F, HAN Z, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(3): 371–377.

[8] HE X, LI Y, WANG L, et al. High emissivity coatings for high temperature application: progress and prospect[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 5120–5129.

[9] MATSUSHITA J, KOMARNENI S. High temperature oxidation of silicon hexaboride ceramics[J]. Mater Res Bull, 2001, 36(5): 1083–1089.

[10] 韩召, 刘鹏飞, 李小伟, 等. 利用 Ca^{2+}掺杂增强钙钛矿型 $LaFeO_3$ 的红外发射率[J]. 过程工程学报, 2018, 18(1): 154–158.
HAN Z, LIU P F, LI X W, et al. Chin J Process Eng (in Chinese), 2018, 18(1): 154–158.

[11] HUANG J P, FAN C L, SONG G P, et al. Enhanced infrared emissivity of CeO_2 coatings by La doping[J]. Appl Surf Sci, 2013, 280(9): 605–609.

[12] WANG S. Effects of Fe on crystallization and properties of a new high infrared radiance glass-ceramics[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(12): 4816–4820.

[13] 游拯. 铝酸镧 *B* 位掺杂红外辐射性能与第一性原理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
YOU Zheng. Infrared radiation performance and calculation of *B*-site doped lanthanum aluminate from first principles (in Chinese, dissertation). Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.

[14] Ye J K, Bu C H, Han Z, et al. Flame-spraying synthesis and infrared emission property of Ca^{2+}/Cr^{3+}, doped $LaAlO_3$, microspheres[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(11): 3111–3118.

[15] LIU Q S, CHANG Q, LI J L, et al. Infrared radiation performance and calculation of *B*-site doped lanthanum aluminate from first principles[J]. Ceram Int, 2018, 44(10): 11570–11575.

[16] LEHMANN H, PITZER D, PRACHT G, et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(8): 1338–1344.

[17] 刘庆生, 常晴, 李江霖. 掺杂对 $LaCrO_3$ 的结构及中红外辐射性能的影响[J]. 化工进展, 2017, 36(7): 2547–2553.
LIU Q S, CAHNG Q, LI J L. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2017, 36(7): 2547–2553.

[18] HAN Z, LI X W, YE J K, et al. Significantly enhanced infrared emissivity of $LaAlO_3$, by co-doping with Ca^{2+} and Cr^{3+} for energy-saving applications[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(8): 2336–2339.

[19] HAN Z, LIU J, LI X W, et al. Ca^{2+}-Doped $LaCrO_3$:A novel energy-saving material with high infrared emissivity[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(9): 2705–2708.

[20] ZHOU H M, YI D Q, YU Z M, et al. Preparation and thermophysical properties of CeO_2 doped $La_2Zr_2O_7$ ceramic for thermal barrier coatings[J]. J Alloy Compd, 2007, 438(1-2): 217–221.

[21] ZHANG H S, SUN K, XU Q, et al. Thermal conductivity of $(Sm_{1-x}La_x)_2Zr_2O_7$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1) oxides for advanced thermal barrier coatings[J]. J Rare Earth, 2009, 27(2): 222–226.