

锆酸镧多孔隔热材料研究进展

陈 坤, 姜勇刚, 冯军宗, 李良军, 胡艺洁, 冯 坚

(国防科技大学 空天科学学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 锆酸镧多孔材料是一类以纳米或微米尺度锆酸镧颗粒为结构单元构成的高孔隙率材料, 具有低热导率和熔点前不发生相变的优点, 作为隔热材料在航空航天领域应用前景广阔。然而, 锆酸镧多孔材料受热后微纳结构单元易烧结, 导致其孔结构塌陷, 隔热和耐温性能下降。研究人员通过以模板法为主的工艺在微纳米尺度改变孔径尺寸, 通过溶胶-凝胶法结合不同的干燥工艺调节粒径尺寸, 实现了介观结构调控并有效降低了热导率; 采用单元素或多元素掺杂实现晶格畸变, 减弱热力学扩散作用, 从而抑制晶粒高温生长, 并显著提升锆酸镧多孔材料的隔热和耐温性能。本文介绍了锆酸镧的晶体结构、物相稳定性和掺杂改性优势, 综述了近年来国内外锆酸镧多孔隔热材料在介观结构调控和元素掺杂方面的研究进展, 总结了二者在降低热导率和提高耐温性能中的不同作用机制, 并对未来研究方向进行了展望。

关 键 词: 多孔锆酸镧; 隔热; 结构调控; 元素掺杂; 综述

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)04-0421-11

Research Progress on Lanthanum Zirconate Porous Materials for Thermal Insulation

CHEN Kun, JIANG Yonggang, FENG Junzong, LI Liangjun, HU Yijie, FENG Jian

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Technology, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Lanthanum zirconate porous material is a kind of high porosity materials with nanoparticles or microparticles as the basic building unit. These materials exhibit exceptionally low thermal conductivity and maintain remarkable phase stability up to their melting point, making them particularly promising for thermal insulation applications in the aerospace industry. However, sintering problems of lanthanum zirconate porous materials cause collapse and shrinkage of pore structure, resulting in relatively poor thermal resistance and thermal insulation. Researchers have employed precise control over pore sizes and particle dimensions to optimize the mesostructure, leading to a significant reduction in thermal conductivity. Specifically, template-based methods enable precise control over pore sizes at the micro-nano scale, while Sol-Gel techniques combined with varied drying processes facilitate regulation of particle dimensions at the nanoscale. Concurrently, introduction of single- or multi-element

收稿日期: 2025-09-19; 收到修改稿日期: 2025-11-03; 网络出版日期: 2025-11-26

基金项目: 湖南省自然科学基金(2023JJ30632, 2025JJ20045); 国家重点研发计划(2022YFC2204403)

Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (2023JJ30632, 2025JJ20045); National Key R&D Program of China (2022YFC2204403)

作者简介: 陈 坤(1999-), 男, 博士研究生. E-mail: chenkun17@nudt.edu.cn

CHEN Kun (1999-), male, PhD candidate. E-mail: chenkun17@nudt.edu.cn

通信作者: 姜勇刚, 副研究员. E-mail: jygemail@nudt.edu.cn; 冯 坚, 研究员. E-mail: fengj@nudt.edu.cn

JIANG Yonggang, associate professor. E-mail: jygemail@nudt.edu.cn; FENG Jian, professor. E-mail: fengj@nudt.edu.cn

doping has proven effective in inducing controlled lattice distortion, which subsequently weakens thermodynamic diffusion processes and suppresses high-temperature grain growth. This dual strategy of morphological control and compositional engineering has substantially improved both thermal insulation capability and temperature resistance of lanthanum zirconate porous materials. This review begins by introducing crystal structure of lanthanum zirconate, highlighting its advantages in phase stability and doping capability. It then systematically surveys recent developments in fabrication technologies and modification strategies for lanthanum zirconate-based porous thermal insulation materials, with particular emphasis on advances in mesostructural optimization and elemental doping methodologies. A detailed analysis is provided on the distinct mechanisms through which these approaches suppress thermal conduction and enhance high-temperature stability. Finally, this review concludes by outlining promising avenues for future research.

Key words: porous lanthanum zirconate; thermal insulation; structural controlling; element doping; review

新型高速飞行器的飞行速度不断增大,使得飞行器面临更严苛的气动加热和飞行环境。因此,必须选用兼具耐高温和低热导性能的隔热材料,以满足极端高温应用条件^[1-5]。

多孔材料具有高孔隙率、低密度、大比表面积等优势,按照孔径大小分为微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)和宏孔(>50 nm)^[6-8]。多孔材料大量的微纳米孔隙赋予其较低的密度,并且介孔和微孔孔径尺寸(<50 nm)小于空气分子平均自由程(70 nm),可有效抑制气体分子运动,降低热导率,展现出良好的隔热性能^[9-11]。锆酸镧($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LZO)是 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型二元金属氧化物,作为最常见的稀土锆酸盐,具有低热导率(1.56 W/(m·K), 1000 °C)、高熔点(2300 °C)和高温物相稳定等优点,非常适用于多孔隔热材料,在航空航天领域具有广阔的应用前景^[12-14]。但是,现有的锆酸镧多孔隔热材料存在高温下晶粒长大的问题,导致孔结构塌陷、高温热导率升高,难以在 1000 °C 以上的高温场景中使用。

为了提升锆酸镧多孔隔热材料的耐温性能,降低其高温热导率,研究人员利用介观结构调控和元素掺杂的方法,在一定程度上保留了高温孔结构,抑制了晶粒长大,并提升了材料的隔热性能^[15-17]。本文介绍了锆酸镧的晶体结构,并阐述了近年来锆酸镧多孔材料在介观结构调控和元素掺杂方面的研究进展,重点关注其耐温和隔热性能,最后对未来发展进行了展望。

1 锆酸镧结构和特性

锆酸镧凭借其复杂的晶体结构获得了低于传统氧化物材料的热导率、高温物相结构稳定性和优异的掺杂改性能力,将其制备成多孔材料后展现出

轻质和隔热特点,使其在高温隔热领域具有广阔的应用前景。

1.1 锆酸镧的晶体结构

锆酸镧晶体包括萤石结构(Fluorite, F-结构,图 1(a))和烧绿石结构(Pyrochlore, P-结构,图 1(b))^[18-20],二者都是面心立方结构,其中萤石结构属于 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 空间群,烧绿石结构属于 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 空间群。萤石结构中 La、Zr 原子等价,均匀占据阳离子位置,内部有 1/8 格位的氧空位随机分布。这种萤石结构的阳离子配位数为 7,内部氧空位随机分布,呈无序分布的状态^[21];烧绿石结构可以视为萤石结构中的 2 个 Zr^{4+} 被 La^{3+} 取代,内部氧空位固定。有序氧空位使得烧绿石结构锆酸镧不同于其他稀土锆酸盐,在熔点前都不发生相变^[22]。烧绿石结构锆酸镧陶瓷比传统氧化物陶瓷具有更加复杂的晶体结构和更大的分子质量,可以增强声子散射,因此热导率更低(1.56 W/(m·K), 1000 °C),低于氧化铝(5.8 W/(m·K), 1127 °C)和氧化锆(2.17 W/(m·K), 1000 °C)^[23-24]。

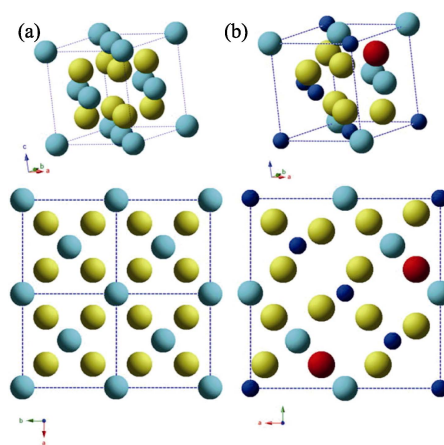


图 1 (a)萤石结构和(b)烧绿石结构示意图^[20]

Fig. 1 Schematic diagrams of (a) fluorite and (b) pyrochlore structures^[20]

1.2 锆酸镧的晶体特性

锆酸镧可以由萤石结构转变为烧绿石结构。例如溶胶-凝胶法制备的锆酸镧多孔材料,其内部的锆酸镧颗粒随着热处理温度的增加由无定形转变为萤石结构,最后在 800 °C 或者更高温度下转变为烧绿石结构^[25-26]。烧绿石结构的晶格包容性强,当 ZrO_2 组分偏离 $\pm 15\%$ (摩尔分数)时仍保持晶体结构不变,即 La 和 Zr 摩尔比在 0.87~1.15 范围内仍为烧绿石结构(图 2)^[27],良好的晶格包容性为其掺杂改性提供了基础。

大量研究证明了烧绿石结构锆酸镧材料掺杂改性的可行性和性能可设计性。作为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型二元金属氧化物, A、B 位可以被半径相同的离子取代,在 A 位引入离子半径小于 La^{3+} 或在 B 位引入离子半径大于 Zr^{4+} 的离子均可增加晶体结构中的氧空位,增强声子散射,从而降低材料热导率^[21, 28-29]。Wan 等^[30]针对热障涂层应用,研究了不同配比的 $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热导率变化趋势,分别对比了理论值和实验值在 600 °C 时的区别,发现 $x=0.5$ 时热导率达到最低,约 1.5 W/(m·K)。Ren 等^[31]将与 La 半径相差较大的 Yb 原子引入锆酸镧中,形成了同时具有烧绿石结构和萤石结构的混合物。在不同配比中,烧绿石结构含量最高的 $(\text{La}_{2/3}\text{Yb}_{1/3})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有最低的热导率和正的温度依赖性,随着萤石结构含量的增加,热导率逐渐增大,温度依赖性逐渐转变为负(图 3)。Xiang 等^[32]利用固相法制备了 $(\text{La}_{1-y}\text{Yb}_y)_2(\text{Zr}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{O}_7$ 二元稀土

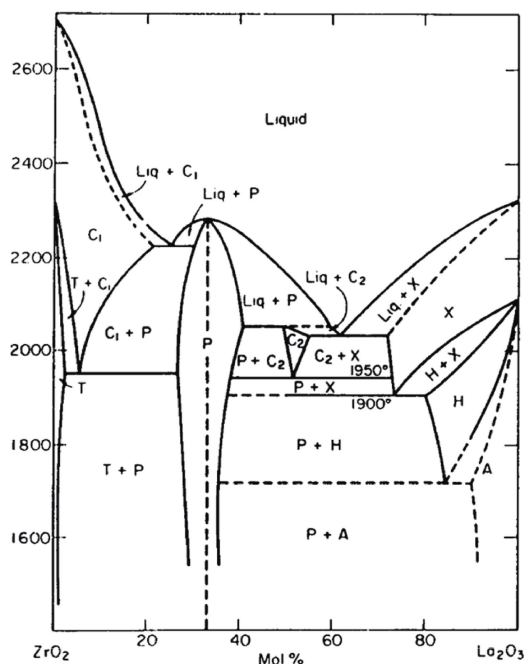


图2 La_2O_3 - ZrO_2 相图^[27]

Fig. 2 Phase diagram of the La_2O_3 - ZrO_2 system^[27]

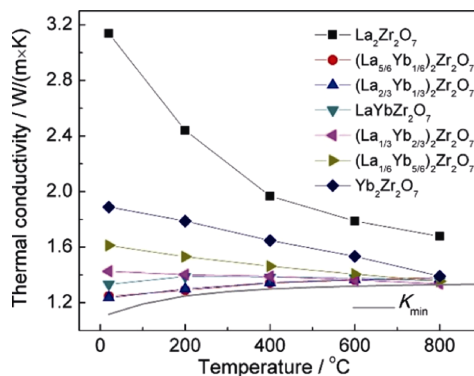


图3 二元稀土改性锆酸镧热导率与温度的关系^[31]

Fig. 3 Thermal conductivity of LZO modified by binary rare earths as a function of temperature^[31]

改性锆酸镧基陶瓷,认为热导率的声子平均自由程与取代原子的质量和离子半径之差相关,而掺杂原子 Yb 和 Ce 的质量更大且半径与 La^{3+} 、 Zr^{4+} 相差较大,使得二元稀土改性锆酸镧的热导率低于锆酸镧,并且随着 Yb_2O_3 含量的增加,热导率低至 1.32 W/(m·K)。

基于锆酸镧晶体结构和特性带来的优异物相结构稳定性和掺杂改性能力,研究人员对锆酸镧多孔隔热材料的介观结构调控、元素掺杂等进行了大量研究,从而降低了锆酸镧多孔隔热材料的热导率,提高了材料的耐温性能,并显著拓宽了其在高温隔热领域的应用范围。

2 锆酸镧多孔隔热材料的介观结构调控研究

锆酸镧多孔隔热材料介观结构调控主要包括孔径尺寸调整和粒径尺寸改变两个方面,研究者重点研究了材料在高温下的比表面积和热导率变化规律^[33-35]。合适的孔径尺寸和粒径尺寸可以使锆酸镧多孔隔热材料在高温下保留孔结构,提升材料的隔热性能。

2.1 孔径尺寸调控

利用造孔剂是调控多孔材料孔径尺寸的常见方法^[36-39]。Meng 等^[40]采用发泡法和造孔剂结合制备具有高孔隙率和可控孔径的锆酸镧多孔陶瓷。首先将锆酸镧粉末悬浊液与 10 μm 碳球造孔剂混合,接着加入稳泡剂三乙醇胺十二烷基硫酸钠,剧烈搅拌形成稳定的泡沫前驱体;将该前驱体浇筑模板,成型脱模后得到胚体,经干燥处理和高温脱碳,获得锆酸镧多孔陶瓷。研究发现,增加造孔剂碳球的含量可以提升孔径尺寸和孔隙率,并且降低多孔陶瓷的热导率。当碳球含量为 40%(体积分数)时,锆酸镧

多孔陶瓷孔隙率达到 95.79%, 平均孔径为 3.93 μm , 而无碳球造孔的多孔陶瓷孔径尺寸为 1.34 μm , 孔隙率为 94.8%。此外, 前者在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时的热导率为 0.317 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 同样低于无碳球的热导率 (0.379 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 1200 $^{\circ}\text{C}$), 说明增加碳球含量有效提升了孔径尺寸和孔隙率, 降低了高温热导率(图 4)。

Li 等^[41]采用水热法制备了孔径为 240 nm 的碳球, 将其与质量分数 20% 的氨水溶液混合形成悬浊液后, 逐滴加入到硝酸镧和氧氯化锆的混合溶液中, 经过一段时间老化后, 用去离子水洗涤沉淀, 得到锆酸镧前驱体浆料包覆的碳球(即核壳结构锆酸镧)。在惰性保护气氛下烧结获得致密陶瓷, 然后在空气中通过热处理去除内部碳球, 最终得到锆酸镧

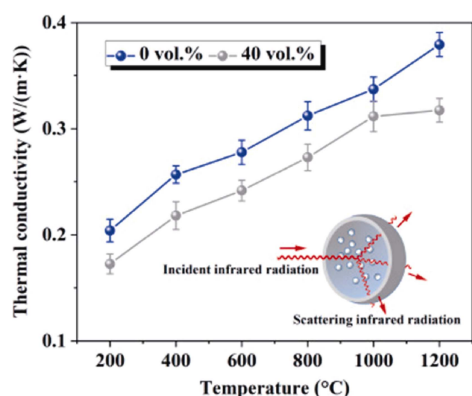


图 4 锆酸镧多孔陶瓷 200~1200 $^{\circ}\text{C}$ 下的热导率^[40]

Fig. 4 Thermal conductivity of porous LZO ceramics at 200–1200 $^{\circ}\text{C}$ ^[40]

多孔隔热材料(图 5)。研究发现, 通过调节碳球在混合溶液中的浸渍时间, 可以调控核壳结构壁厚。当核壳结构锆酸镧壁厚为 20 nm 时, 锆酸镧多孔隔热材料孔隙率为 88.2%, 密度为 0.71 g/cm^3 , 且材料具有极低的室温和高温热导率(0.016 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, RT; 0.023 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 1400 $^{\circ}\text{C}$)。这是由于内部颗粒表面分布着约 40% 的开孔, 这些 20~50 nm 的开孔可以有效阻碍高温传热, 使气体被隔离在单个颗粒内部。

通过选择不同的模板尺寸, 也可以改变锆酸镧多孔材料的孔径尺寸^[42–44]。Lin 等^[45]采用聚氨酯作为模板制备锆酸镧多孔陶瓷, 并研究了陶瓷浆料的涂覆质量对孔隙率和孔径尺寸的影响。首先将氧化镧和氧化锆球磨混合, 烧结后获得锆酸镧粉末; 接着在乙醇、水 1:1 混合溶剂中加入体积分数 10%~20% 的锆酸镧粉末和分散剂柠檬酸铵来制备陶瓷浆料, 将其涂覆在聚氨酯泡沫表面, 干燥后于 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h 去除模板, 最后于 1500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h 获得锆酸镧多孔陶瓷(图 6)。研究表明, 较低表面张力和黏度的浆料可以很好地包覆聚氨酯模板, 有利于获得均匀且强度稳定的骨架结构, 而减少浆料的涂覆量则可以增大锆酸镧多孔陶瓷的孔径尺寸。当陶瓷浆料涂覆量为体积分数 4.6% 时, 平均孔径尺寸达到 264.0 μm , 而孔隙率则为 96.0%, 热导率仅为 0.048 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。对 4.6% 涂覆量制备的锆酸镧多孔材料进行 1200 $^{\circ}\text{C}$ 丁烷喷灯 150 s 测试, 发现冷面温度保持在 170 $^{\circ}\text{C}$, 表现出良好的高温隔热性能。

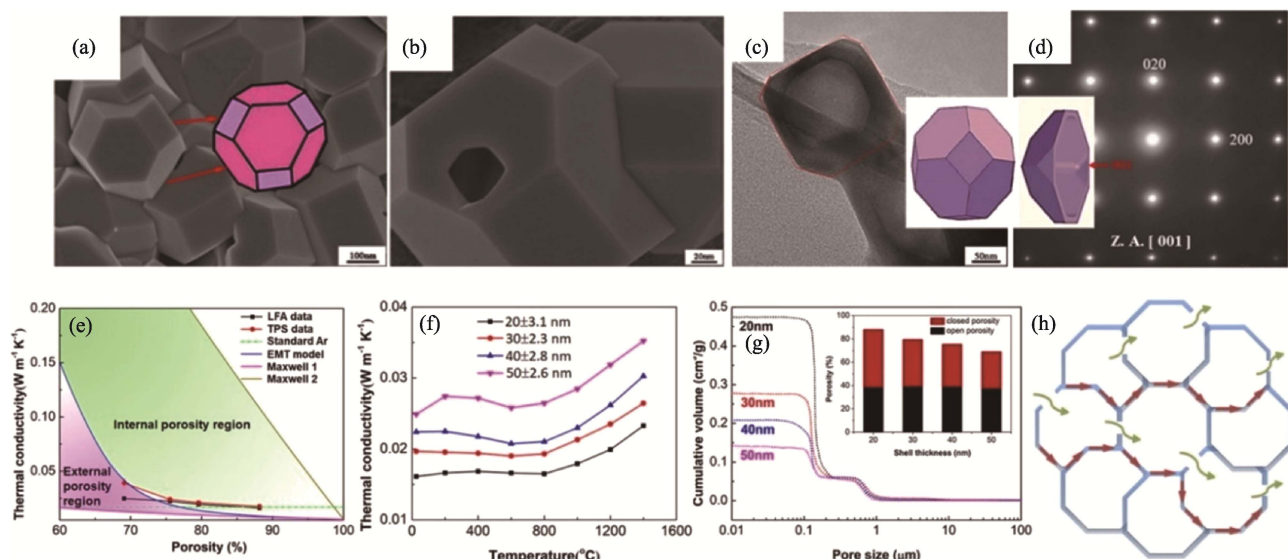


图 5 核壳结构锆酸镧多孔材料^[41]

Fig. 5 Hollow-grained $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics^[41]

(a-c) Microstructures of hollow-grained $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics and (d) corresponding selected area electron diffraction pattern of the bulk; (e) Thermal performance of hollow-grained $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics; (f) Thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics at various temperatures; (g) Mercury intrusion results with inset showing stacked column chart; (h) Illustration of heat transfer paths

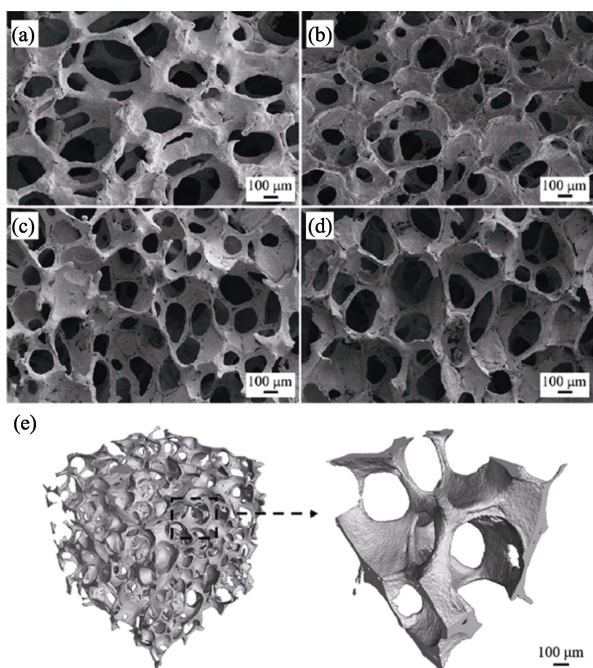


图6 不同浆料涂覆量锆酸镧多孔陶瓷的显微形貌^[45]

Fig. 6 Microstructures of LZO porous ceramics with different coating contents^[45]

(a) 13.7%; (b) 10.5%; (c) 6.4%; (d) 4.6%; (e) Micro-computed tomography of LZO porous ceramics (sample with coating content of 10.5%, in volume)

Meng 等^[46]探究了锆酸镧浆料固含量对锆酸镧多孔陶瓷孔径结构和热导率的影响。将锆酸镧前驱体浆料浇入模板中,于 60 °C 凝胶化,脱模后干燥,经 1500 °C 热处理 2 h, 获得锆酸镧多孔陶瓷。研究发现改变浆料固含量(5%~15%, 质量分数)可以有效调控多孔陶瓷的孔隙率和孔径尺寸。当固含量为 15%(质量分数)时,孔隙率达到 67.9%,而孔径尺寸仅为 0.96 μm。降低固含量则可以增加材料孔隙率和孔径尺寸。当固含量为 5%时,材料孔隙率为 84.2%,孔径为 2.46 μm,而热导率随着固含量的增加由 0.083 W/(m·K)提高到 0.206 W/(m·K)。

Wang 等^[47]提出了一种简单且可重复制备宏/介孔锆酸镧材料的方法,并研究了促凝剂和相分离剂对孔结构的影响规律。分别选用硝酸盐和氯化物作为镧源和锆源,将其溶于乙醇和水混合溶剂中,与相分离剂聚氧化乙烯混合后,再加入促凝剂环氧丙烷和甲酰胺,在 60 °C 下进行凝胶老化,湿凝胶经常压干燥获得锆酸镧多孔材料。研究发现,增加相分离剂使凝胶内部结构发生从无孔到连续网络,再到颗粒聚集的转变。当相分离先于凝胶化过程时,其内部表现为颗粒团聚形貌;当相分离和凝胶化过程同步进行时,则表现为连续网络结构形貌。采用环氧丙烷和甲酰胺同时促凝可以提升凝胶骨架强度,所制备的多孔锆酸镧具有良好的多孔结构,比表面

积为 89 m²/g;但在 1200 °C 高温处理后,多孔材料整体发生塌陷,仅内部孔径得以保留,比表面积下降至 4 m²/g。

研究人员可以采用发泡法、模板法和溶胶-凝胶法制备锆酸镧多孔材料。其中模板法采用不同结构的模板,可以实现孔径尺寸、形状的多种调控;溶胶-凝胶法主要用于制备纳米孔结构,材料具有较大的比表面积;发泡法则通过产生气泡生成孔结构,材料孔隙率高且孔径尺寸可达微米级。这三种方法均能实现锆酸镧多孔材料的孔径尺寸调控。

2.2 粒径尺寸调控

溶胶-凝胶法制备纳米多孔材料,可以有效实现元素的均匀分布,并调控材料的微观结构^[48-50]。锆酸镧多孔隔热材料中,气凝胶作为一种纳米多孔材料,采用溶胶-凝胶法结合不同干燥工艺可以有效调控其粒径尺寸,从而获得不同的结构和性能。

Zhao 等^[51]研究了不同溶剂体系对溶胶-凝胶法制备锆酸镧气凝胶粒径和比表面积的影响。将硝酸镧和硝酸锆分别溶解在水、乙醇和乙醇/水混合溶剂中,加入环氧丙烷后于 60 °C 凝胶老化,然后采用乙醇超临界干燥。研究发现乙醇体系可以制备形貌良好且介孔结构规整的锆酸镧气凝胶,而水和乙醇/水混合体系均不能形成可控的凝胶网络结构。图 7 是不同乙醇配比制备的锆酸镧气凝胶。当乙醇与 La 摩尔比为 40:1 时,锆酸镧气凝胶(E40)粒径最小(14.5 nm),比表面积高达 413.2 m²/g;但是,经高温热处理后,材料在 1200 °C 烧结,比表面积下降至 10.2 m²/g,1400 °C 时仅为 9.3 m²/g。较小粒径的锆酸镧气凝胶虽然具有大表面积的凝胶网络结构,但在高温下气凝胶颗粒容易长大,纳米多孔骨架结构易被破坏。

Wang 等^[52]采用溶剂热处理辅助强化锆酸镧多孔材料骨架结构。首先采用溶胶-凝胶法制备锆酸镧湿凝胶,然后用乙醇对其进行溶剂热处理,最后通过常压干燥获得锆酸镧多孔材料。研究发现,乙醇溶剂热处理引入了 M-OC₂H₅ 基团,可以抑制颗粒的团聚生长,达到减少常压干燥过程中孔坍塌的效果。锆酸镧湿凝胶内部颗粒的平均粒径为 3~6 nm,低于未处理时的 60 nm 团聚尺寸,同时溶胶颗粒溶剂热处理后发生结晶化,提升了凝胶骨架的强度,保留了内部孔隙,提升了比表面积。锆酸镧多孔材料的比表面积由溶剂热处理前的 29.9 m²/g 增大到溶剂热处理后的 302.9 m²/g,经 600 °C 热处理 3 h 后比表面积仍保持在 92.7 m²/g,但经 1200 °C 热处理 3 h 后比表面积降至 12.4 m²/g。

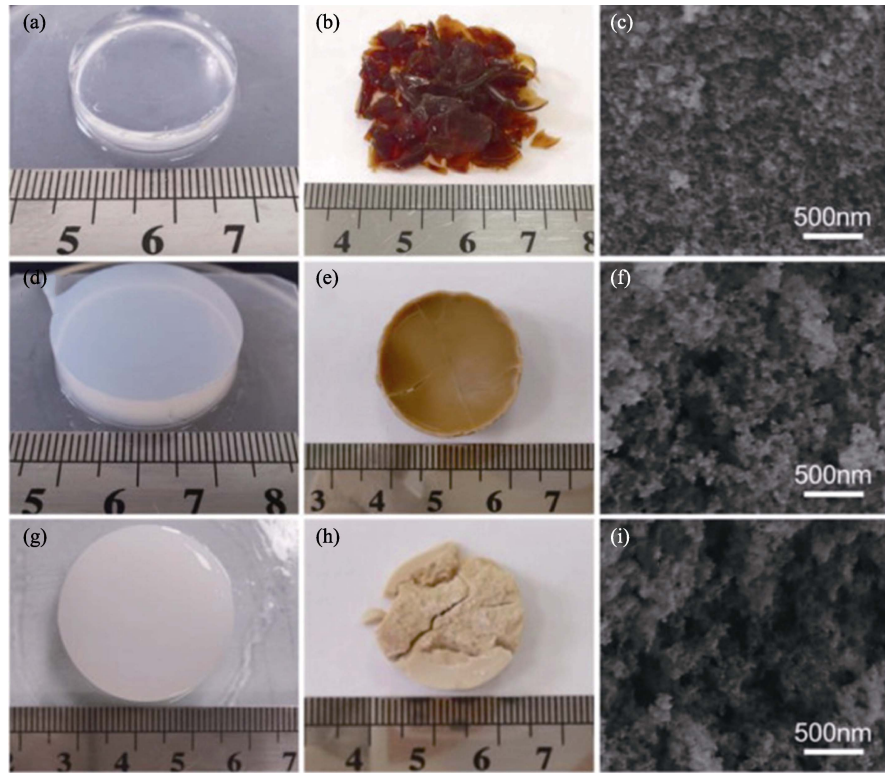


图 7 不同乙醇含量合成的湿凝胶和气凝胶的照片和显微图像^[51]

Fig. 7 Pictures and microstructures of the wet gel and aerogels synthesized with different ethanol contents^[51]
(a-c) E20; (d-f) E40; (g-i) E60

表 1 锆酸镧多孔隔热材料特性^[47, 51-57]

Table 1 Basic properties of lanthanum zirconate porous materials for thermal insulation^[47, 51-57]

Precursor	Drying process*	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Average pore size/nm	Nanoparticle size/nm	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Density/(g·cm ⁻³)	Ref.
Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	EtOH	413.2	12.3	14.5	—	—	[51]
Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Ambient pressure drying	302.9	22.2	90.9	—	—	[52]
Zr(CH ₃ COO) ₄ La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	EtOH	325.17	40–50	25–35	0.071 (RT)	1.78	[54]
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Ambient pressure drying	—	—	40–100	—	—	[55]
Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Freeze drying	594.85	36–45	20–28	0.033 (RT) 0.051 (800 °C)	—	[53]
Zr(OPr) ₄ La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	CO ₂	100	40	70	—	—	[56]
Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Ambient pressure drying	89	3.7	70	—	—	[47]
Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	EtOH	470.8	22.3	12.74	—	—	[57]

*EtOH is ethanol supercritical drying; CO₂ is CO₂ supercritical drying.

此外, Liu 等^[53]采用溶胶-凝胶法制备了比表面积高达 594.85 m²/g 的锆酸镧气凝胶, 其内部具有明显分布的纳米孔, 平均粒径尺寸为 20~28 nm。该团队还研究了该气凝胶从室温到 800 °C 热导率的变化情况, 发现热导率从 0.033 W/(m·K) 增加到

0.051 W/(m·K)。利用红外热成像仪测试样品在 1000 °C 下的隔热性能, 600 s 后冷面温度仍保持在 193.72 °C, 表明其在 1000 °C 具有较好的隔热性能。Liu 等^[54]将溶胶-凝胶法和模板法结合, 制备了锆酸镧气凝胶, 并研究了其性能随温度的变化规律。制

备的锆酸镧气凝胶结晶度高、表面积大,且具有独特的三维多孔结构,粒径为 25~35 nm;样品经 1000~1200 °C 热处理 2 h 后,热导率由 0.071 W/(m·K)上升到 0.132 W/(m·K),比表面积则从 325.17 m²/g 减小至 62.57 m²/g。不同的锆酸镧多孔材料隔热性能如表 1 所示^[47, 51-57]。其中超临界干燥尤其是乙醇超临界干燥可以较好地获得细小粒径(小于 20 nm)的锆酸镧多孔材料,而常压干燥所得的锆酸镧多孔材料粒径(大于 50 nm)普遍较大。

上述锆酸镧多孔隔热材料的介观结构调控,可实现孔径尺寸在 1~264 μm 范围内的变化和粒径尺寸在 14.5~35 nm 范围内的调整,从而使材料隔热性能得到提升。然而,由于介观结构调控没有很好地解决晶粒长大问题,锆酸镧多孔隔热材料在高温受热时的孔结构坍塌和比表面积减小仍然限制了材料高温应用,如何抑制晶粒高温长大依旧是研究人员必须考虑的问题。

3 基于元素掺杂的锆酸镧多孔隔热材料研究

锆酸镧多孔隔热材料的结构调控效果主要在于降低高温热导率,但难以抑制晶粒高温长大,而引入异质元素则可以很好地提升材料耐温性能。锆酸镧多孔隔热材料的元素掺杂包括单元素和多元素掺杂^[58-60]。

3.1 单元素掺杂的锆酸镧多孔隔热材料

Wang 等^[57]提出将 Si-O 键引入锆酸镧气凝胶,以抑制其内部结构塌陷、高温收缩。首先将硝酸镧、硝酸锆和乙醇于 60 °C 混合制备锆酸镧溶胶,然后加入正硅酸乙酯水解后的硅溶胶,混合均匀,再加入环氧丙烷,于 60 °C 凝胶老化,产物经乙醇置换后进行乙醇超临界干燥,在 600~1200 °C 热处理 2 h 得到硅掺杂锆酸镧气凝胶(LZS)。研究发现,硅掺杂导致锆酸镧气凝胶内部颗粒间的排斥, SiO₂ 中的四价硅不含氧空位,与缺陷容忍高的锆酸镧之间相互作用可以有效抑制晶体生长。含有 10%(摩尔分数)SiO₂ 的锆酸镧气凝胶(LZS10)具有较好的热稳定性(图 8),室温下比表面积为 447.8 m²/g,虽然略低于不含 SiO₂ 的锆酸镧气凝胶(LZS0, 470.8 m²/g),但前者经 1000 °C 热处理 2 h 后,比表面积仍有 88.7 m²/g。此外,硅掺杂使得锆酸镧气凝胶孔隙率(24%)远高于未掺杂样品(3.5%),并且其内部具有丰富的孔隙结构,避免了孔径显著减小和纳米孔塌陷。

3.2 多元素掺杂的锆酸镧多孔隔热材料

为了研究多元素掺杂对锆酸镧气凝胶耐温性能的增强作用, Liu 等^[61]利用溶胶-凝胶法结合固相反应法制备(LaCeSmEuNd)₂Zr₂O₇ 气凝胶(RZO),发现多元素掺杂锆酸镧气凝胶形成“珍珠链”网络结构,该结构可提供更多的固溶反应位点,促进(LaCeSmEuNd)₂Zr₂O₇ 晶相在 950 °C 下生成,从而实现了较低温度下制备多元素掺杂锆酸镧气凝胶。图 9 是(LaCeSmEuNd)₂Zr₂O₇ 气凝胶的微观形貌,可以发现 7 种元素分布均匀,表明溶胶-凝胶法可以实现良好的多元素掺杂。将多元素掺杂锆酸镧气凝胶研磨后压制成直径为 12.5 mm 的圆柱状样品,然后在 800~1400 °C 热处理 2 h,发现(LaCeSmEuNd)₂Zr₂O₇ 气凝胶压制的圆柱状样品的直径收缩率仅为 0.56%,表现出良好的抗高温收缩能力,而 La₂Zr₂O₇ 气凝胶压制的圆柱状样品的直径收缩率达到 13.68%。多元素掺杂导致晶粒生长的能垒增加,使得纳米晶粒具有更好的耐温性能。

为解决陶瓷气凝胶高温热处理造成的晶粒长大和孔结构坍塌问题, Han 等^[62]采用正硅酸乙酯和二甲基二乙氧基硅烷对(La_{0.2}Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Nd_{0.2})₂Zr₂O₇ (5RE₂Zr₂O₇)气凝胶进行改性,其中引入正硅酸乙酯的气凝胶命名为 5RE₂ZSA,引入二甲基二乙氧基硅烷的气凝胶命名为 DDS/5RE₂ZSA。经 1000 °C 热处理 1 h 后,多元素掺杂气凝胶的比表面积由掺杂前的 32.22 m²/g 增大到 201.61 m²/g,多元素掺杂气凝胶的热导率最低为 0.039 W/(m·K)。正硅酸乙酯和二甲基二乙氧基硅烷作为硅源有效减小了晶粒尺寸,并且使锆酸镧气凝胶在热处理后更倾向于形成烧绿石结构而非萤石结构,降低了热处理对气凝胶纳米多孔网络结构的破坏。

Shang 等^[63]提出将(YErYbGdLa)₂Zr₂O₇ 气凝胶与莫来石纤维毡制成复合材料(FARZ),以解决纯气凝胶耐温性能差、高温收缩和结构塌陷的问题。将莫来石纤维毡浸渍在(YErYbGdLa)₂Zr₂O₇ 前驱体溶胶中,采用与气凝胶制备的相同工艺进行凝胶老化、乙醇置换,经 850 °C 热处理 2 h 后获得多元素掺杂的锆酸镧气凝胶复合材料。研究发现,气凝胶复合材料具有低密度(0.1824 g·cm⁻³)和低热导率(0.0263 W/(m·K), 25 °C)的特点,1000 °C 时的热导率仅为 0.126 W/(m·K)。利用丁烷喷枪对复合材料进行隔热性能测试,在 1300 °C 持续加热 600 s 后,冷面最低温度为 124 °C,并且热面保持良好的表面完整性。纤维增强后的气凝胶复合材料具有较低的密

度和热导率, 表现出良好的隔热性能和抗烧蚀性 (图 10)。

Wang 等^[64]利用远场静电纺丝法制备了 $(Y_{1/4}Gd_{1/4}Sm_{1/4}La_{1/4})_2Zr_2O_7$ (ZLSGY) 纳米纤维气凝胶,

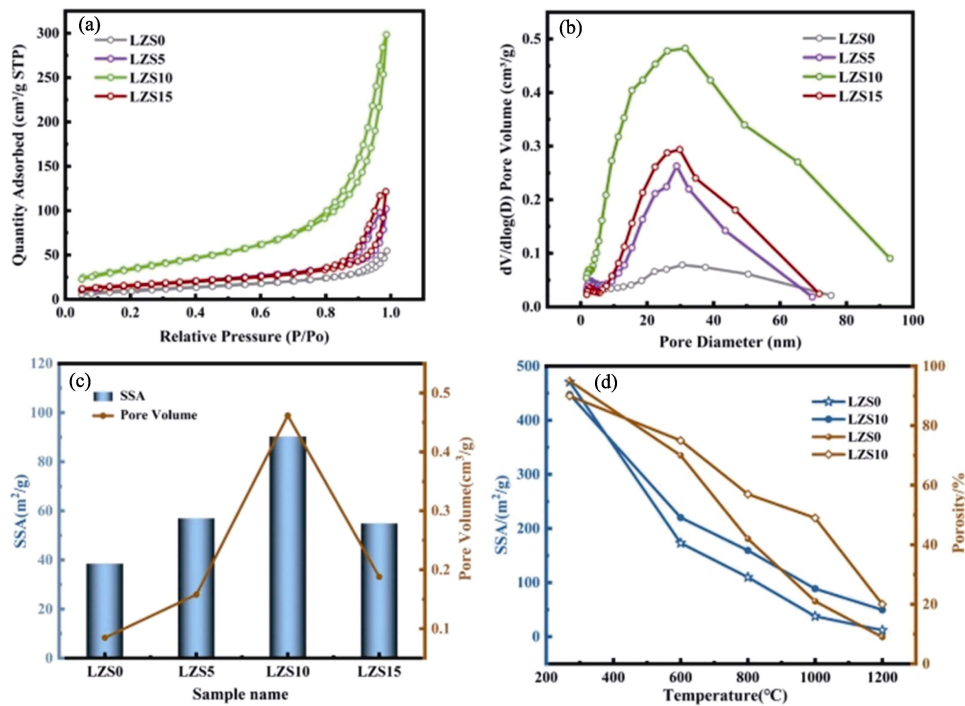


图 8 硅元素掺杂锆酸镧气凝胶的比表面积和孔结构^[57]

Fig. 8 Specific surface area and pore structure of silicon-doped LZS aerogels^[57]

(a) N_2 adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution curves; (c) Specific surface area and pore volume of LZS aerogels at 1000 °C heat treatment; (d) Specific surface area and porosity of LZS0 and LZS10 aerogels at different heat temperatures

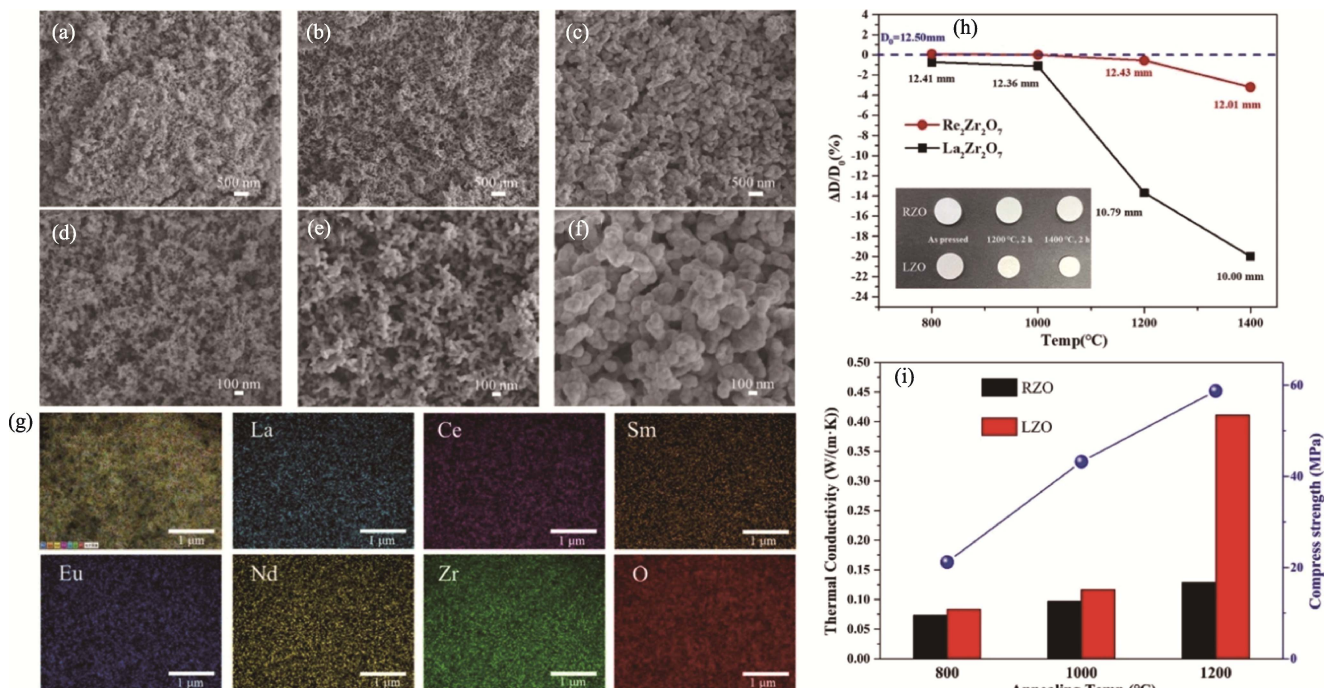
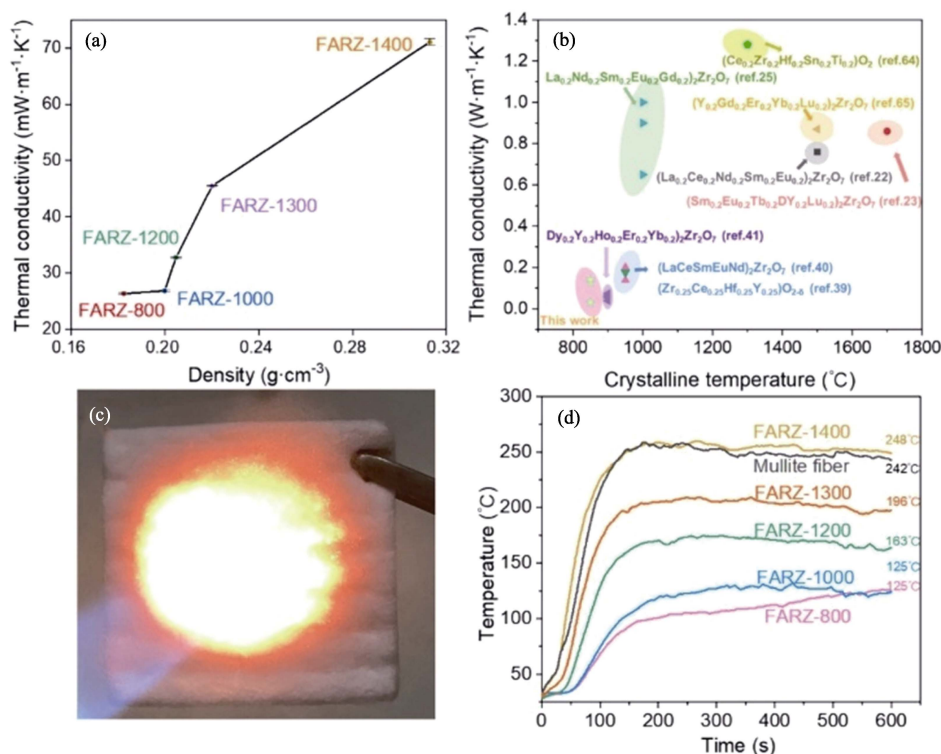


图 9 $(LaCeSmEuNd)_2Zr_2O_7$ 气凝胶的组成、结构和性能^[61]

Fig. 9 Compositions, structures and properties of $(LaCeSmEuNd)_2Zr_2O_7$ aerogels^[61]

(a-f) SEM images of $(LaCeNdSmEu)_2Zr_2O_7$ ceramics calcined at (a, d) 750, (b, e) 950 and (c, f) 1150 °C; (g) EDS-mappings of the sample calcined at 950 °C; (h) Diameter shrinkage of cylindrical samples and photographs of LZO and RZO as pressed and annealed at 1200 and 1400 °C for 2 h; (i) Thermal conductivities of RZO and LZO at 25 °C and compressive strength of RZO

图 10 FARZ 材料的热导率和隔热性能^[63]Fig. 10 Thermal conductivities and insulating properties of FARZ^[63]

(a) Thermal conductivities of FARZ as a function of density; (b) Thermal conductivities at room temperature in air and crystalline temperature for high entropy materials; (c) Optical image and (d) time-dependent temperature evolution on the back side of FARZ mullite fiber exposed to a butane blowtorch flame

对比 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米纤维气凝胶, 多组元掺杂的 $(\text{Y}_{1/4}\text{Gd}_{1/4}\text{Sm}_{1/4}\text{La}_{1/4})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 实现了晶格畸变和迟滞扩散效应, 有效抑制了高温下晶粒长大, 平均晶粒尺寸由 716 nm 减小至 217 nm。而纤维气凝胶在常温及 1000 °C 下的热导率分别为 0.024 和 0.082 W/(m·K), 二者结合表现出良好的低热导率和耐温性能。

锆酸镧多孔隔热材料得益于稳定的烧绿石结构, 可在镧、锆位分别掺杂不同元素。该策略通过引入晶格畸变, 减缓了热力学扩散效应, 降低了材料的热导率, 并有效抑制了晶粒高温长大。

4 结论与展望

锆酸镧多孔隔热材料具有低热导率、高熔点以及高温物相稳定的特点, 在高温隔热领域具有广阔的应用前景和发展空间。本文重点总结了锆酸镧晶体结构特点, 以及降低其热导率、提高其耐温性能的方法和机制。面向未来锆酸镧多孔隔热材料高温应用的实际需求, 后续研究可从以下几个方向开展。

(1)提升锆酸镧多孔隔热材料的耐温性能。现有

锆酸镧多孔材料在 1200 °C 以上时, 仍会发生晶粒长大和烧结现象, 存在开裂、结构塌陷并伴随体积收缩等情况。后续可通过调整锆酸镧多孔材料的微纳米骨架形貌, 引入合适的元素进行掺杂以提升材料的耐温性能。

(2)改善锆酸镧多孔材料的隔热性能。可考虑在锆酸镧多孔材料中引入合适的遮光剂、陶瓷纤维, 以降低其高温红外透过率。后续研究在调控锆酸镧多孔材料密度、颗粒孔径尺寸的基础上, 选取合适的纤维种类和含量, 将其与多孔材料进行复合, 进一步降低材料的高温热导率。

(3)增强锆酸镧多孔隔热材料的力学性能。锆酸镧多孔隔热材料的高孔隙率容易造成力学性能下降, 材料表现出脆性特点。可通过增强多孔骨架, 引入兼具力学性能和高温红外遮光功能的陶瓷纤维, 以提升材料的力学性能。

(4)明晰锆酸镧多孔隔热材料的高温演变规律。高温持续受热时, 锆酸镧多孔材料的组成和结构发生变化, 对高温隔热性能产生较大影响。可通过模拟仿真结合实验结果验证, 获得锆酸镧复合材料高温下的结构和性能演变行为, 为材料在高温工况中的安全应用奠定基础。

参考文献:

- [1] CHANG X, CHENG X, ZHANG H, *et al.* Superelastic carbon aerogels: an emerging material for advanced thermal protection in extreme environments. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33(26)**: 2215168.
- [2] JIN R, ZHOU Z, LIU J, *et al.* Aerogels for thermal protection and their application in aerospace. *Gels*, 2023, **9(8)**: 606.
- [3] JING T, XIN Y, ZHANG L, *et al.* Application of carbon fiber-reinforced ceramic composites in active thermal protection of advanced propulsion systems: a review. *Chemical Record*, 2023, **23(4)**: e202300022.
- [4] ZHANG L, YUAN F, WANG W, *et al.* Progress and challenges in lightweight ceramic matrix composite structures towards integrated thermal protection structure. *Journal of Materials Engineering*, 2022, **50(10)**: 15.
- [5] ZHANG S, LI X, ZUO J, *et al.* Research progress on active thermal protection for hypersonic vehicles. *Progress in Aerospace Sciences*, 2020, **119**: 100646.
- [6] 卢天健, 何德坪, 陈常青, 等. 超轻多孔金属材料的多功能特性及应用. *力学进展*, 2006, **36(4)**: 517.
- [7] 朱小龙, 苏雪筠. 多孔陶瓷材料. *中国陶瓷*, 2000, **36(4)**: 36.
- [8] SAM D K, CAO Y. Porous carbon materials for adsorption: a mini-review. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2024, **32(8)**: 721.
- [9] LU X, ARDUINI-SCHUSTER M C, KUHN J, *et al.* Thermal conductivity of monolithic organic aerogels. *Science*, 1992, **255(5047)**: 971.
- [10] BRAGIN D M, POPOV A I, EREMIN A V. The thermal conductivity properties of porous materials based on TPMS. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, **231**: 125863.
- [11] LIAN X, TIAN L, LI Z, *et al.* Thermal conductivity analysis of natural fiber-derived porous thermal insulation materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, **220**: 124941.
- [12] 曲肖夫, 谢敏, 宋晓炜, 等. Gd 掺杂 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 陶瓷材料抗 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐腐蚀行为. *硅酸盐学报*, 2025, **53(3)**: 620.
- [13] 王衍飞, 江堤, 王思青, 等. 锆酸钬涂层高温结构演变及热导性能. *航空材料学报*, 2019, **39(4)**: 26.
- [14] WU J, WEI X Z, PADTURE N P, *et al.* Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85(12)**: 3031.
- [15] WANG C, WANG Y. Thermophysical properties of $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ prepared by hydrothermal synthesis for nano-sized thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 2015, **41(3)**: 4601.
- [16] 王生学, 李伟, 王松, 等. 凝胶促进剂对分级多孔锆酸钬孔结构的影响. *稀有金属材料与工程*, 2016, **45(S1)**: 462.
- [17] WANG H, XU J, WEI M, *et al.* Low thermal conductivity lanthanum zirconate nanofibrous membranes for thermal insulation. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 2023, **5(4)**: e10181.
- [18] WANG X, CUI X, CHEN Z, *et al.* Study of the relationship between entropy value and properties of lanthanum zirconate ceramics. *Ceramics International*, 2024, **50(5)**: 7383.
- [19] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, SUBBA RAO G V. Oxide pyrochlores — a review. *Progress in Solid State Chemistry*, 1983, **15(2)**: 55.
- [20] FUENTES A F, O'QUINN E C, MONTEMAYOR S M, *et al.* Pyrochlore-type lanthanide titanates and zirconates: synthesis, structural peculiarities, and properties. *Applied Physics Reviews*, 2024, **11(2)**: 021337.
- [21] TEYMOURINIA H. Rare earth zirconate ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) ceramic nanomaterials/ZINATLOO-AJABSHIR S. Advanced rare earth-based ceramic nanomaterials. Elsevier, 2022: 77–103.
- [22] WANG C, WANG Y, CHENG Y, *et al.* Preparation and thermophysical properties of nano-sized $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Sm , and Gd) ceramics with pyrochlore structure. *Journal of Materials Science*, 2012, **47(10)**: 4392.
- [23] 王璟. 锆酸钬热障涂层研究. 长沙: 国防科学技术大学博士学位论文, 2009.
- [24] 徐春辉. 锆酸钬基热障涂层的制备及性能研究. 北京: 中国地质大学博士学位论文, 2018.
- [25] UNO M, KOSUGA A, OKUI M, *et al.* Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Ce , Nd and Sm). *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **420(1)**: 291.
- [26] SIMEONE D, THOROGOOD G J, HUO D, *et al.* Intricate disorder in defect fluorite/pyrochlore: a concord of chemistry and crystallography. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 3727.
- [27] SHUGUROV S M, KURAPOVA O Y, LOPATIN S I, *et al.* Thermodynamic properties of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ system by Knudsen effusion mass spectrometry at high temperature. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2017, **31(23)**: 2021.
- [28] MOAVENI M J, OMIDVAR H, FARVIZI M, *et al.* Effect of Y_2O_3 doping on thermophysical properties and grain growth rate of lanthanum zirconate. *Ceramics International*, 2024, **50(15)**: 26410.
- [29] PATIL A R, VAGGE S T. Oxidation and hot corrosion behaviour of functionally graded yttria stabilized zirconia and lanthanum zirconate thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2023, **474**: 130059.
- [30] WAN C L, PAN W, XU Q, *et al.* Effect of point defects on the thermal transport properties of $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: experiment and theoretical model. *Physical Review B*, 2006, **74(14)**: 144109.
- [31] REN X, WAN C, ZHAO M, *et al.* Mechanical and thermal properties of fine-grained quasi-eutectoid $(\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(11)**: 3145.
- [32] XIANG J, CHEN S, HUANG J, *et al.* Phase structure and thermophysical properties of co-doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics for thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 2012, **38(5)**: 3607.
- [33] 陈彰旭, 郑炳云, 李先学, 等. 模板法制备纳米材料研究进展. *化工进展*, 2010, **29(1)**: 94.
- [34] MARCHESINI S, MCGILVER C M, BAILEY J, *et al.* Template-free synthesis of highly porous boron nitride: insights into pore network design and impact on gas sorption. *ACS Nano*, 2017, **11(10)**: 10003.
- [35] PARASHAR M, SHUKLA V K, SINGH R. Metal oxides nanoparticles via Sol-Gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31(5)**: 3729.
- [36] LIU X, YU C, QU D, *et al.* Preparation of porous $\beta\text{-SiAlON}$ ceramics using corn starch as pore-forming agent. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2022, **58(2)**: 531.
- [37] MIAO J, SONG X, XU J, *et al.* Ultralight, elastic, thermally insulating, and high-temperature resistant $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ nanofibrous aerogels prepared via the direct foaming method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17(8)**: 12402.
- [38] XU X, SHU X, PEI Q, *et al.* Effects of porosity on the tribological and mechanical properties of oil-impregnated polyimide. *Tribology International*, 2022, **170**: 107502.
- [39] OHJI T, FUKUSHIMA M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, 2012, **57(2)**: 115.
- [40] MENG X, XU J, YANG R, *et al.* Lanthanum zirconate porous

- ceramics with controllable secondary pores for high-temperature thermal insulation. *Ceramics International*, 2022, **48(22)**: 33976.
- [41] LI S, WANG C A, YANG F, *et al.* Hollow-grained “Voronoi foam” ceramics with high strength and thermal superinsulation up to 1400 °C. *Materials Today*, 2021, **46**: 35.
- [42] GUAN L, HU H, TENG X L, *et al.* Templating synthesis of porous carbons for energy-related applications: a review. *Carbon*, 2022, **192**: 483.
- [43] LAI M, RILEY D J. Templated electrosynthesis of nanomaterials and porous structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **323(2)**: 203.
- [44] WANG H, DU G, JIA J, *et al.* Hierarchically porous zeolites synthesized with carbon materials as templates. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2021, **15(6)**: 1444.
- [45] LIN L, XU J, MENG X, *et al.* High porosity and low thermal conductivity lanthanum zirconate porous ceramics via replica method. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2024, **12(2)**: 172.
- [46] MENG X, XU J, ZHU J, *et al.* Enhancing the thermal insulating properties of lanthanum zirconate porous ceramics via pore structure tailoring. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(12)**: 6010.
- [47] WANG S, LI W, WANG S, *et al.* Synthesis of well-defined hierarchical porous $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monoliths via non-alkoxide Sol-Gel process accompanied by phase separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **221**: 32.
- [48] GUO X, ZHANG Q, DING X, *et al.* Synthesis and application of several Sol-Gel-derived materials via Sol-Gel process combining with other technologies: a review. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2016, **79(2)**: 328.
- [49] MYASOEDOVA T N, KALUSULINGAM R, MIKHAILOVA T S. Sol-gel materials for electrochemical applications: recent advances. *Coatings*, 2022, **12(11)**: 1625.
- [50] WARREN S C, PERKINS M R, ADAMS A M, *et al.* A silica Sol-Gel design strategy for nanostructured metallic materials. *Nature Materials*, 2012, **11(5)**: 460.
- [51] ZHAO G, HUANG L, YU Y, *et al.* Preparation of mesoporous $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ aerogel via non-alkoxide Sol-Gel process with different solvent systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, **604**: 122140.
- [52] WANG S X, LI W, WANG S, *et al.* Synthesis of mesoporous $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with high surface area by combining epoxide-mediated Sol-Gel process and solvothermal treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **234**: 137.
- [53] LIU D, ZHANG C, XUE Y. Synthesis and characterization of Sol-Gel derived lanthanum zirconate ceramic aerogels toward ultralow thermal conductivity. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, **287**: 116127.
- [54] LIU D B, ZHOU F F, QU L J, *et al.* A novel porous $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic aerogels with ultralow thermal conductivity and photocatalytic property. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105(4)**: 2772.
- [55] WANG S, LI W, WANG S, *et al.* Synthesis of nanostructured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by a non-alkoxide Sol-Gel method: from gel to crystalline powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(1)**: 105.
- [56] TORRES-RODRIGUEZ J, GUTIERREZ-CANO V, MENELAOU M, *et al.* Rare-earth zirconate $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln: La, Nd, Gd, and Dy) powders, xerogels, and aerogels: preparation, structure, and properties. *Inorganic Chemistry*, 2019, **58(21)**: 14467.
- [57] WANG Y, YU Y, TU F, *et al.* Preparation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ composite SiO_2 aerogels and their fiber-reinforced materials for thermal insulation applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2024, **625**: 122772.
- [58] PAKHARUKOVA V P, SHALYGIN A S, GERASIMOV E Y, *et al.* Structure and morphology evolution of silica-modified pseudo-boehmite aerogels during heat treatment. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, **233**: 294.
- [59] ZHAO Z, XIANG H, DAI F Z, *et al.* $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: a novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35(11)**: 2647.
- [60] 周林. $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型高熵氧化物陶瓷的制备及性能研究. 上海: 东华大学博士学位论文, 2022.
- [61] LIU X, SU C, ZHONG Y, *et al.* High entropy $(\text{LaCeSmEuNd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic aerogel with low thermal conductivity and excellent structural heat resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(13)**: 5964.
- [62] HAN Y, WU Y, HUANG S, *et al.* High-temperature thermal stability modification of $(\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Nd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic aerogel for enhanced thermal insulation performance. *Ceramics International*, 2024, **50(12)**: 22010.
- [63] SHANG S, WANG J, YUAN M, *et al.* Characterization and thermal properties of $(\text{YErYbGdLa})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ high entropy ceramic aerogel. *Materials Characterization*, 2024, **217**: 114392.
- [64] WANG D, SONG C, DANG S, *et al.* High-entropy ceramic aerogel with ultrahigh thermomechanical properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17(12)**: 18636.