

# Cu<sup>2+</sup>、Tb<sup>3+</sup>共掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 高近红外反射颜料的制备及其性能研究

张少丹<sup>1</sup>, 包维维<sup>1</sup>, 马海萍<sup>2</sup>

(1. 陕西理工大学 材料科学与工程学院, 汉中 723000; 2. 安徽省地质实验研究所, 合肥 230001)

**摘要:** 环保型高近红外反射颜料可以有效缓解城市“热岛效应”和能源危机, 对推动绿色建筑节能产业发展具有重要的意义。离子掺杂是实现高近红外反射颜料呈色多样性的有效手段, 本研究采用溶胶-凝胶法制备了一系列铜离子和稀土铽离子共掺杂的高近红外反射 Ba<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Tb<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (x=0.15, 0.25, 0.35; y=0, 0.15) 无机颜料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、紫外/可见/近红外分光光度计、CIE 1976 L\* a\* b\* 色度坐标等对所合成的颜料粉体的晶体结构、反射性能、颜色性能等进行表征。结果表明, 在煅烧温度为 1100 °C 时, 所合成的样品均为立方钙钛矿结构; Cu<sup>2+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 共掺杂进入 BaZrO<sub>3</sub> 晶格中, 随着掺杂量的增加, 颜料样品颜色由白色逐渐变为灰色再变为黄色。而且所得颜料在 780~2500 nm 波长范围内具有较高的近红外太阳光反射率, 其平均反射率(R\*)可达到 80% 左右。因此, 这种 Ba<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Tb<sub>y</sub>O<sub>3</sub> “冷”颜料粉体在建筑涂料等方面具有广阔的应用前景。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 共掺杂; 近红外反射; “冷”颜料

中图分类号: TQ622 文献标识码: A

## Near-infrared Reflective Pigments Based on Cu<sup>2+</sup> and Tb<sup>3+</sup> Codoped BaZrO<sub>3</sub>: Preparation and Performance

ZHANG Shao-Dan<sup>1</sup>, BAO Wei-Wei<sup>1</sup>, MA Hai-Ping<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China; 2. Research Institute of Geological Experiment, Hefei 230001, China)

**Abstract:** The urban island effect and energy crisis can be relieved usefully by environmentally benign and high near-infrared reflective pigments, which is of great significance to develop of green energy-saving industry. Ions doping is an effective way to achieve the color diversity of high near infrared reflective pigments. In this work, a series of high near-infrared reflection Ba<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Tb<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (x=0.15, 0.25, 0.35; y=0, 0.15) inorganic pigment co-doped with Cu<sup>2+</sup> and rare earth Tb<sup>3+</sup> was prepared by a Sol-Gel process. Its phase structure, ultraviolet/visible/near-infrared reflectance, and color parameters of the synthesized pigment samples were investigated and characterized by X-ray diffraction (XRD), UV/Vis/NIR spectroscopy, and color CIE-L\* a\* b\* 1976 color scales. The results demonstrate that all synthesized pigments have cubic perovskite structure after calcined at 1100 °C. The co-doping of Cu<sup>2+</sup> and Tb<sup>3+</sup> is successfully introduced into the BaZrO<sub>3</sub> lattice, and the color increasingly changes from white to gray, and to yellow with the increase of Cu<sup>2+</sup> and Tb<sup>3+</sup> concentration. Meanwhile, the obtained pigments possess high near-infrared solar reflectance in the range of 780–2500 nm, the average reflectance is up to 80%. Therefore, these

收稿日期: 2018-09-03; 收到修改稿日期: 2018-12-18

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0161); 陕西理工大学博士启动经费(SLGQD13(2)-15)

Special Scientific Research Planned Projects of Education Department of Shaanxi Province (17JK0161); Doctoral Scientific Research Foundation of Shaanxi University of Technology (SLGQD 13(2)-15)

作者简介: 张少丹(1994-), 女, 硕士研究生. E-mail: 18091609476@163.com

通讯作者: 包维维, 讲师. E-mail: baowei1834@163.com

$Ba_{1-x}Cu_xZr_{1-y}Tb_yO_3$  cool powdered pigment have great application prospect in the building coatings.

**Key words:** Sol-Gel; co-doping; near-infrared reflectance; cool pigment

城市“热岛效应”使得城市中心温度比周边地区高出 5~8 °C<sup>[1]</sup>, 并且随着城镇化的快速发展, 城市中人口爆发使得这一现象更为显著。“热岛效应”不仅降低了人们生活环境的舒适感, 造成烟雾等空气污染, 而且增加了空调等制冷设备的能量消耗<sup>[2-3]</sup>。研究发现, 具有高日光反射率及红外发射的隔热材料<sup>[4]</sup>在建筑物屋顶及墙体的外部着色领域具有很广阔的应用前景<sup>[5-6]</sup>。在传统的基础配方中加入红外反射颜料, 可以有效降低建筑物内部温度, 因此, 该颜料又被称作“冷”颜料<sup>[7]</sup>。研究开发出先进的“冷”颜料, 不但可以减少空调使用量, 节约能源, 而且可以降低环境污染, 缓解城市热岛效应<sup>[8]</sup>, 具有巨大的经济利益价值。

研究显示, 稀土-过渡金属复合氧化物系列颜料不仅环保, 而且具有优异的红外反射性能<sup>[9-10]</sup>。此外, 稀土元素的存在不仅会使材料的颜色更加鲜亮, 而且表现出独特的光学、电学和化学性质等<sup>[11-12]</sup>。基于此, 可以制备出一种新型的无机颜料, 与一些传统颜料(如: 铬黄  $PbCrO_4$ 、镉黄  $CdS$  等)相比, 其毒性较低更为环保, 且具有高的红外反射性能, 并可在可见光谱中保持适当的吸收以展现出亮丽的颜色。Raj 等<sup>[13]</sup>采用高温固相法, 通过掺杂铽离子合成出一种环境友好, 且具有高近红外反射率的黄色颜料  $Sr_2M_{1-x}Tb_xO_4$  ( $M=Sn, Zr$ ), 其近红外反射率高达 95%, 并且表现出优异的黄度值, 作为近红外反射性黄色着色剂在隔热屋顶及表面涂层领域有广阔的应用前景。Vishnu 等<sup>[14]</sup>也曾采用过渡金属元素钼(Mo)对白色颜料  $Sm_2Ce_2O_7$  进行掺杂得到一种黄色颜料, 可以替代含有重金属元素的黄色颜料。Jovani<sup>[15]</sup>等通过过渡金属元素 Fe 及稀土元素 Tb 双掺杂  $Y_2Zr_2O_7$  制备出一种近红外反射率约为 80% 的深红色环保颜料。

钙钛矿型的锆酸钡具有良好的化学稳定性、机械性能, 以及优异的热稳定性、结构稳定性等特点<sup>[16-18]</sup>, 广泛应用于高温陶瓷材料、固体氧化物燃料电池、光催化剂、光电子器件、氢气传感器和荧光发光材料等领域<sup>[19-22]</sup>。但目前将其用作高性能颜料方面的研究较少。钙钛矿型的锆酸钡属于立方晶系, 具有  $ABO_3$  型晶体结构, 并且可通过 A 位和 B 位的部分取代, 合成多组分的钙钛矿型化合物  $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$ 。

本实验采用溶胶-凝胶法<sup>[23-25]</sup>制备铜、铽共掺杂

的锆酸钡高近红外反射颜料, 通过低毒过渡金属元素铜及具有独特光学性质的稀土铽元素对锆酸钡进行 A 位及 B 位取代, 以期合成  $Ba_{1-x}Cu_xZr_{1-y}Tb_yO_3$  型颜料粉体。对不同铜离子及铽离子掺杂量对颜料反射性能的影响进行系统研究, 并对颜料的颜色性能等进行研究。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

采用溶胶-凝胶法合成一系列的  $Ba_{1-x}Cu_xZr_{1-y}Tb_yO_3$  ( $x=0.15, 0.25, 0.35; y=0, 0.15$ ) 颜料粉体。按化学式  $Ba_{1-x}Cu_xZr_{1-y}Tb_yO_3$  ( $x=0.15, 0.25, 0.35; y=0, 0.15$ ) 的化学计量系数比来称量原料硝酸铜( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ )、硝酸锆( $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ )、硝酸钡( $Ba(NO_3)_2$ )及六水氯化铽( $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ )。首先将一定配比的硝酸铜( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ )、硝酸锆( $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ )、硝酸钡( $Ba(NO_3)_2$ )及六水氯化铽( $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ )溶于去离子水中, 用玻璃棒搅拌使其溶解。待溶液澄清后, 加入一定量的柠檬酸作为络合剂(柠檬酸与总的金属阳离子的摩尔比为 2:1), 使之发生络合反应。待柠檬酸完全溶解后, 再加入适量的葡萄糖(1.5 g/50 mL)。之后, 加入一定量的丙烯酰胺(丙烯酰胺与金属离子的摩尔比为 4:1), 在 80 °C 水浴加热下进行磁力搅拌, 使之发生热聚合反应, 约 1 h 后变成凝胶体。将烧杯放入 120 °C 远红外鼓风干燥箱中干燥直至获得干凝胶。然后将干凝胶置于 350 °C 空气气氛中预烧 2 h, 热处理燃烧释放气体, 使物质内部有机结构部分降解和膨胀, 最后, 得到脆的黑色材料, 即粉末前驱体。接着将前驱体用研钵磨成细粉末, 然后置于箱式炉中在不同温度下(800~1200 °C)进行煅烧, 冷却研磨得到最终颜料样品。 $Ba_{1-x}Cu_xZr_{1-y}Tb_yO_3$  ( $x=0.15, 0.25, 0.35; y=0, 0.15$ ) 颜料样品符号和组成说明见表 1。本实验中所使用的试剂均为分析纯。

### 1.2 性能表征

利用 Rigaku (日本理学株式会社)生产的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪分析样品的物相结构, 测试条件为: Cu 靶( $\lambda_{K\alpha}=0.15406$  nm), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 连续扫描, 扫描速率 10 (°)/min, 扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。

采用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Lambda 950

表1  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  颜料样品符号和组成说明  
Table 1 Symbols and compositions of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  pigments samples

Ref.	Composition
BZ	$\text{BaZrO}_3$
BC 015	$\text{Ba}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{ZrO}_3$
BC 025	$\text{Ba}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{ZrO}_3$
BC 035	$\text{Ba}_{0.65}\text{Cu}_{0.35}\text{ZrO}_3$
BC 015 T	$\text{Ba}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{O}_3$
BC 025 T	$\text{Ba}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Zr}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{O}_3$
BC 035 T	$\text{Ba}_{0.65}\text{Cu}_{0.35}\text{Zr}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{O}_3$

紫外/可见/近红外分光光度计测量样品的可见光及近红外反射率, 通过漫反射模式进行测试, 采用 150 mm 聚四氟乙烯积分球附件和粉末样品支架, 参考背景为硫酸钡, 测量的波长范围为 300~2500 nm, 间隔为 5 nm。

样品的颜色参数采用 Perkin-Elmer 公司的 Color CIE 色度分析软件及样品的可见光反射数据计算得到, 计算波长范围为 380~780 nm, 选用 CIE D 65 光源,  $10^\circ$  观察角和 CIE 1976  $L^*a^*b^*$  色度坐标系统进行表征。根据 CIE  $L^*a^*b^*$  颜色系统,  $L^*$  代表亮度, 数值范围 0~100,  $L^*$  值接近 0 对应黑色, 接近 100 则对应白色;  $-a^*$  代表绿色,  $+a^*$  代表红色;  $-b^*$  代表蓝色,  $+b^*$  代表黄色, 从直角坐标系变换到圆柱坐标可以得到色彩饱和度  $C^*$ , 即  $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ 。

在 780~2500 nm 波长范围的近红外太阳反射率 ( $R^*$ ) 可根据测量标准 JG/T 235-2014 进行计算。 $R^*$  的计算公式为:

$$R^* = \frac{\int_{780}^{2500} r(\lambda) i(\lambda) d\lambda}{\int_{780}^{2500} i(\lambda) d\lambda}$$

式中  $r(\lambda)$  ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 是由 UV-Vis-NIR 分光光度计得到的光谱反射率,  $i(\lambda)$  ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ ) 是根据测量标准 JG/T 235-2014 所得的太阳标准辐射强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

通过在不同温度 (800~1200  $^\circ\text{C}$ ) 下煅烧前驱体来确定合成未掺杂  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  的颜料样品  $\text{BaZrO}_3$  的最佳煅烧温度。图 1 为在 800~1200  $^\circ\text{C}$  煅烧得到的  $\text{BaZrO}_3$  颜料的 XRD 图谱, 将该颜料样品谱图中的主要衍射峰与标准钙钛矿型  $\text{BaZrO}_3$  的 PDF 卡片 (JCPDS 06-0399) 进行比对发现, 当煅烧温度为 800  $^\circ\text{C}$  时, 样品已经呈现出钙钛矿型结构, 表明此时样品已经开始晶化; 当煅烧温度为 900  $^\circ\text{C}$  时, 样

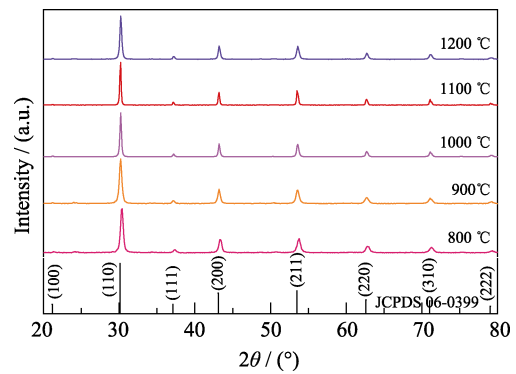


图1 不同煅烧温度下  $\text{BaZrO}_3$  颜料的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{BaZrO}_3$  pigment calcined at different temperature

品的衍射峰半高宽宽化, 强度较弱, 说明颜料样品晶型发育不够完整; 当煅烧温度升至 1000  $^\circ\text{C}$  时, 样品的衍射峰逐渐显现完全, 表明  $\text{BaZrO}_3$  晶化程度越来越好, 但是衍射峰还不够尖锐。在煅烧温度升至 1100  $^\circ\text{C}$  时, 钙钛矿型  $\text{BaZrO}_3$  颜料的特征衍射峰已完全显现, 峰强尖锐, 且半峰宽窄, 表明晶型发育良好; 在衍射角  $2\theta=30.12^\circ$  处出现  $\text{BaZrO}_3$  的特征衍射峰, 与标准钙钛矿型  $\text{BaZrO}_3$  晶体的主峰 (110) 晶面的 X 射线衍射峰完全吻合。当煅烧温度为 1200  $^\circ\text{C}$  时, 样品的衍射峰的峰型与 1100  $^\circ\text{C}$  煅烧样品的大体一致, 没有出现其他的衍射峰。由以上分析可知, 虽然提高煅烧温度有利于  $\text{BaZrO}_3$  颜料晶型的发育, 但是煅烧温度过高, 不仅会增加能耗, 而且易造成晶粒的快速生长, 并导致晶体颗粒出现硬团聚, 影响颜料的应用性能<sup>[26-27]</sup>。所以综合分析,  $\text{BaZrO}_3$  颜料样品的最佳煅烧温度为 1100  $^\circ\text{C}$ 。

图 2 为不同  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量的  $\text{BaZrO}_3$  颜料的 XRD 谱图。图 2(a) 为 BC 015、BC 025 和 BC 035 颜料粉体的 XRD 图谱, 将该颜料样品谱图中的主要衍射峰与标准钙钛矿型  $\text{BaZrO}_3$  的 PDF 卡片 (JCPDS 06-0399) 比对发现, BC 015、BC 025 颜料样品的衍射峰与基体颜料  $\text{BaZrO}_3$  的衍射峰的峰型大体一致, 说明铜离子的掺杂没有改变颜料基体  $\text{BaZrO}_3$  的立方钙钛矿结构; 而从上述图谱中观察得知, BC 035 颜料样品的衍射峰中出现了微小的杂峰, 说明这时铜离子掺杂稍过量。从图 2(b) 中可以看到, BC 015 T、BC 025 T 和 BC 035 T 样品的衍射峰与标准钙钛矿结构  $\text{BaZrO}_3$  的衍射峰峰型基本吻合, 衍射峰也越来越尖锐, (110) 衍射峰的强度都较大, 表明样品的结晶度较高, 其结晶度在铜离子及铽离子共掺杂的过程中逐渐提高。从图中还可以看出, 衍射峰随着铜离子掺杂量的增加逐渐向更高衍射角度偏移, 这是由于铜离子以  $\text{Cu}^{2+}$  形式进入  $\text{BaZrO}_3$  晶

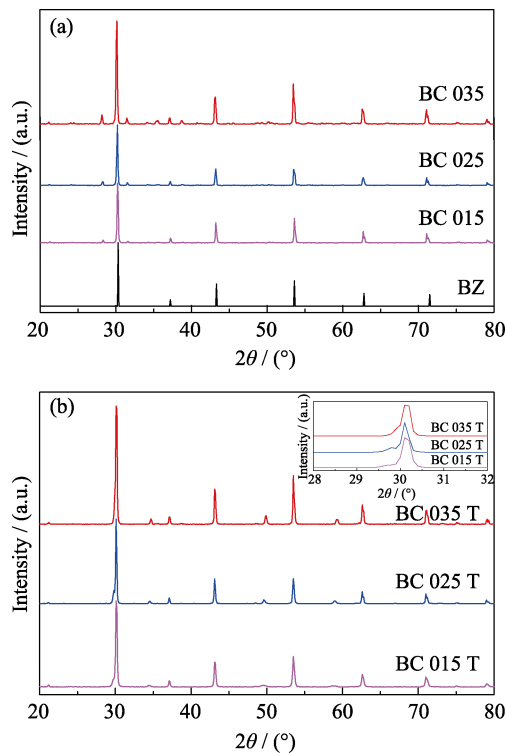


图 2  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  系列颜料样品的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  pigments

格, 半径小的  $\text{Cu}^{2+}$  离子(0.073 nm)部分替代  $\text{Ba}^{2+}$  离子(0.135 nm), 使得晶胞体积有规律地缩小, 导致衍射峰的位置向大角度方向偏移; 这表明铜离子成功取代了  $\text{BaZrO}_3$  中的钡离子。表 2 为  $\text{Ba}_{1-y}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$  系列颜料的晶胞参数, 从表中可以看出, 所有颜料都属于立方晶系, 当半径小的  $\text{Cu}^{2+}$  离子(0.073 nm)部分替代  $\text{Ba}^{2+}$  离子(0.135 nm)后, 晶胞体积有规律地缩小, 表明铜离子成功取代了  $\text{BaZrO}_3$  中的钡离子; 而当铜离子和铽离子共掺杂时, 颜料的晶胞参数与未掺杂颜料相比较略微增大, 这是由于半径小的  $\text{Zr}^{4+}$  离子(0.078 nm)被半径大的  $\text{Tb}^{3+}$  离子(0.098 nm)部分替代, 但由于铽离子掺量固定不变, 随着铜离子掺量增加, 晶胞体积仍然呈有规律地缩小, 从而导致衍射峰向大角度方向偏移, 这同时表明铜离子和铽离子已经完全进入到  $\text{BaZrO}_3$  晶格中, 形成了

比较完整的固溶体。

## 2.2 紫外-可见光谱及颜色性能分析

图 3 为不同  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量的  $\text{BaZrO}_3$  颜料的紫外-可见漫反射光谱图。显然, 纯钨酸钡颜料为单一的白色, 从图 3 中可以看出, 它在整个紫外光及可见光区域表现出极高的反射率, 而  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  离子的掺杂对钨酸钡颜料在可见光区域的反射率影响很大。当掺杂铜离子时, 颜料粉体的反射率随着  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂量的增加, 呈现先减小后增加的趋势。而铜及铽离子同时掺杂时, 颜料样品的反射率随着掺杂量的增加而增加, 而且可看出样品的吸收限在 500 nm 附近, 这是由于  $\text{O}^{2-}$  的 2 p 轨道与  $\text{Cu}^{2+}$  的 3 d 轨道及  $\text{Tb}^{3+}$  的 4 f 轨道间发生电荷转移跃迁引起的, 最终样品的紫外-可见光反射率也表现出差异。由图可观察到颜料粉体的反射率随着铜及铽离子掺杂量的增加也相应地增大。

颜料的颜色及着色力是其具备的基本性能, 可以通过 CIE 1976  $L^*a^*b^*$  色度坐标来展现颜料在颜色上的改变。表 3 详细地列出了颜料的  $L^*a^*b^*$  值及相应的禁带宽度  $E_g$ 。由表 3 可清晰地看出, 所合成的颜料粉体的禁带宽度  $E_g$  由 2.71 eV 减小为 2.53 eV, 均不在近红外辐射范围内(0.5~1.8 eV), 说明它具有高的近红外反射率。由表 3 中的  $L^*a^*b^*$  值可以看出, 当掺杂少量铜离子(BC 015)时, 颜料样品的亮度值  $L^*$  由 95.21 急剧降为 72.94, 说明掺杂铜离子使得样品的亮度降低, 粉末颜色加深。在铜离子及铽离子共掺杂时, 随着铜离子掺杂量的增加, 颜料的红绿度  $a^*$  表现出减小的趋势, 说明其红色组分降低; 同时其黄蓝度  $b^*$  表现出先微量增大后又减小的趋势, 说明颜料粉体的黄色组分相应降低。铜离子取代钡离子使得钨酸钡颜料的颜色由白色渐变为灰色; 而在铜离子及铽离子共掺杂过程中粉末样品的颜色由白色逐渐变为橘黄色, 最终变为浅黄色。从表 3 中可看出, 当铜离子和铽离子共掺杂时, 样品的颜色饱和度  $c^*$  值大幅增加, 说明所制备的颜料粉体的颜色逐渐饱和和鲜亮。

表 2  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  系列颜料的晶胞参数  
Table 2 Cell parameters of the cubic cell of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  pigments

Ref.	(hkl)	(110)	(111)	(211)	(220)	(310)	Average/nm	Volume/nm <sup>3</sup>
BZ	$a=b=c/\text{nm}$	0.41915	0.41889	0.41908	0.41907	0.41917	0.41907	0.07360
BC 015	$a=b=c/\text{nm}$	0.41705	0.41916	0.41909	0.41880	0.41926	0.41867	0.07339
BC 025	$a=b=c/\text{nm}$	0.41814	0.41811	0.41846	0.41870	0.41885	0.41845	0.07327
BC 035	$a=b=c/\text{nm}$	0.41703	0.41819	0.41849	0.41929	0.41885	0.41837	0.07323
BC 015 T	$a=b=c/\text{nm}$	0.42057	0.41943	0.41925	0.41938	0.41937	0.41960	0.07388
BC 025 T	$a=b=c/\text{nm}$	0.41945	0.41930	0.41922	0.41926	0.41937	0.41932	0.07373
BC 035 T	$a=b=c/\text{nm}$	0.41925	0.41922	0.41917	0.41884	0.41908	0.41911	0.07362

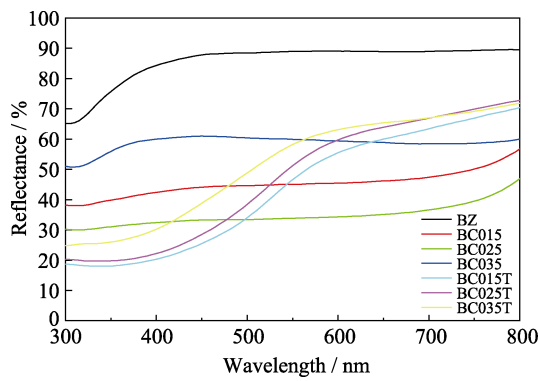


图 3  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  系列颜料的紫外-可见漫反射光谱图  
Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  pigments

表 3 粉体颜料  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  ( $x=0.15, 0.25, 0.35$ ;  $y=0, 0.15$ ) 的色度坐标和禁带宽度

Table 3 Color coordinates of the  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  ( $x=0.15, 0.25, 0.35$ ;  $y=0, 0.15$ ) powdered pigments and band gap values

Pigment composition	Color coordinates				Band gap/eV
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$c^*$	
BZ	95.51	-0.21	0.91	0.93	2.71
BC 015	72.94	0.22	1.18	1.20	2.54
BC 025	64.87	0.56	0.94	1.09	2.53
BC 035	81.78	-0.39	-0.82	0.91	3.25
BC 015 T	73.30	6.28	26.02	26.77	2.59
BC 025 T	76.07	5.08	26.03	26.52	2.64
BC 035 T	80.04	1.33	19.03	19.08	2.70

### 2.3 近红外反射性能分析

粉体颜料样品的近红外反射光谱如图 4(a)所示, 图 4(b)为采用测量标准 JG/T 235-2014 处理得到的颜料的近红外太阳光反射谱图, 它是将光谱反射率与标准太阳辐射强度  $i(\lambda)$ 相乘得到的。所合成的颜料样品表现出优异的近红外反射性能, 其近红外太阳光反射率最高达到了 86.8% (BZ)。同时, 从图 4(a)中可看到所有合成的样品在 1100 nm 处没有明显的吸收带, 说明颜料粉体在此范围内具有较高的反射率, 此波长区域对隔热起着决定作用<sup>[28]</sup>。虽然相比钽酸钡颜料基体, 随着铜离子和铽离子的掺杂, 样品的近红外反射率有所降低, 但也使得颜料样品的颜色更加鲜亮多彩, 满足了人们的视觉审美需求。表 4 列出了粉体颜料样品的近红外太阳光反射率,

表 4 粉体颜料  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  ( $x=0.15, 0.25, 0.35$ ;  $y=0, 0.15$ ) 的近红外太阳光反射率

Table 4 NIR solar reflectance of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  ( $x=0.15, 0.25, 0.35$ ;  $y=0, 0.15$ ) powdered pigments

Pigment composition	BZ	BC 015	BC 025	BC 035	BC 015 T	BC 025 T	BC 035 T
NIR solar reflectance	86.8%	74.8%	68.8%	72.5%	79.8%	80.1%	77.2%

掺杂铽离子使得粉末样品的近红外太阳光反射率由 68.8%(BC 025)升高为 80.1%(BC 025 T), 这可能与钡离子及锆离子周围电子环境的改变有关。 $\text{Cu}^{2+}$ / $\text{Tb}^{3+}$ 掺杂体系的红外吸收原理, 主要是由于在  $\text{O}^{2-}$  离子的 2 p 价带与  $\text{Zr}^{4+}$  离子的 3 d 导带之间引入了  $\text{Cu}^{2+}$  离子及具有 4 f 电子的  $\text{Tb}^{3+}$  离子, 使得样品的吸收限发生改变。与同类型颜料  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$  (颜料的 CIE 值分别为  $L^*$ : 77.50~89.40;  $a^*$ : 0.87~4.00;  $b^*$ : 16.8~29.0)<sup>[29]</sup>相比, 实验制备的颜料的颜色性能 (CIE 值分别为  $L^*$ : 64.87~81.78;  $a^*$ : 0.22~6.28;  $b^*$ : 0.94~26.03)更为优异, 即两种离子的掺杂使得颜料颜色更加丰富, 充分显示了离子掺杂对颜料颜色的可调谐性; 同时, 相比同类型黄色颜料(市场上同类颜料的近红外太阳光反射率最高达到 61.99%)<sup>[30]</sup>, 实验采用溶胶-凝胶法所制备的颜料粉体的近红外太阳光反射率可达到 80.1%, 因此将它们作为隔热颜料具有巨大的发展潜力。

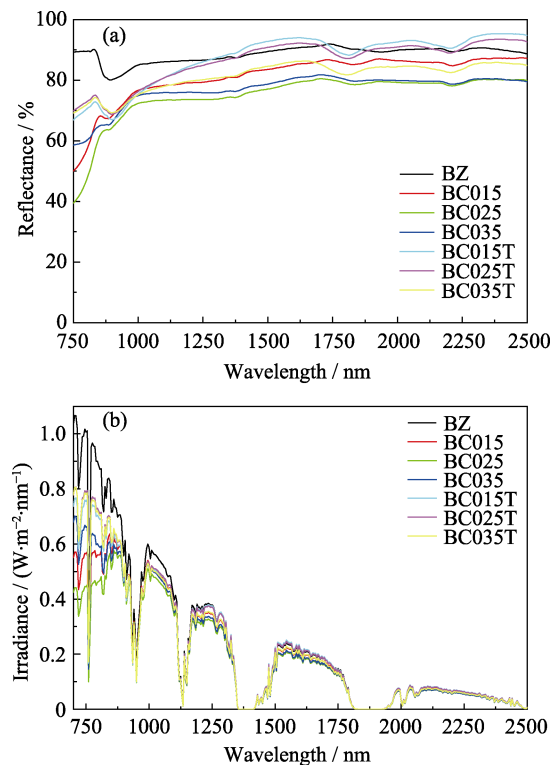


图 4 粉体颜料  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  的近红外反射光谱图(a)和近红外太阳光反射谱图(b)  
Fig. 4 NIR reflectance (a) and NIR solar reflectance (b) of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  powdered pigments

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法成功制备出一系列具有钙钛矿结构的  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Tb}_y\text{O}_3$  ( $x=0.15, 0.25, 0.35$ ;  $y=0, 0.15$ ) 高近红外反射颜料, 并对所合成颜料样品的物相组成、反射性能及颜色性能进行全面研究。研究表明, 通过在锆酸钡基体中引入合适的发色过渡金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ )以及稀土离子( $\text{Tb}^{3+}$ )使得颜料的颜色由白色变为灰色再变为黄色, 同时颜料的禁带宽度由 2.71 eV 减小为 2.53 eV。铜、铽离子共掺杂锆酸钡颜料不仅在可见光区域呈现出各种色调, 而且还具有较高的近红外太阳光反射率( $R^*$ ), 最高可达到 80.1%; 粉体颜料平均的近红外太阳光反射率在 80% 左右。因此, 本实验所制备的这些颜料粉体具有结构稳定, 颜色可调谐及近红外反射率高等特点, 作为一种新型的“冷”颜料在建筑、汽车、化工等领域具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] LIU LI-LI, HAN AI-JUN, YE MING-QUAN, *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{Al}^{3+}$  doped  $\text{LaFeO}_3$  compounds: a novel inorganic pigments with high near-infrared reflectance. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, **132**: 377–384.
- [2] SAMEERA S, RAO P P, DIVYA S, *et al.* High IR reflecting  $\text{BiVO}_4\text{-CaMoO}_4$  based yellow pigments for cool roof applications. *Energy & Buildings*, 2017, **154**: 491–498.
- [3] THONGKANLUANG T, KITTIAUCHAWAL T, LIMSUWAN P. Preparation and characterization of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  green pigment. *Ceramics International*, 2011, **37**(2): 543–548.
- [4] SANTAMOURIS M, SYNNEFA A, KARLESSLI T. Using advanced cool materials in the urban built environment to mitigate heat islands and improve thermal comfort conditions. *Solar Energy*, 2011, **85**(12): 3085–3102.
- [5] LEVINSON R, AKBARI H, REILLY J C. Cooler tile-roofed buildings with near-infrared-reflective non-white coatings. *Building & Environment*, 2007, **42**(7): 2591–2605.
- [6] SYNNEFA A, SANTAMOURIS M, LIVADA I. A study of the thermal performance of reflective coatings for the urban environment. *Solar Energy*, 2006, **80**(8): 968–981.
- [7] SYNNEFA A, SANTAMOURIS M, APOSTOLAKIS K. On the development, optical properties and thermal performance of cool colored coatings for the urban environment. *Solar Energy*, 2007, **81**(4): 488–497.
- [8] LEVINSON R, AKBARI H, BERDAHL P, *et al.* A novel technique for the production of cool colored concrete tile and asphalt shingle roofing products. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**(6): 946–954.
- [9] SONG ZHONG-NAN, ZHANG WEI-DONG, SHI YUN-XING, *et al.* Optical properties across the solar spectrum and indoor thermal performance of cool white coatings for building energy efficiency. *Energy & Buildings*, 2013, **63**(7): 49–58.
- [10] VISHNU V S, GEORGE G, DIVYA V, *et al.* Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ , yellow pigments: applications in coloring of plastics. *Dyes & Pigments*, 2009, **82**(1): 53–57.
- [11] BIEZA M, GUZIK M, TOMASZEWICZ E, *et al.* Cubic  $\text{Yb}^{3+}$ -activated  $\text{Y}_6\text{MoO}_{12}$  micro-powder – optical material operating in NIR region. *Optical Materials*, 2016, **63**: 1–10.
- [12] JIANG JUN, YAO BO-LONG, GAO XU-RUI, *et al.* Preparation and optical properties of copper ion doped  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  high near infrared reflective pigment. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(6): 641–646.
- [13] RAJ A K V, RAO P P, DIVYA S, *et al.* Terbium doped  $\text{Sr}_2\text{MO}_4$  [M=Sn and Zr] yellow pigments with high infrared reflectance for energy saving applications. *Powder Technology*, 2017, **311**: 52–58.
- [14] VISHNU V S, GEORGE G, REDDY M L P. Effect of molybdenum and praseodymium dopants on the optical properties of  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ : tuning of band gaps to realize various color hues. *Dyes & Pigments*, 2010, **85**(3): 117–123.
- [15] JOVANI M, SANZ A, BELTRAN-MIR H, *et al.* New red-shade environmental-friendly multifunctional pigment based on Tb and Fe doped  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  for ceramic applications and cool roof coatings. *Dyes & Pigments*, 2016, **133**: 33–40.
- [16] MIKHAILOV M M, NESHCHIMENKO V V, UTEBEKOV T A, *et al.* Features high-temperature synthesis of barium zirconium titanate powder by using zirconium dioxide nanopowders. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, **652**: 364–370.
- [17] GUAN LI, JIN LI-TAO, GUO SHU-QING, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{BaZrO}_3$  phosphor for UV white light emitting diode. *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**(1): 292–294.
- [18] MOREIRA M L, ANDRÉS J, VARELA J A, *et al.* Synthesis of fine micro-sized  $\text{BaZrO}_3$  powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. *Crystal Growth & Design*, 2009, **2**(2): 833–839.
- [19] PARIDA S, BIEN A, SINHA E, *et al.* Dielectric-resonant antenna studies of dysprosium doped barium zirconate ceramic. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, **22**(9): 2634–2640.
- [20] YANG YU-JIA, WANG JING, HE HUI-FEN. Synthesis and luminescence properties of  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{BaZrO}_3$  powders. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(1): 27–33.
- [21] WU YING, MA WEI-MIN, MA LEI, *et al.* Preparation and luminescence properties of  $\text{BaZrO}_3$ : (Ce, Pr) nanoparticles. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, **44**(4): 1063–1068.
- [22] GUO LI-MIN, ZHONG CAI-FU, WANG XIAO-HUI, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{BaZrO}_3$  nanotube arrays. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, **530**(10): 22–25.
- [23] LIU LI-LI, HAN AI-JUN, YE MING-QUAN, *et al.* The evaluation of thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective nano-brown inorganic pigments: magnesium doped  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  compounds. *Solar Energy*, 2015, **113**: 48–56.
- [24] BAO WEI-WEI, MA FEI, ZHANG YING-TANG, *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$  inorganic pigments with high near-infrared reflectance. *Powder Technology*, 2016, **292**: 7–13.
- [25] YANG RUI, HAN AI-JUN, YE MING-QUAN, *et al.* Synthesis, characterization and thermal performance of Fe/N co-doped  $\text{MgTiO}_3$  as a novel high near-infrared reflective pigment. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, **160**: 307–318.
- [26] JING JIE, ZHANG YAN-SHUANG, SUN JIA-XIANG, *et al.* A comparative study on different RE-doped (RE=Pr, Nd, Sm)  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$  blue pigments with high near-infrared reflectance. *Dyes and Pigments*, 2018, **150**: 9–15.
- [27] ZHANG XIAO-YU, ZHANG YU-JUN, GONG HONG-YU, *et al.* Preparation of high near-infrared reflective nano pigments. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, **42**(3): 482–486.
- [28] HEDAYATI H R, ALVANI A A S, SAMEIE H, *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$  as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment. *Dyes & Pigments*, 2015, **113**: 588–595.
- [29] HAN AI-JUN, YE MING-QUAN, LIU LI-LI, *et al.* Estimating thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective inorganic pigments: iron doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , compounds. *Energy & Buildings*, 2014, **84**: 698–703.
- [30] SHI YONG, ZHONG MING-FENG, ZHANG ZHI-JIE, *et al.* Crystal structure and near-infrared reflective properties of  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{AlPO}_4$  pigments. *Ceramics International*, 2017, **43**: 5979–5983.