

## 铜离子掺杂 $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ 高近红外反射颜料的制备和光学性能研究

姜 峻, 姚伯龙, 高旭瑞, 王利魁, 李洪萍, 邓丽朵

(江南大学 化学与材料工程学院, 无锡 214122)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法制备一系列环境友好型绿色近红外反射纳米颜料, 结构通式为  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  和  $1.0$ ), 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、UV-vis-NIR 分光光度仪和高精度分光测色仪对制备颜料的结构、形貌和光学性能进行了表征。研究表明, 铜离子掺杂进入  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  晶格中,  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  晶粒尺寸由  $62.1\text{ nm}$  降低至  $54.7\text{ nm}$ 。 $\text{Cu}^{2+}$  取代  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  中的部分  $\text{Ba}^{2+}$ , 粉末颜色由白色变为绿色( $a^*=-21.61$ ), 禁带宽度由  $2.30\text{ eV}$  减少到  $2.04\text{ eV}$ ; 粉末呈现不规则球形结构, 粒径分布在  $150\sim 300\text{ nm}$  范围内。掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  使粉末的近红外反射率降低, 但  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂量为  $x=0.50$  时仍然表现出较高的近红外反射率( $68.80\%$ )和太阳光反射率( $45.95\%$ )。因此,  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  系列高近红外反射绿色粉末作为“冷”颜料在建筑涂料方面具有巨大的应用潜能。

**关 键 词:** 溶胶-凝胶; 绿色颜料; 近红外反射率; 禁带宽度

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Synthesis and Optical Properties of Copper Doped $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ Pigments with High Near-infrared Reflectance

JIANG Jun, YAO Bo-Long, GAO Xv-Rui, WANG Li-Kui, LI Hong-Ping, DENG Li-Duo

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** A series of environmentally benign near-infrared reflective green nano-pigments were synthesized *via* Sol-Gel method with a general formula of  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1.0$ ). The crystal structure, morphology and optical properties of the synthesized pigments were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra, and high accuracy spectrophotometer. Analysis results demonstrated that Cu ion was successfully introduced into the  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  lattice of which grain size decreased from  $62.1\text{ nm}$  to  $54.7\text{ nm}$ . The systematic substitution of  $\text{Cu}^{2+}$  for  $\text{Ba}^{2+}$  in  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  changed color from white to green ( $a^*=-21.61$ ) and decreased band gap from  $2.30\text{ eV}$  to  $2.04\text{ eV}$ . These pigment samples revealed the uniform spherical-like morphology with an average size of  $150\sim 300\text{ nm}$ . When  $\text{Cu}^{2+}$  was introduced, the infrared reflectance of pigment sample was decreased. However, the pigment still displayed high near infrared reflectance ( $68.80\%$ ) and solar reflectance ( $45.95\%$ ), while the doping of  $\text{Cu}^{2+}$  up to  $x=0.50$ . Therefore, such green high near-infrared reflectance from these  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  powders have great potential in serving as cool pigments for building coatings.

**Key words:** Sol-Gel; green pigment; near-infrared reflectance; band gap

收稿日期: 2015-11-17; 收到修改稿日期: 2015-12-30

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20130144) Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20130144)

作者简介: 姜 峻(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: jiangjun428@126.com

通讯作者: 姚伯龙, 教授. E-mail: yyblroland@aliyun.com

具有高近红外反射性的无机颜料不仅能够有效减少热量累积,还可以满足人们对色彩的追求,从而受到学者们的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。传统无机近红外颜料中含有重金属元素,如铬、铅、钴、镉、铋、硒等,当重金属含量超过一定水平后将会对环境 and 人类健康造成严重威胁,许多国家对其使用加以严格限制<sup>[5-6]</sup>。因此,具有高近红外反射性、彩色且无毒无机颜料成为未来反射颜料的发展趋势。

具有生色作用的过渡金属元素掺杂稀土金属氧化物制备的无机颜料,不仅近红外反射率较高,还可以颜色鲜艳<sup>[7-8]</sup>。Sreeram等<sup>[9]</sup>通过Fe掺杂Ce-Pr制备的橙红色Ce-Pr-Fe系列颜料,在1000~2200 nm范围反射率在70%~80%。Raj等<sup>[10]</sup>也通过过渡金属元素Tb掺杂Y<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>制备出一种近红外反射率为80%的黄色颜料。固相煅烧法制备Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>样品虽然早有报道<sup>[11]</sup>,但是研究主要集中在超导性方面<sup>[12-13]</sup>,其近红外反射性能的研究却鲜有报道。在高近红外反射无机颜料的制备方法中,固相煅烧法<sup>[14-15]</sup>制备颜料粉末所需煅烧温度高、能耗高,粉末粒径大、形貌不易控制,严重影响其反射性。而溶胶-凝胶法的煅烧温度低,制备的粉末颜料粒径小,且比表面积大且均一性高<sup>[16-18]</sup>,受到越来越多研究者的青睐。

本工作采用溶胶-凝胶法制备Y<sub>2</sub>Ba<sub>(2-x)</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5</sub>系列纳米颜料,系统研究不同铜离子掺杂量对Y<sub>2</sub>Ba<sub>(2-x)</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5</sub>颜料的近红外反射性能的影响,以期得到具有高近红外反射率且无毒的纳米绿色颜料,从而满足建筑、陶瓷和塑料等方面的应用。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

六水合硝酸钇:分析纯,上海埃彼化学有限公司生产;硝酸钡、三水合硝酸铜、硝酸铵、柠檬酸、葡萄糖:分析纯,国药集团化学试剂公司生产;丙烯酰胺:化学纯,国药集团化学试剂公司生产;去离子水:江南大学饮用水公司生产。

### 1.2 样品制备

首先按结构通式Y<sub>2</sub>Ba<sub>(2-x)</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5</sub>(x=0、0.25、0.50、0.75和1.0)称取化学计量的Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O,放入去离子水中,并充分溶解后,再依次向溶液中加入与金属阳离子摩尔比为2:1的络合剂柠檬酸、质量为2 g/100mL的葡萄糖及与金属阳离子摩尔比为4:1丙烯酰胺单体。为了使添加物充分溶解,整个溶解过程在磁力搅拌器上进行。待溶液完全澄清后,用氨水调节pH至4~5,继续搅

拌30 min,使得柠檬酸与金属离子充分络合,然后将其移入80℃的水浴中,在溶液蒸发水的过程中发生热聚合反应,形成湿凝胶。再将湿凝胶置于100℃真空烘箱中干燥24 h得到干凝胶,然后将其研磨后置于马弗炉中900℃煅烧,8 h后自然冷却,研磨即可得到所需颜料样品。

### 1.3 测试与表征

采用德国布鲁克AXS有限公司D8型X射线衍射仪分析粉体的结构,扫描范围10°~70°,扫描速度4°/min,步长0.02°/s。采用英国雷尼绍贸易公司Invia-Rrflex型激显微共聚焦拉曼光谱仪进行Raman光谱测试,激发波长为785 nm,激光强度为0.1%。采用日本日立公司S-4800扫描电子显微镜(SEM)测定无机颜料样品形貌。采用日本岛津(Shimadzu)公司研制的UV-3600型紫外-可见-近红外分光光度计测定粉末样品近红外反射率,参比白板为BaSO<sub>4</sub>。根据美国材料与化学测试协会(ASTM)制定的G173-03标准计算太阳反射率( $R^*$ ),计算公式为:

$$R^* = \frac{\int_{700}^{2500} r(\lambda) i(\lambda) d(\lambda)}{\int_{700}^{2500} i(\lambda) d(\lambda)}, \text{ 式中 } r(\lambda) \text{ 和 } i(\lambda) \text{ 分别表示样品}$$

在波长 $\lambda$ 处的反射率及标准辐射强度( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ )。采用美国Hunterlab公司UltraScan Pro1166型高精度分光测色仪测定颜料样品的Lab值,根据国际照明委员会(CIE)的CIE1976- $L^*a^*b^*$ 色度系统规定, $L^*$ 值表示样品的亮度,取值范围从0(黑色)到100(白色),其中 $a^*$ 表示颜料的红绿色性质,负值 $a^*$ 表示绿色,正值表示红色; $b^*$ 值表示颜料的蓝黄性质,负值 $b^*$ 表示蓝色,正值表示黄色,除了Lab值,通常情况下还会用参数 $C^*$ 来表示颜料的色彩饱和度, $C^*$ 的计算公式为: $C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉末的XRD分析

图1是Cu<sup>2+</sup>掺杂Y<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>O<sub>5</sub>样品粉末的XRD图谱,Jade软件分析显示,引入Cu<sup>2+</sup>离子改变了Y<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>O<sub>5</sub>样品晶体结构,掺杂前样品为六方晶系,掺杂后的样品变为正交晶系,空间群为Pnma(62)(JCPDF 78-1966)。产生该现象可能是由于引入Cu<sup>2+</sup>离子使离子半径不匹配,导致晶格发生畸变,从而使晶体结构发生变化。但是不同Cu<sup>2+</sup>掺杂量对Y<sub>2</sub>Ba<sub>(2-x)</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5</sub>晶体造成的改变并不明显,样品仍然是正交晶系,晶格产生微小畸变,晶胞参数产生微小变化。从图1(a)可以看出,衍射峰向高角度微微

偏移, 这主要是因为  $\text{Cu}^{2+}$  离子半径(0.073 nm)小于  $\text{Ba}^{2+}$  的离子半径(0.135 nm),  $\text{Cu}^{2+}$  离子取代  $\text{Ba}^{2+}$  离子后使得原有晶格缩小, 同时  $\text{Cu}^{2+}$  离子取代较小  $\text{Ba}^{2+}$  也使得样品晶粒尺寸由 59.8 nm( $x=0.50$ )减少到 54.7 nm ( $x=1.0$ ) (表 1 所示)。

2.2 粉末的拉曼光谱分析

拉曼光谱可以进一步表征所制备颜料样品的结构。图 2 为绿色颜料  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$ ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$ ) 的拉曼光谱图, 222、263、313、379 和 466  $\text{cm}^{-1}$  等峰对应 C-型特征结构, 与文献<sup>[19-20]</sup>报道 C-型稀土结构一致。379  $\text{cm}^{-1}$  峰为 Y-O 键的特征吸收峰, 从图中可以看出随着  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂量的增加, 379  $\text{cm}^{-1}$  峰

向高频方向产生轻微位移(由 379  $\text{cm}^{-1}$  移向 388  $\text{cm}^{-1}$ ), 表明 Y-O 键的化学环境发生改变。545  $\text{cm}^{-1}$  峰强度逐渐降低, 当  $x=1.0$  时几乎消失, 可能是由于 Cu 具有较强的激发辐射吸收, 从而导致峰的强度减小。602  $\text{cm}^{-1}$  峰对应 Cu-O 键的特征吸收峰,  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂量增加会增大 Cu-O 键的吸收强度。根据 Debye-Scherrer 公式计算样品晶粒大小发现, 随着  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂量的增加,  $\text{Y}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_5$  粉末样品的晶粒尺寸逐渐减小(从 62.1 nm 降低到 60.0 nm), 这种现象主要有由于  $\text{Cu}^{2+}$  离子半径(0.073 nm)小于  $\text{Ba}^{2+}$  的离子半径(0.135 nm)造成的,  $\text{Cu}^{2+}$  离子取代  $\text{Ba}^{2+}$  离子后使得原有晶格缩小所致, 该分析与 XRD 分析结果规律一致。

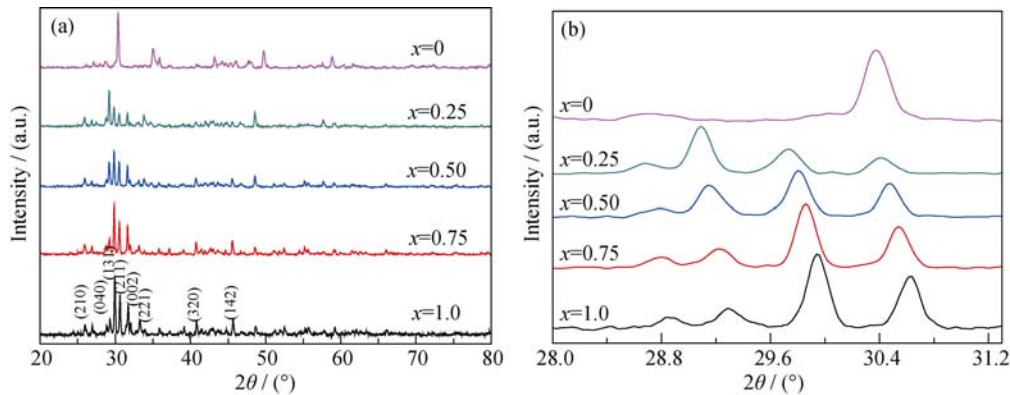


图 1  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$ ( $x=0\sim1.0$ )粉末的 XRD 图谱(a)及其  $2\theta$  在  $28.0^\circ\sim31.3^\circ$  范围内的放大图谱(b)  
Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$ ( $x=0\sim1.0$ ) (a) and the expanded XRD patterns in the  $2\theta$  range of  $28.0^\circ\sim31.3^\circ$  (b)

表 1  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$ ( $x=0\sim1.0$ )粉末的晶胞参数和晶粒尺寸  
Table 1 Lattice parameters and crystallite size of the  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$ ( $x=0\sim1.0$ ) powder

Pigment composition $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$	Lattice parameter/nm			Crystallite size /nm
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>x</i> =0	0.4377	0.4377	1.1852	62.1
<i>x</i> =0.25	1.2210	0.5602	0.7121	61.0
<i>x</i> =0.50	1.2201	0.5629	0.7124	59.8
<i>x</i> =0.75	1.2183	0.5642	0.7129	56.5
<i>x</i> =1.0	1.2176	0.5655	0.7130	54.7

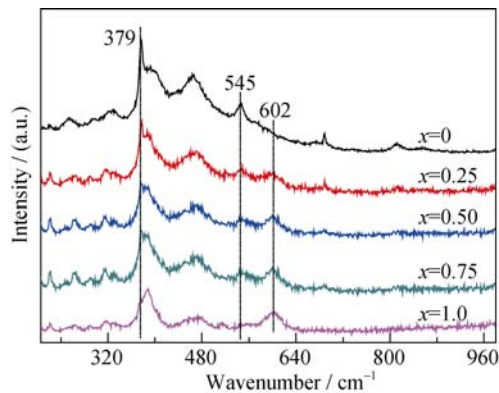


图 2 绿色颜料  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$ ( $x=0\sim1.0$ ) 的拉曼光谱  
Fig. 2 Raman spectra of  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$ ( $x=0\sim1.0$ ) green pigments

2.3 粉末的形貌分析

图 3 是 900℃ 煅烧 8 h 得到的  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5$  和  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  的 FESEM 照片, 由图中可以看出, 粉末样品都出现了轻微的团聚现象, 呈现出不规则的球形结构, 粒径在 150~300 nm 之间。比较图 3(A, B 和 C)可知, 颜料样品粒径和形貌的变化并不显著, 表明  $\text{Cu}^{2+}$  的引入与否对该系列样品的形貌影响较小。

2.4 粉末的 Lab 值分析

颜色和着色性是颜料的基本性能, 粉末颜料的颜色性能可以通过 CIE1976- $L^*a^*b^*$  色度系统以数

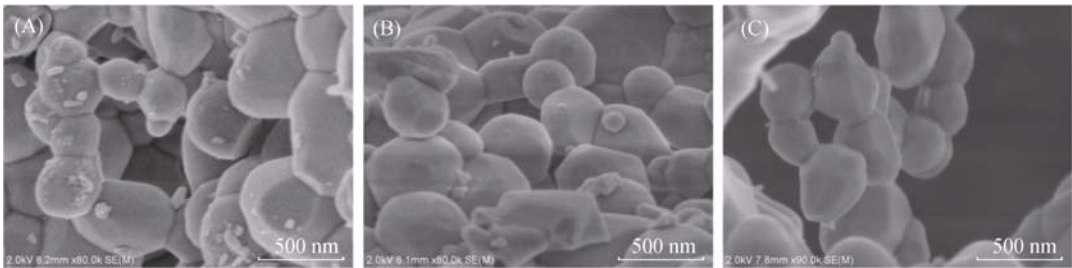


图 3  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ (A)、 $\text{Y}_2\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5$ (B)和  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ (C)的 FESEM 照片  
Fig. 3 FESEM images of  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  (A),  $\text{Y}_2\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5$  (B) and  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (C)

值的形式表现出来,如表 2 所示。通过表中的  $L^*$  值可以看出,  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  样品中引入少量  $\text{Cu}^{2+}$  离子 ( $x=0.25$ ), 样品的  $L^*$  值由 90.83 急剧降低至 58.13, 说明  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  粉末样品的亮度降低, 粉末颜色变深; 随着  $\text{Cu}^{2+}$  离子掺杂量逐渐增加, 绿色组分增强( $a^*$  由 -13.83 减小到 -21.61)和黄色组分减少( $b^*$  由 12.68 减小 4.50), 说明  $\text{Cu}^{2+}$  离子在掺杂过程中粉末样品逐渐由白色变为浅绿色最终变为深绿色。 $C^*$  值代表样品颜色的饱和度, 随着  $\text{Cu}^{2+}$  离子掺杂量增加, 样品颜色的饱和度逐渐增大, 说明制备的粉末颜料的颜色逐渐饱和, 艳丽。以上分析结果与图 4 呈现出的结果一致。

2.5 紫外-可见光谱和禁带宽度分析

图 5 是不同  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂量的  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  颜料粉末的紫外-可见漫反射光谱图, 从图中可以看出,  $\text{Cu}^{2+}$  离子的掺杂对  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  样品在可见光区域的反射率影响很大。掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  离子的样品在 300~450 nm 和 675 nm 处产生很强的太阳辐射吸收, 样品的颜色也从白色变为绿色(图 4), 这主要是由于  $\text{Cu}^{2+}$  内部电子发生 3d-3d 电子轨道跃迁引起的。根据能隙理论可知, 氧化物中存在着充满电子的价带和空电子的导带, 禁带宽度( $E_g$ )即为价带与导带之间的能级差。若某一氧化物的禁带宽度在入射光能量范围内, 那么颜料中价带电子在吸收光电子能量后就会跃迁至高能级的导带上, 价带中电子跃迁的数量越多, 气吸收的辐射也就越多, 在宏观上表现出该氧化物对入射光的高吸收率, 即低反射率。从表 2 中可以

看出,  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂后样品的禁带宽度不在近红外辐射范围内(0.5~1.8 eV), 因此它对近红外光有低的吸收率, 即高的反射率。另外, 掺杂样品的禁带宽度逐渐降低是由于  $2p(\text{O}^{2-})$ - $3d(\text{Cu}^{2+})$  之间发生电荷转移使样品的吸收限逐渐向长波方向移动, 吸收限的增加从而导致禁带宽度的降低。

2.6 粉末的漫反射性研究

图 6 是粉末颜料  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0\sim1.0$ ) 近红外反射光谱图, 从图中可以看出  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  白色颜料表现出较高的近红外反射率(其值为 85.87%), 可以反射绝大部分的近红外辐射能量, 表明它可以用作白色颜料广泛应用于反射隔热涂料领域。另一方面, 随着  $\text{Cu}^{2+}$  逐步取代部分  $\text{Ba}^{2+}$ , 样品的近红外反射率先出现显著的降低(从 85.87% 变为 70.53%), 随后发生轻微降低, 之后降低又变得明显( $x=1.0$  时, 反射率为 56.38%), 这主要是由于过渡金属  $\text{Cu}^{2+}$  的 3d 轨

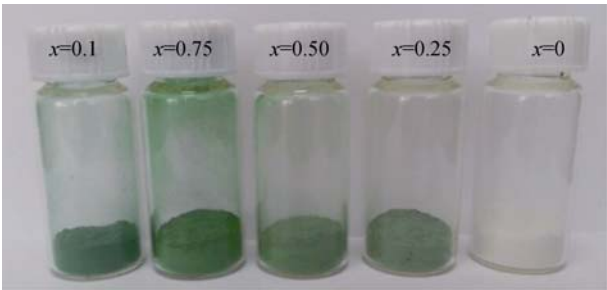


图 4 粉末颜料  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0\sim1.0$ ) 的数码照片  
Fig. 4 Photographs of  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0\sim1.0$ ) powder pigments

表 2 粉末颜料  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0\sim1.0$ ) 色度坐标和禁带宽度  
Table 2 Color coordinates and band gap of the  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0\sim1.0$ ) powder pigments

Pigment $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$	Color coordinates				Band gap /eV
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	
$x=0$	90.83	-1.76	12.68	12.76	2.30
$x=0.25$	58.13	-13.83	11.37	17.90	2.16
$x=0.50$	56.40	-17.09	10.29	19.95	2.08
$x=0.75$	54.03	-18.67	11.53	21.94	2.04
$x=1.0$	51.86	-21.61	4.50	22.07	2.04



表 3 粉末颜料  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5(x=0\sim1.0)$  近红外反射率和太阳光反射率  
Table 3 Values of NIR reflectance and solar reflectance of  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5(x=0\sim1.0)$  powder pigments

Pigment $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.50$	$x=0.75$	$x=1.0$
NIR reflectance/%	85.87	70.53	68.80	67.32	56.38
Solar reflectance, $R^*/\%$	63.78	47.49	45.95	42.07	38.83

道和  $\text{O}^{2-}$  的 2p 轨道之间发生电子跃迁, 随着  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂量的增加, 发生电子跃迁的数目越多, 吸收近红外辐射能力越强, 在反射图谱上表现为反射率降低。虽然掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  使样品的反射率有所降低, 但同时掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  也使颜料样品颜色由单一的白色变为浅绿色甚至是深绿色, 从而丰富了大众对色彩的需求。图 7 是该系列粉末颜料的近红外太阳光反射图谱, 随着  $\text{Cu}^{2+}$  的掺杂量由  $x=0.25$  增加至  $x=1.0$ , 粉末颜料的近红外太阳光反射率( $R^*$ )从 47.49%减少到 38.83%。其中, Cu 掺杂量为 0.50 时,  $R^*$  值为 45.95%, 高于固相煅烧法所制备的同为绿色颜料的反射率 (35%)<sup>[21]</sup>, 且本实验制备的粉末颜料不含重金属、无毒, 使其作为“冷”颜料具有潜在的利用价值。

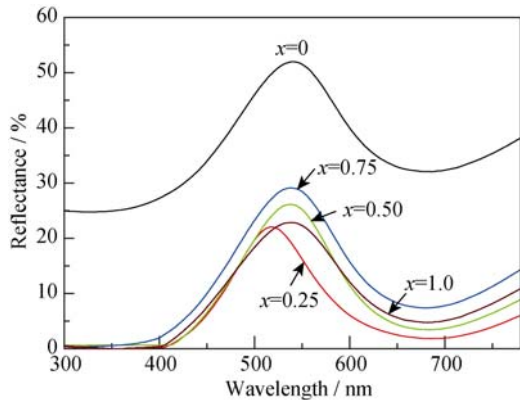


图 5 粉末颜料  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0\sim1.0$ ) 的紫外-可见漫反射光谱图  
Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0\sim1.0$ ) powder pigments

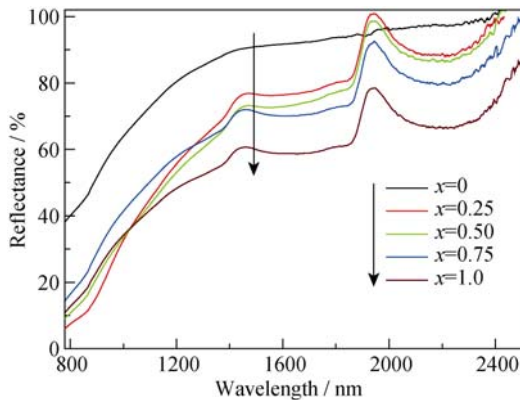


图 6 粉末颜料  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5(x=0\sim1.0)$  近红外反射光谱图  
Fig. 6 NIR reflectance spectra of  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0\sim1.0$ ) powder pigments

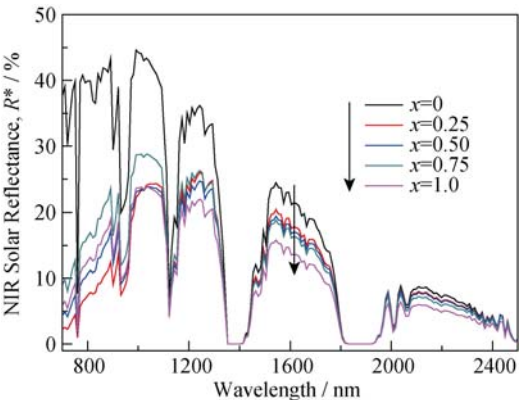


图 7 粉末颜料  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5(x=0\sim1.0)$  近红外太阳光反射图谱  
Fig. 7 NIR solar reflectance spectra of  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5$  ( $x=0\sim1.0$ ) powder pigments

3 结论

采用溶胶-凝胶法成功制备一系列近红外反射颜料, 其结构通式为  $\text{Y}_2\text{Ba}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_5(x=0\sim1.0)$ 。研究显示, 随着掺杂铜离子的增加, 该系列颜料样品的颜色由白色变为浅绿色进而变为深绿色, 颜料的禁带宽度由 2.30 eV 减小至 2.04 eV。铜离子的掺杂对样品的形貌没有明显的改变, 样品呈现出不规则的球形结构, 粒径分布在 150~300 nm 范围内; 铜离子的引入使粉末颜料的近红外反射率和太阳光反射率降低, 但其掺杂量为  $x=0.50$  时仍有较高的近红外反射率(68.80%)和太阳光反射率(45.95%)。因此, 本实验所制备的样品作为“冷”颜料在建筑、陶瓷和塑料等方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] VISHNU V S, REDDY M L. Near-infrared reflecting inorganic pigments based on molybdenum and praseodymium doped yttrium cerate: Synthesis, characterization and optical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(9): 2685–2692.

[2] JOSE S, REDDY M L. Lanthanum-strontium copper silicates as intense blue inorganic pigments with high near-infrared reflectance. *Dyes and Pigments*, 2013, **98**(3): 540–546.

[3] WANG D, SU D, ZHONG M. Chromatic and near-infrared reflective properties of  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{KZnPO}_4$ . *Solar Energy*, 2014, **110**: 1–6.

- [4] MASUI T, HONDA T, IMANAKA N. Novel and environmentally friendly (Bi, Ca, Zn) VO<sub>4</sub> yellow pigments. *Dyes and Pigments*, 2013, **99**(3): 636–641.
- [5] KE S, WANG Y, PAN Z. Synthesis of Nd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic pigment with LiCl as a mineralizer and its color property. *Dyes and Pigments*, 2014, **108**: 98–105.
- [6] GEORGE G, VISHNU V S, REDDY M L P. The synthesis, characterization and optical properties of silicon and praseodymium doped Y<sub>6</sub>MoO<sub>12</sub> compounds: environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance. *Dyes and Pigments*, 2011, **88**(1): 109–115.
- [7] GEORGE G, KUMARI L S, VISHNU V S, *et al.* Synthesis and characterization of environmentally benign calcium-doped Pr<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> pigments: applications in coloring of plastics. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**(3): 487–492.
- [8] VISHNU V S, GEORGE G, DIVYA V, *et al.* Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> yellow pigments: applications in coloring of plastics. *Dyes and Pigments*, 2009, **82**(1): 53–57.
- [9] SREERAM K J, KUMERESAN S, RADHIKA S, *et al.* Use of mixed rare earth oxides as environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments*, 2008, **76**(1): 243–248.
- [10] RAJ A K V, RAO P P, SAMEERA S, *et al.* Pigments based on terbium-doped yttrium cerate with high NIR reflectance for cool roof and surface coating applications. *Dyes and Pigments*, 2015, **122**: 116–125.
- [11] KRUAEHONG T. Electrical properties and crystal structure of Y123, Y358 and Y257/Y211 composite bulk superconductors. *International Journal of Physical Sciences*, 2014, **9**(16): 360–367.
- [12] SHI Y, HASAN T, BABU N H, *et al.* Synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> and Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> nanocrystalline powders for YBCO superconductors using carbon nanotube templates. *ACS Nano*, 2012, **6**(6): 5395–5403.
- [13] NAMBURI D K, SHI Y, PALMER K G, *et al.* An improved top seeded infiltration growth method for the fabrication of Y-Ba-Cu-O bulk superconductors. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(3): 615–624.
- [14] GEORGE G. The structural and optical studies of titanium doped rare earth pigments and coloring applications. *Dyes and Pigments*, 2015, **112**: 81–85.
- [15] RAJ A K V, RAO P P, SAMEERA S, *et al.* Pigments based on terbium-doped yttrium cerate with high NIR reflectance for cool roof and surface coating applications. *Dyes and Pigments*, 2015, **122**: 116–125.
- [16] HAN A, YE M, ZHAO M, *et al.* Crystal structure, chromatic and near-infrared reflective properties of iron doped YMnO<sub>3</sub> compounds as colored cool pigments. *Dyes and Pigments*, 2013, **99**(3): 527–530.
- [17] VISINESCU D, PARASCHIV C, IANCULESCU A, *et al.* The environmentally benign synthesis of nano-sized Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> blue pigments. *Dyes and Pigments*, 2010, **87**(2): 125–131.
- [18] RADHIKA S, SREERAM K J, NAIR B U. Effective synthesis route for red-brown pigments based on Ce-Pr-Fe-O and their potential application for near infrared reflective surface coating. *Journal of Chemical Sciences*, 2014, **126**(1): 65–73.
- [19] DILAWAR N, MEHROTRA S, VARANDANI D, *et al.* A Raman spectroscopic study of C-type rare earth sesquioxides. *Materials Characterization*, 2008, **59**(4): 462–467.
- [20] ABRASHEV M V, TODOROV N D, GESHEV J. Raman spectra of R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R-rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: a comparative study. *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**(10): 103508.
- [21] THONGKANLUANG T, KITTIAUCHAWAL T, LIMSUWAN P. Preparation and characterization of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> green pigment. *Ceramics International*, 2011, **37**(2): 543–548.