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.0454-5648.20190561

# 基于非晶光子晶体结构的釉面可见光反射增强机理

展红全[1]，吴传琦[1]，宋艺辉[1]，黄旭春[1]，李小红[1]，罗志云[1]，谢志鹏[2]，汪长安[2]

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西 景德镇 333403；
2. 清华大学材料学院，北京 100084)

**摘 要**：分析了釉熔体中非晶光子晶体结构的形成过程及该结构对釉面的可见光反射增强机理。在多组分釉系统中，通过石灰石用量变化以调节形成合适的非晶光子晶体结构。结果表明：引入适量石灰石可以促进釉熔体的有效分相，形成富含 Si 相和富含阳离子相，强极性阳离子 Ti、Zn、Ca、Mg 等富集在两相界面以形成特殊核壳颗粒，其短程有序排列于釉层中形成蛋白石型非晶光子晶体结构，而在坯釉界面处形成反蛋白石型非晶光子晶体结构，在这两种结构的作用下，釉面可见光反射率得到明显提高。

**关键词**：非晶光子晶体；核壳纳米结构；可见光反射；釉
**中图分类号**：TQ174.73　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0894–09
**网络出版时间**：2020–03–23



## Mechanism of Visible Light Enhanced-Reflection on Glaze Surface Dependence on Amorphous Photonic Crystals

*ZHAN Hongquan*[1], *WU Chuanqi*[1], *SONG Yihui*[1], *HUANG Xuchun*[1], *LI Xiaohong*[1], *LUO Zhiyun*[1], *XIE Zhipeng*[2], *WANG Changan*[2]
(1. Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;
2. School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The formation process of amorphous photonic crystal structure in glaze melt and its visible light enhanced-reflection mechanism were analyzed. In a multi-component glaze system, an appropriate amorphous photonic crystal structure was obtained *via* controlling calcite content. The results show that introducing a proper amount of calcite can promote the effective phase separation of glaze melt, leading to a Si-rich phase and a cation-rich phase. The special core–shell particle can be formed due to the enrichment of the strong-polar cation such as Ti, Zn, Ca, and Mg in the interface. An opal amorphous photonic crystal structure appears for the short-range ordered arrangement in glaze layer. However, an inverse opal amorphous photonic crystal structure is formed at the interface between glaze and body. The visible light reflectivity of glaze surface is improved due to the effect of the two structures.

**Keywords:** amorphous photonic crystal; core–shell nanostructure; visible light reflection; glaze

利用釉层结构特性反射入射光，从而增强陶瓷釉面的可见光反射率，减少对于入射光的吸收，这对于缓解日趋严重的城市“热岛效应”至关重要。传统获得具有太阳光谱反射功能的材料以有机涂层为主，但是有机涂层在可见以及近红外区的反射效率较低，而且其耐候性较差[1–2]。陶瓷釉涂层具有较好的可见光反射率和稳定的耐候性能，因而成为一个可以替代的屋顶冷却材料。目前获得具有高反射率的陶瓷釉涂层的常见方法是：利用釉中析出的具有高折射率的晶体如 $ZrO_2$[2–3]、$TiO_2$[4]、$CaTiSiO_5$[5]、Spinel[6]等，提高其对入射光的散射以增强釉面的太阳光反射率。但是这些晶体材料价格高昂，而且制作工艺复杂容易造成产品缺陷。因此，迫切需要寻找一种有效的方法来提高釉面可见光反射率。

收稿日期：2019–08–11。　修订日期：2019–09–25。
基金项目：国家自然科学基金(21661017)；江西省自然科学基金(20161BAB203081)江西省教育厅基金会(GJJ170795, GJJ180718)。
第一作者：展红全(1974—)，男，博士，副教授。

**Received date:** 2019–08–11.　**Revised date:** 2019–09–25.
**First author:** ZHAN Hongquan (1974–), male, Ph. D., Associate Professor.
**E-mail:** zhanhongquan@jci.edu.cn

近年来，关于非晶光子晶体结构的研究逐渐引起人们的关注[7–12]。这种结构并不依赖于晶体的析出提高反射率，而是利用其颗粒短程有序排列形成特殊的结构，该结构可以形成具有接近可见光波长的光子赝隙，强烈反射该波段的入射光，因此会比普通的晶体反射具有更高的反射效率，且具有波段可调性[8]。2014 年，Fan 等利用硅基光子晶体的结构获得高效太阳光反射器，获得比周围空气低 5 ℃的冷却效果[13]；同年，Dyachenko 等利用溶胶凝胶法制得 $ZrO_2$ 微球，再采用滴涂法获得光子晶体涂层，该涂层具有较好的太阳光反射效率[14]；2017 年，Yin 等在聚合物薄膜中引入光子晶体结构，实现了太阳光有效反射和辐射制冷效果[15]。这些报道采用物理刻蚀或者溶胶凝胶等物理化学方法来制备光子晶体结构，制备工艺复杂、成本较高，而且其光子晶体结构并不稳定，因而为实际工业应用带来诸多不便。因此以陶瓷釉层为基体制备非晶光子晶体结构增强釉面反射率便表现出独特的优势，即一次烧成、工艺简单、成本低廉、结构稳定，并且陶瓷烧结后具有较高的致密程度和极高的光反射效率。2016 年，周济等揭示了油滴曜变天目釉中红色釉面的颜色产生是由于熔体中光子晶体对可见光的反射[16]；2018 年，李伟东等通过研究吉州兔毫茶盏，发现釉层中存在非晶光子晶体结构能够选择性地反射蓝紫色波段入射光而使釉面形成蓝色结构色[17]；同年，王芬等进一步揭示了钧窑天蓝釉中非晶光子晶体与其结构呈色的关系[18]。这些研究成果说明了古陶瓷釉熔体中的非晶光子晶体结构可以对入射光进行反射，然而如何对非晶光子晶体进行有效调控，并获得对可见光较高反射率的机理还有待深入研究。其主要难度还在于陶瓷釉系统中含有比较复杂的氧化物体系，在高温条件下控制其结构的有序排列存在诸多的影响因素。

为了解决这一难题，基于相分离的原理，介绍了一种高可见光反射率釉的简易制备方法，通过改变釉熔体中的石灰石含量调节分相颗粒的粒径及其有序分布，促进釉层中非晶光子晶体结构的形成，并提高其与入射光的相互作用能力，最终增强釉面可见光反射率，目的在于研究釉熔体中非晶光子晶体结构的生长调控机理，及其对釉面可见光反射的增强机制。

# 1　实验

## 1.1　样品制备

配釉所用的矿物原料化学成分见表 1。基础釉配方中的矿物组成分别为：钠长石 29.7% (质量分数)、高岭土 6.1%、滑石 13.7%、石英 20.2%、氧化锌 22.5%、二氧化钛 7.8%，在基础釉配方中添加 0~16.8%的石灰石作为变量。实验用釉为生料釉，将所有矿物原料以 1:1.3 的比例加水混合，充分球磨 1 h 后过筛处理得到细度<45 μm 的釉浆。随后将釉料浸涂在直径为 30 mm 的坯饼上，得到 1 mm 左右厚度的釉层。将样品在烘箱中以 60 ℃烘干 10 h，然后在实验室电炉中以 4 ℃/min 的升温速率加热到 400 ℃和 5 ℃/min 的升温速率加热到 1 250 ℃，并在最高温度下保温 1 h，然后样品以 3 ℃/min 的速率冷却至 1 100 ℃保温 30 min，最后，样品自然冷却到室温。

**表 1　实验用釉矿物原料化学组成**

**Table 1　Chemical composition of raw materials for experimental glaze**　　*w*/%

| Raw material | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | Ignition loss |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Albite | 69.10 | 17.20 | 0.50 | 3.50 | 1.00 | 0.50 | 7.00 | 1.20 |
| Kaolin | 45.91 | 38.53 | 0.16 | 0.56 | 0.14 | 0.40 | 0.21 | 13.60 |
| Talc | 57.78 | 0.34 | 0.07 | 1.84 | 29.04 | | | 4.05 |
| Quartz | 99.30 | 0.25 | 0.03 | 0.21 | 0.09 | | | |
| Calcite | 0.38 | | | 55.87 | 0.37 | | | 43.28 |

*w*—Mass fraction.

## 1.2　样品表征

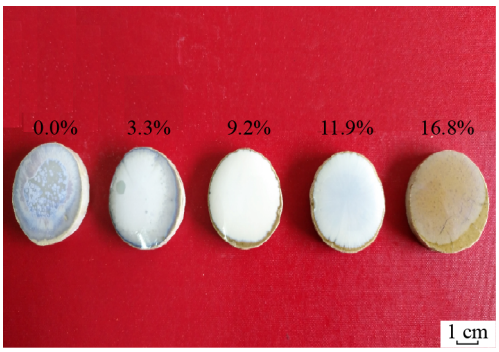
利用镜面光泽度计(WGG60A，上海鑫瑞仪器有限公司)和白度计(WSD–3C，北京康光仪器有限公司)分别测试样品的光泽度和白度等光学参数。釉样品光反射测试采用的紫外-可见漫反射光谱型号为 Lambda850。利用 X 射线衍射(XRD，D8 Advance，Bruker)测定了样品的晶相，使用 Cu 靶 $K_\alpha$ 射线，设置条件为 40 kV 和 30 mA，扫描速率为 1 (°)/min，2$\theta$ 为 10°~70°。利用扫描电子显微镜观察样品的微观形貌(SEM，SU8010，日立，日本)，在 SEM 观察前，用 10%氢氟酸溶液蚀刻样品 30 min，EDS 元素分析采用能量色散 X 射线能谱(IXRF Model 550I，美国)进行测定。透射电子显微镜分析(TEM)和超级 X-EDXS 探测器(牛津)的透射电子显微镜(JEM2100F，日本)进行测定，电压 200 kV，TEM 照片在高角度环形暗场(HAADF)模

式下获得。

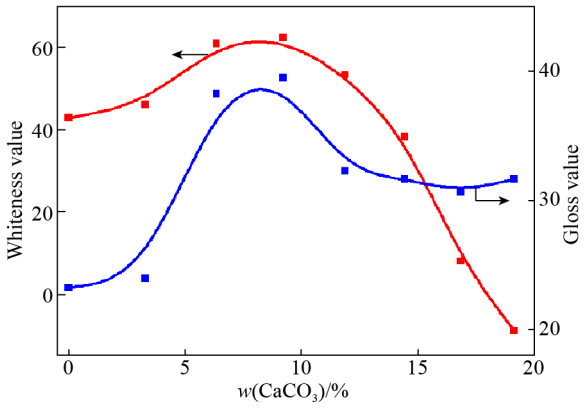
## 2 结果与讨论

### 2.1 釉面光学特征

图 1a 为样品釉面随石灰石添加量变化的光学照片，图 1b 为其白度和光泽度数据随石灰石添加量变化的趋势图。从图 1 可以看出：釉面随着石灰石的引入发生明显变化；当不含石灰石时，其釉面析出大量蓝灰色的晶花，晶体在釉面杂乱无序析出。由于晶体的析出进而使得釉面较为粗糙和暗淡，图 1b 中相应较低的白度和光泽度数值也证实了这一点。由图 1 可见，随着引入少量石灰石(3.3%)，釉面晶体析出大幅减少，釉面呈现出一定的白色乳浊效果，其光泽度和白度值数值也说明釉面白度和光泽度在逐渐升高。继续增加石灰石的用量达到 9.2%时，发现釉面表现出完美玉状的白色乳浊效果(如图 1)，同时白度和光泽度曲线也在此时达到最高峰值。很显然，石灰石的添加可能促使釉层内部结构发生明显变化，其对入射光产生强烈散射作用，




(a) Optical photographs




(b) Whiteness and gloss

图 1 不同石灰石添加量的釉样品光学照片及釉面白度、光泽度变化曲线

Fig. 1 Optical photographs of glaze samples with different calcite additions, whiteness and gloss of the glazes as a curve of different calcite additions

因而形成高白度的釉面效果。当继续增加石灰石的用量，如图 1 所示，其白色乳浊效果逐渐减弱，当用量增加到 16.8%时，釉面乳浊效果几乎完全消失，并呈现出透明釉面的效果，图 1b 曲线中的白度和光泽度测量值也显示出同样的规律。以上实验现象显示石灰石对釉面乳浊起到关键作用，在石灰石的作用下，釉层显微结构会发生突变，这种结构能够与入射光发生强烈的相互作用，从而改变釉面效果。继续对釉面的可见光反射率进行研究，其结果如图 2 所示。从图 2 可以看出：随着石灰石用量的不同，釉面可见光反射率表现出明显的差异。图 2 中不含石灰石样品的反射曲线，其在大部分波长范围具有较低的反射率(仅为 50%)，但是在 450 nm 波长处达到 60%左右的反射率，这与釉面析出大量蓝灰色晶花特征相吻合。随着石灰石的引入，釉面可见光反射率明显得到提升，如图 2 所示，添加 3.3%石灰石的釉样品。继续添加石灰石含量达到 9.2%时，其釉面可见光反射率达到最高(约 86%)，与其釉面完美白色乳浊效果相适应。然而再继续增加石灰石的用量时，其釉面可见光反射率开始逐渐降低。如图 2 所示，石灰石添加量至 11.9%的样品，在 550~850 nm 波段的反射率明显降低，而在 400~550 nm 的蓝绿色波段保持一定的反射效果，验证了釉面呈现出的瑞利蓝色乳浊现象(图 1 所示)。当石灰石用量达到 16.8%时，在整个可见光波段的釉面反射率都显著降低，显然过量的石灰石是不利于釉面可见光的反射。以上分析显示，石灰石的添加可以显著改善釉面可见光反射率，原因在于石灰石的引入会造成釉层内部显微结构的演变。

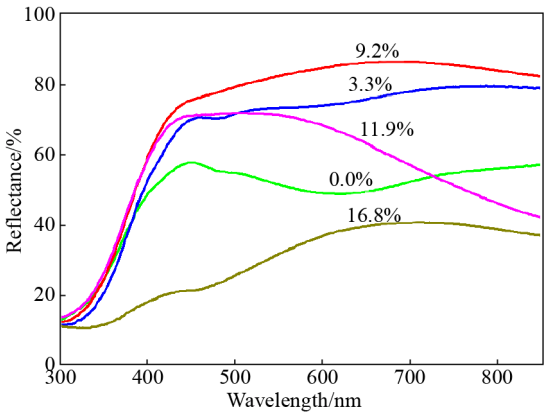



图 2 不同石灰石添加量的釉样品光反射曲线

Fig. 2 Reflectivity curves of glaze samples with different calcite additions

### 2.2　XRD 分析

为了进一步探究石灰石的添加对于釉层结构的影响，对釉样品进行 XRD 分析，结果如图 3 所示。由图 3 可见，当不含石灰石时，有较强的衍射峰出现，说明有晶体析出，说明较强衍射峰为 $Zn_{1.5}Ti_{0.5}Al_4O_8$ 晶体，而较弱的衍射峰可能是 $ZnTiO_3$，$MgAl_2O_4$，$ZnAl_2O_4$ 等晶体。由于晶体的析出，其与釉熔体玻璃组分存在较大的折射率差异，因而使得釉面具有一定的可见光反射能力。由图 3 可见，随着石灰石的引入和用量的增多，其晶体衍射特征峰消失，说明釉熔体中晶体消失，釉层出现大量的非晶态结构。釉熔体中较高含量的钙离子可以解聚玻璃网络结构中的 Si–O 键或者 Al–O 键，这对于晶体的熔融以及非晶态结构的产生是极其有利的[19]。特别是石灰石添加量为 9.2%的 XRD 谱中没有观察到明显的晶体衍射峰，但是此时釉面在可见光波段的反射率达到 86%以上(如图 2)，这说明釉层存在的非晶态结构可以改善釉面的可见光反射率。进一步增加石灰石含量，XRD 谱中依然没有明显的衍射峰，但是釉面逐渐趋近于透明，其对可见光的反射率显著降低，说明过量的石灰石导致釉层中的结构进一步改变，进而削弱釉面可见光反射率。随着石灰石的添加，显示釉层中存在非晶态结构，显然在石灰石的作用下，其非晶态结构也在不断的变化，因而使得其釉面效果及对可见光的反射率随之而变。

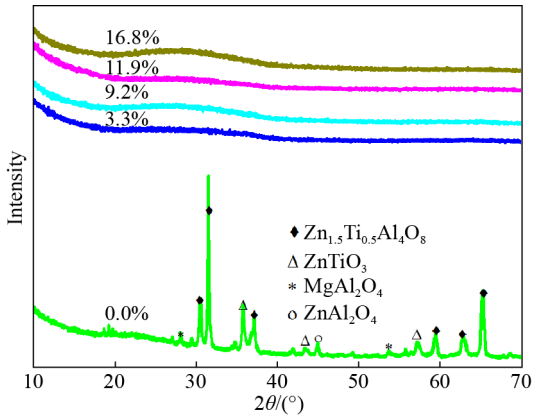
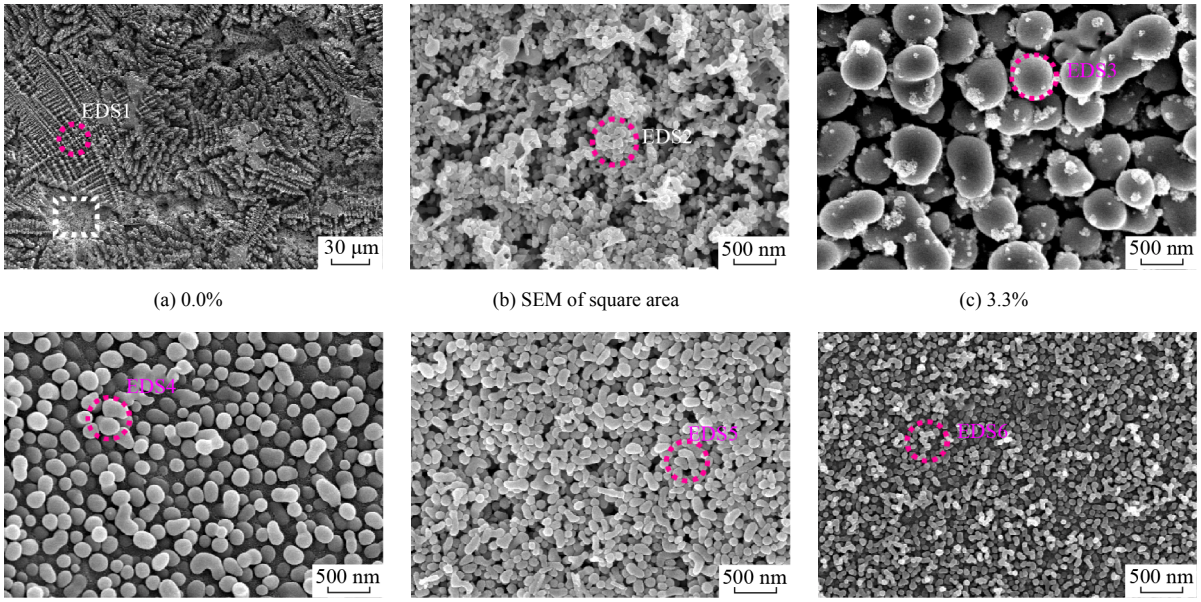



图 3　不同石灰石添加量的釉样品 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of glaze samples with different calcite additions

### 2.3　釉层表面 SEM 分析

为了进一步揭示釉层微观结构，利用 SEM 和 EDS 分析釉层结构和化学组成，其结果如图 4 和表 2 所示。图 4a 为未添加石灰石的釉样品表面 SEM 照片，从图 4a 可以看出，有大量规则枝状晶体出现，EDS 分析显示其主要成分为 Al、Zn、Ti，结合 XRD 分析枝状晶体应为 $Zn_{1.5}Ti_{0.5}Al_4O_8$。对该釉面其他部分进行 SEM 分析如图 4b 所示，观察到大量粒径约为 100 nm 的晶体颗粒，通过 EDS 和 XRD 分析表明，这些颗粒可能为 $ZnTiO_3$、$MgAl_2O_4$、$ZnAl_2O_4$ 等晶体。以上分析说明未添加石灰石的釉样品析出大量的晶体，这些晶体可以对入射光造成一定的散射，从而使釉面在一定波长范围内的可见光反射率得到提高。




(a) 0.0%　(b) SEM of square area　(c) 3.3%

(d) 9.2%　(e) 11.9%　(f) 16.8%

图 4　不同石灰石添加量的釉样品 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of glaze samples with different calcite additions

表 2 不同石灰石添加量的釉样品的 EDS 数据

**Table 2 EDS data of glaze samples with different calcite additions** *x*%

| Sample No. | Mg | Al | Si | Ca | Ti | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| EDS1 | 3.14 | 10.97 | 0.73 | 0.03 | 5.09 | 11.78 |
| EDS2 | 2.02 | 8.66 | 18.45 | 0.30 | 2.80 | 9.83 |
| EDS3 | 0.91 | 5.03 | 27.10 | 0.89 | 1.66 | 4.83 |
| EDS4 | 1.86 | 4.68 | 24.47 | 2.21 | 1.62 | 5.35 |
| EDS5 | 1.95 | 5.07 | 23.52 | 2.65 | 1.52 | 5.18 |
| EDS6 | 1.72 | 5.63 | 26.81 | 4.59 | 2.04 | 7.11 |

*x*—Mole fraction.

引入一定量的石灰石以后，釉层显微结构发生明显变化，如图 4c 所示。该釉样品是添加了 3.3%石灰石，SEM 照片中可以观察到大量 500 nm 左右的球形颗粒形成，表面附着少量杂质颗粒。根据 EDS 显示颗粒的化学组成中 Si、Ca 含量大幅增加，而 Al、Zn、Ti 含量明显降低。釉熔体的高温黏度会随着 $Ca^{2+}$的引入而逐渐减小，表明晶体生长会在热处理过程中受到抑制，而更容易形成细小的分相颗粒。另一方面，$Ca^{2+}$的离子势较高为 1.89，其离子半径小、极化能力较强，因此容易导致釉的分相形成[19–21]。而且前期研究发现，釉组成中含有大量的 Ti，Zn 等极性较强的离子，也容易促使二次相的生成[22–23]。从 XRD 谱和 SEM 照片中可以看出，引入石灰石以后，在 $Ca^{2+}$的作用下，晶体迅速熔融，$Ca^{2+}$打断了 Si–O 网络结构，因此造成富含 Si 相和富含阳离子相的分别形成。在这种相分离的作用下产生球形颗粒，该球形颗粒对可见光具有一定的散射能力，因而釉面表现出一定的可见光反射率。继续增加石灰石的用量至 9.2%，结果如图 4d 所示。由图 4 可见，釉层中均匀分布着大量 200 nm 左右的球形颗粒。随着石灰石用量的增加，分相颗粒尺寸明显减小，这是因为 Ca 的增加能降低釉熔体的黏度和促进分相及釉熔体的流动性[20–21]。EDS 结果显示其 Ca 含量明显提高，颗粒富含 Ti、Zn、Ca、Mg 等一些高折射率的元素，其元素比例达到一个优化值，利用式(1)可以计算出球形分相颗粒的整体折射率[23]：

$$n = n_1p_1 + n_2p_2 + \ldots + n_ip_i \quad (1)$$

式中：$n$ 为釉层球形颗粒的整体折射率；$n_i$ 为金属阳离子对应的氧化物折射率；$p_i$ 为金属阳离子的摩尔分数。根据表 2 中 EDS4 的数据计算出其 $n$ 等于 1.55，这与釉层中的玻璃基质(约为 1.48)形成一定的折射率对比度。这种釉层中球形颗粒与玻璃基质之间的折射率差异可以显著提高球形颗粒与可见光的相互作用能力，增加了釉面可见光反射率。此外，仔细观察非晶球形颗粒的分布，发现其类似于非晶光子晶体结构，即具有长程无序而短程有序的结构特点[8–9]。非晶光子晶体结构不同于常规晶体，其短程有序结构可以形成具有一定波长尺寸范围的光子赝隙，处于相应波长范围的入射光波将被反射而无法继续传播，从而提高对于入射光的反射率。因此该釉样品表现出最好的可见光反射能力，与其釉层非晶光子晶体结构对入射光的强烈相干散射有着重要的密切联系。

图 4e 为石灰石添加量为 11.9%的釉样品 SEM 照片。由图 4e 可见，釉层中球形颗粒粒径持续减小，部分颗粒形状转变为蠕虫状。随着石灰石的增加，釉熔体黏度减小不利于分相颗粒的生长和非晶光子晶体的形成，结果如图 2d 所示釉样品在整个可见光波长范围内的反射率明显降低。继续增加石灰石的用量至 16.8%，如图 4f 所示，分相颗粒尺寸减小至 50 nm 左右(远小于可见光波长范围)。由于釉层颗粒急剧减小，影响了非晶光子晶体的光子赝隙，使其偏离出可见光波段，致使大部分波段的可见光透过釉层，造成可见光反射率急剧降低(如图 2e 所示)。结合以上表征分析，表明釉熔体中的石灰石含量对于釉层非晶光子晶体结构的形成至关重要，依靠分相颗粒的短程有序排列，对进入釉层的入射光产生强烈的相干散射，从而显著提高釉面的可见光反射率。

### 2.4 HAADF 显微图像和 TEM–EDS 结果

为了揭示非晶光子晶体的结构特点，继续对石灰石含量为 9.2%的釉样品进行表征，图 5 为该样品的 TEM 和 TEM–EDS 分析。由图 5a 可见，200 nm 左右的球形颗粒均匀分布于釉层，颗粒大小和图 4d 结果基本一致。图 5b 为分相颗粒的 HAADF 图像，显然其颗粒内外的元素分布并不一致。沿着点 *a* 到点 *b* 的元素线扫描分布曲线显示在图 5c 中，很明显 Si 与其他阳离子的元素分布存在着巨大的差异。沿着扫描路径从点 *a* 到点 *b*，Si 元素分布在 50~320 nm 之间呈现增加的趋势(这部分恰好是球形颗粒的内核)，而在 0~50 nm 部分和 320~357 nm 部分之间则呈现下降的趋势(这两部分恰好是球形颗粒的外壳)。然而如 Ti、Zn、Ca、Mg、Na 等阳离子元素的线扫描分布趋势却呈现相反的趋势，在球形颗粒的内部(50~320 nm 之间)呈下降趋势而在外部(0~50 nm 部分和 320~357 nm 部分)呈上升趋势。阳离子的元素分布曲线在 0~50 nm 部分和 320~357 nm 部分出现 2 个明显的尖峰，说明其在外壳发生明显的富

集。在釉熔体中由于极性离子的作用，容易发生富含 Si 相和富含阳离子相的相分离现象。这样釉层中产生两相界面，因界面处能量较高，阳离子便会发生在界面处的富集以减小其能量，因而生成核壳结构的球形分相颗粒[22]。图 5d~图 5f 的 EDS 面扫描结果也证实了该现象。

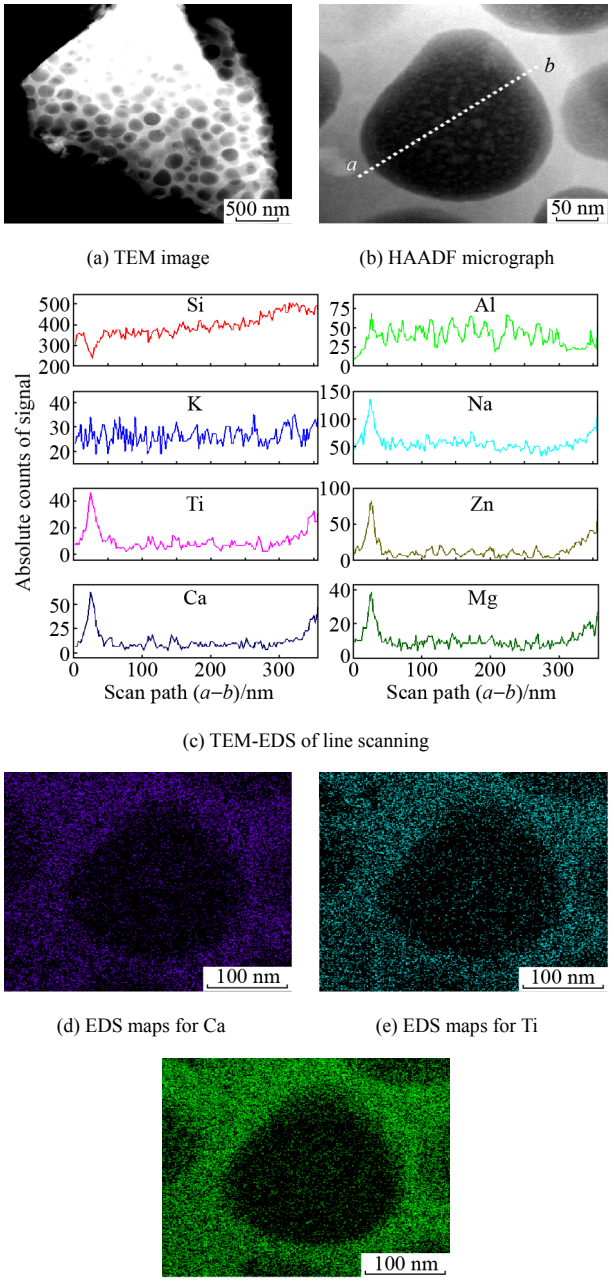



图 5　石灰石含量为 9.2%釉样品的 TEM 照片、HAADF 显微形貌和从点 *a* 到点 *b* 的线扫描 TEM–EDS 数据以及 Ca，Ti，Zn 的面扫描 TEM–EDS 分布

Fig. 5　TEM image of glaze sample with 9.2% calcite, HAADF micrograph, TEM–EDS datas collected along the line from points *a* to *b* in panel, TEM–EDS maps for Ca, Ti, Zn in the presented area of panel *b*

球形颗粒具有核壳结构，其内外部分所含离子不同，因而具有不同的折射率。根据图 5c 的 EDS 结果，按照式(1)计算出其外壳的折射率为 1.71，其内核的折射率为 1.48，从数据可以看出，其球形颗粒内外之间的折射率存在较大的差异，这种差异可以明显增强光的散射，因而该核壳结构对釉样品的可见光反射率也起到重要作用。

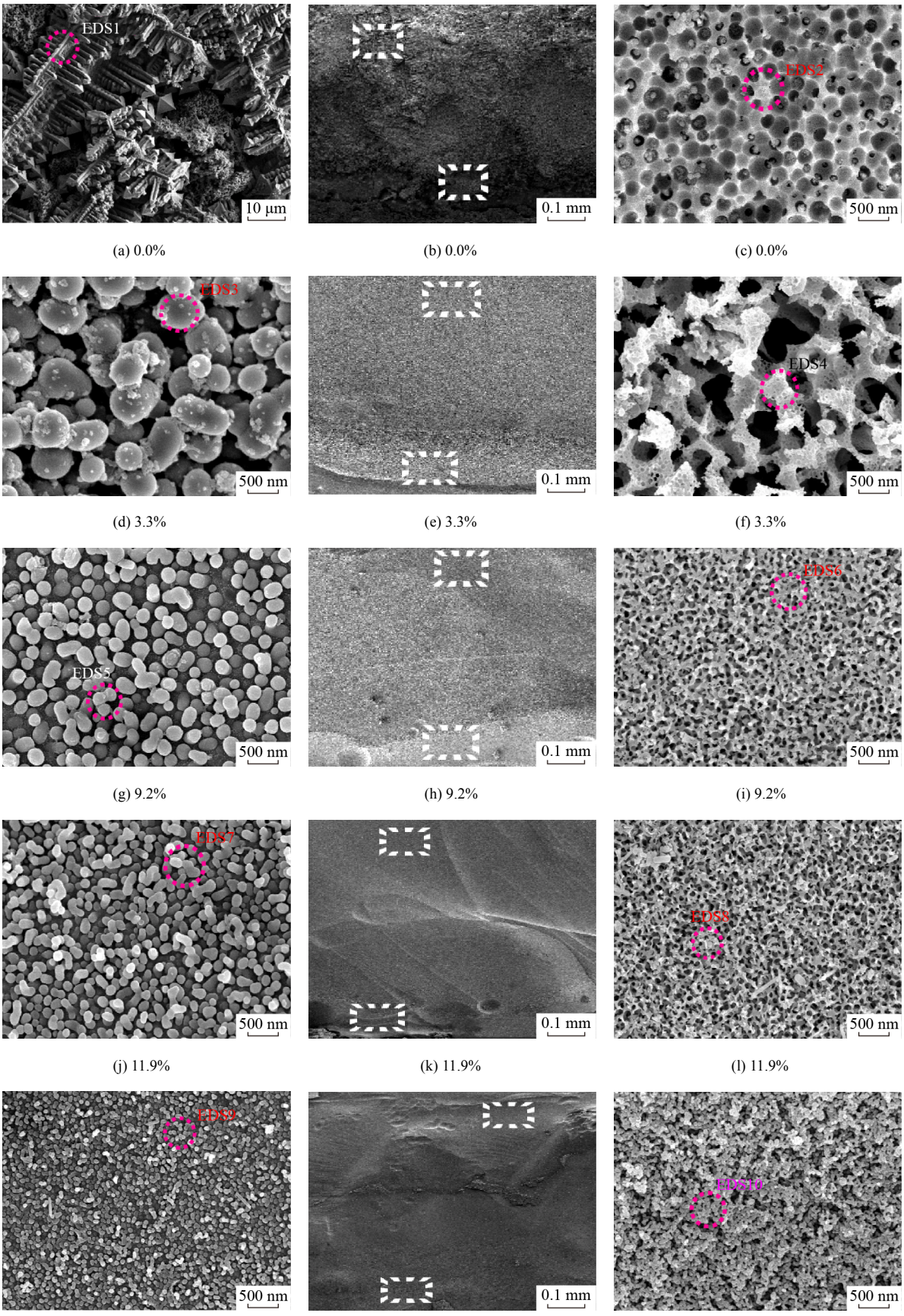
### 2.5　釉层截面 SEM 分析

釉层截面 SEM 照片见图 6，中间一列是釉层整体截面图，左侧一列是釉层中间部位(上虚框)SEM 照片，右边一列是近坯处(下虚框)釉层 SEM 照片。由图 6 左侧一列可以看出，釉层中部的结构变化和釉层表面结构变化规律几乎一致。随着石灰石的加入，釉层发生明显的分相，其分相颗粒尺寸随石灰石用量增大而减小。而右侧一列显示出多孔网络结构，其孔径大小和相应中部非晶分相颗粒大小一致，其随石灰石用量变化规律也与之相同。显然在釉层界面处形成类似反蛋白石型非晶光子晶体结构，而在釉层其他部位主要形成蛋白石型非晶光子晶体结构。当石灰石用量达到 9.2%时，两种类型非晶光子晶体结构达到完美。正是在这两种结构的影响下，釉层表现出较好的可见光反射效果。

样品 EDS 结果见表 3。从表 3 可以看出，坯釉界面处其 Ti、Zn、Ca、Mg 等阳离子浓度明显小于釉层中上部的阳离子浓度，这种减小是由于阳离子在界面处的扩散造成的。正是由于较小的阳离子浓度，才形成坯釉界面处的特殊反蛋白石结构。在两种结构的多重散射作用下釉表面表现出较高的可见光反射率，而当石灰石过量时，两种结构都遭到破坏，因而釉面可见光反射率也急剧降低。

### 2.6　釉层非晶光子晶体结构演变机理

综合以上分析，随石灰石用量变化的釉层结构演化示意如图 7 所示。由图 7 可知：1) 随着石灰石的引入，釉层中晶体迅速熔融，进而生成大量的分相颗粒(图 7a 和图 7b)；2) 随着石灰石用量的增加，促进了釉熔体中核壳分相颗粒的生成，进而形成了短程有序排列的蛋白石型非晶光子晶体结构。而在坯釉界面处形成了反蛋白石型非晶光子晶体结构。在这两种结构的作用下，釉面表现出较高的可见光反射率(图 7c)；3) 随着石灰石的过量，分相颗粒急剧较小，严重影响了非晶光子晶体结构对于可见光的作用，致使釉面可见光反射率急剧下降(图 7d 和图 7e)。




(a) 0.0% (b) 0.0% (c) 0.0%

(d) 3.3% (e) 3.3% (f) 3.3%

(g) 9.2% (h) 9.2% (i) 9.2%

(j) 11.9% (k) 11.9% (l) 11.9%

(m) 16.8% (n) 16.8% (o) 16.8%

图 6 不同石灰石添加量的釉样品截面 SEM 照片

Fig. 6 Cross section SEM images of the glaze samples with different calcite additions

**表 3　不同石灰石添加量的釉样品的截面 EDS 数据**

**Table 3　Cross section EDS datas of the glaze samples with different calcite additions**　　*x*/%

| Sample No. | Mg | Al | Si | Ca | Ti | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| EDS1 | 3.72 | 9.21 | 0.87 | 0.06 | 6.45 | 12.64 |
| EDS2 | 0.67 | 11.63 | 10.69 | 0.60 | 4.32 | 32.46 |
| EDS3 | 1.48 | 4.56 | 23.66 | 0.64 | 1.12 | 3.16 |
| EDS4 | 0.61 | 5.75 | 26.20 | 0.65 | 1.09 | 2.34 |
| EDS5 | 1.64 | 4.53 | 24.48 | 2.35 | 1.87 | 6.38 |
| EDS6 | 0.97 | 5.69 | 28.79 | 1.79 | 1.41 | 4.32 |
| EDS7 | 2.09 | 4.82 | 21.69 | 2.25 | 1.36 | 4.25 |
| EDS8 | 1.93 | 5.65 | 22.64 | 1.87 | 1.14 | 3.57 |
| EDS9 | 1.83 | 5.02 | 23.85 | 4.16 | 1.86 | 6.40 |
| EDS10 | 1.42 | 5.99 | 26.76 | 3.43 | 1.42 | 4.51 |

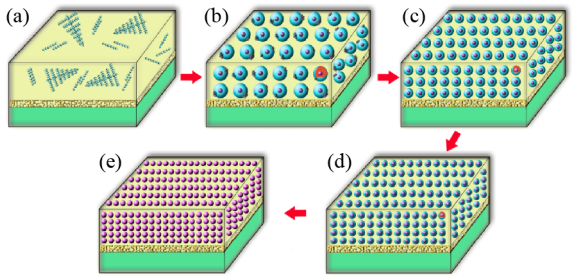



图 7　不同石灰石含量的非晶光子晶体结构演变示意图

Fig. 7　Schematic drawing to show the structure evolution of amorphous photonic crystals structure depended on the calcite

## 3　结论

石灰石的添加可以有效促进釉熔体的分相，其分相形成的核壳纳米颗粒随石灰石用量的增多呈减小的趋势。当其用量达到 9.2%时，核壳颗粒处于 200 nm 左右，并呈短程有序排列于釉层中形成蛋白石型非晶光子晶体结构，在坯釉界面处则形成反蛋白石型非晶光子晶体结构。由于核壳颗粒粒径处于可见光的波长范围，核壳结构内外折射率的差异以及这两种特殊非晶光子晶体结构，进入釉层的入射光而表现强烈的多重散射效果，使釉面呈现出 86%以上的可见光反射率。但是过量的石灰石则会减小分相颗粒粒径，导致光子赝隙逐渐偏移出可见光区域，进而削弱非晶光子晶体结构与入射光的作用能力，急剧降低釉面可见光反射率。

**参考文献**:

[1] MAO Z P, YANG Z B, ZHANG J. $SrTiO_3$ as a new solar reflective pigment on the cooling property of PMMA-ceramic composites[J]. Ceram Int, 2019, 45(13): 16078–16087.

[2] FERRARI C, LIBBRA A, MUSCIO A, et al. Design of ceramic tiles with high solar reflectance through the development of a functional engobe[J]. Ceram Int, 2013, 39(8): 9583–9590.

[3] WANG S H, PENG C, HUANG Z L, et al. Clustering of zircon in raw glaze and its influence on optical properties of opaque glaze[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(2): 541–547.

[4] LI Z H, YANG Y L, PENG C, et al. Effects of added ZnO on the crystallization and solar reflectance of titanium-based glaze[J]. Ceram Int, 2017, 43(8): 6597–6602.

[5] LI Z H, ZHAO M Z, ZENG J H, et al. High-solar-reflectance building ceramic tiles based on titanite ($CaTiSiO_5$) glaze[J]. Solar Energy, 2017, 153: 623–627.

[6] CAI J P, LU M, GUAN K, et al. Effect of ZnO/MgO ratio on the crystallization and optical properties of spinel opaque glazes[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(4): 1754–1764.

[7] GARCIA P D, SAPIENZA R, LOPEZ C. Photonic glasses: A step beyond white paint[J]. Adv Mater, 2010, 22(1): 12–19.

[8] SHI L, ZHANG Y, DONG B, et al. Amorphous photonic crystals with only short-range order[J]. Adv Mater, 2013, 25(37): 5314–5320.

[9] 李勃, 周济, 富鸣, 等. 陶瓷基光子晶体的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2): 256–262.
LI Bo, ZHOU Ji, FU Ming, et al. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(2): 256–262.

[10] 姜胜林, 周莹, 易金桥, 等. 铁电陶瓷基光子晶体发展现状及其应用[J]. 材料导报, 2013, 27(11): 1–13.
JIANG Shenglin, ZHOU Ying, YI Jinqiao, et al. Mater Rep (in Chinese), 2013, 27(11): 1–13.

[11] 曾琦, 李青松, 袁伟, 等. 非晶无序光子晶体结构色机理及其应用[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 43–55.
ZENG Qi, LI Qingsong, YUAN Wei, et al. Mater Rep (in Chinese), 2017, 31(1): 43–55.

[12] SHI P, WANG F, ZHU J F, et al. Study on the Five dynasty sky-green glaze from Yaozhou kiln and its coloring mechanism[J]. Ceram Int, 2017, 43(3): 2943–2949.

[13] RAMAN A P, ANOMA M A, ZHU L, et al. Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight[J]. Nature, 2014, 515(7528): 540–544.

[14] DYACHENKO P N, ROSARIO J J D, LEIB E W, et al. Ceramic photonic glass for broadband omnidirectional reflection[J]. ACS Photonics, 2014, 1(11): 1127–1133.

[15] ZHAI Y, MA Y, DAVID S N, et al. Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling[J]. Science, 2017, 355(6329): 1062–1066.

[16] LI X Y, LU J H, YU X L, et al. Imitation of ancient black-glazed Jian bowls (Yohen Tenmoku): Fabrication and characterization[J]. Ceram Int, 2016, 42(14): 15269–15273.

[17] XU C S, LI W D, LU X K, et al. Unveiling the science behind the tea bowls from the Jizhou kiln. Part II. Microstructures and the

coloring mechanism[J]. Ceram Int, 2018, 44(16): 19461–19473.

[18] SHI P, WANG F, ZHU J F,et al. Amorphous photonic crystals and structural colors in the phase separation glaze[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 2228–2233.

[19] WANG Z L, CHENG L F. Effect of substitution of $SiO_2$ by $CaO/CaF_2$ on structure and synthesis of transparent glass–ceramics containing $CaF_2$ nanocrystals[J]. J Mater Sci, 2015, 50(11): 4066–4074.

[20] 戴长禄, 杨勇, 杨明. 钙在建筑陶瓷坯体、釉料以及微晶玻璃中的作用与影响[J]. 佛山陶瓷, 2010, 20(8): 32–37.
DAI Changlu, YANG Yong, YANG Ming. Foshan Ceram (in Chinese), 2010, 20(8): 32–37.

[21] 江伟辉, 廖奇丽. 组成对分相析晶乳浊釉显微结构及表面性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2): 231–235.
JIANG Weihui, LIAO Qili. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(2): 231–235.

[22] ZHAN H Q, WU C Q, DENG C, et al. Formation mechanism of titania based opacified glaze with novel core–shell nanostructure[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1668–1674.

[23] ZHAN H Q, WU C Q, DENG C, et al. Structural whiteness of the multi-component glaze dependence on amorphous photonic crystals[J]. Front Mater Sci, 2019, 13(2): 206–215.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



展红全，景德镇陶瓷大学副教授，硕士生导师。研究方向为无机微纳米晶体的生长机理及其在传统陶瓷及能源催化领域中的应用，近年来专注于光子晶体超材料在釉熔体中的形成与调控机理。