

随光异色功能钼酸铈陶瓷色料的合成

李向钰, 王燕民, 潘志东

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 采用机械激活辅助固相法合成了一种具有随光异色功能的钼酸铈陶瓷色料。利用激光粒度仪、同步热分析仪、X 射线衍射仪和扫描电子显微镜探究了前驱体激活方式/时间以及固相烧结温度对所合成钼酸铈产品性质的影响。采用紫外可见分光光度计和色度计分析了色料的颜色和变色性能。此外, 还考察了色料的高温及化学稳定性。结果表明, 前驱体混合粉料经激活预处理 1 h 在 900 °C 烧结 3 h 可获得单相钼酸铈, 相比未经激活的前驱体混合粉料以及先磨后混的前驱体粉料经烧结所获得单相钼酸铈所需温度降低了 100 °C, 这归因于激活预处理可有效降低前驱体混合粉料中颗粒的粒径和晶体的结晶度, 提高其固相反应活性, 从而降低固相合成温度。另外, 在不同的光照条件下, 经激活预处理 2 h 的前驱体混合粉料在 900 °C 烧结 3 h 后所获得的色料呈现更好的变色效果。色料的变色机理是由铈离子在可见光范围内具有丰富的能级结构和不同光源的相对光谱功率分布差异所致。同时, 这种色料还具有良好的高温及化学稳定性, 可作为一种潜在的功能性色料应用于陶瓷装饰等领域。

关键词: 机械激活; 固相法; 钼酸铈; 陶瓷色料; 随光异色功能

中图分类号: TQ422 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0750-10

网络出版时间: 2022-01-24



Synthesis of Holmium Molybdate Ceramic Pigment with Allochroic Effect

LI Xiangyu, WANG Yanmin, PAN Zhidong

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A holmium molybdate ceramic pigment with ‘allochroic effect’ was prepared *via* mechanical activation-assisted solid-state reaction. The effects of mechanical activation mode and time as well as sintering temperature on the properties of synthesized holmium molybdate pigment were investigated by laser particle size analysis, simultaneous thermal analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The color properties and allochroic effect of the synthesized pigments were evaluated by ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis) and colorimetry. In addition, the high-temperature stability and chemical stability of the pigments were also investigated. The results show that a sole phase of holmium molybdate can be obtained from mixed precursors ground at 1 h and sintered at 900 °C for 3 h, and the sintering temperature is reduced by 100 °C, compared to that from each precursor ground separately for 2 h and then mixed or the mixed precursors unground. This is because mechanical activation pretreatment can effectively reduce the size and crystallinity of mixed precursor particles and enhance its solid-phase reaction activity, thus leading to the decrease of solid-phase reaction temperature. In addition, the pigment obtained from mixed precursors ground for 2 h has better color performance and allochroic effect under different illuminants. It is indicated that the allochroic effect of holmium molybdate pigment occurs due to the rich energy level structure of holmium ions in the visible range and the difference between relative spectral power distributions under different light sources. Meanwhile, holmium molybdate pigment can be used as a potential functional pigment in ceramic decoration and other related fields due to its high-temperature stability and chemical stability.

Keywords: mechanical activation; solid-state synthesis; holmium molybdate; ceramic pigment; allochroic effect

收稿日期: 2021-09-14。 修订日期: 2021-10-21。

基金项目: 国家自然科学基金(52072125); 佛山市科技创新项目(FS0AA-KJ419-4401-0098); 佛山市重大科技项目(2016AG101415)资助。

第一作者: 李向钰(1986—), 女, 博士研究生。

通信作者: 王燕民(1956—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-09-14. Revised date: 2021-10-21.

First author: LI Xiangyu (1986—), female, Doctoral candidate.

E-mail: lixy1111@163.com.

Correspondent author: WANG Yanmin (1956—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangym@scut.edu.cn.

应用于建材装饰的无机色料多为色彩且功能较单一的色料。近年来,人们已开发出一些色彩丰富且应用范围较广的功能性色料。这些功能性色料除了可通过引入稀土或者其他过渡元素等作为环保型发色剂以替代镉、铬、铅等重金属元素外^[1-2],还具有一些功能性效果,如,可节能的具有高近红外反射率的“冷色料”^[3-5]、通过电子能级转换产生光学性质的发光色料^[6-7]、在特定光照条件下发生颜色转变的光致变色色料^[8-9]以及具有随光异色效果的变色色料^[10-13]。据报道^[10-13],这些随光异色效果的无机功能色料主要是通过固相法和化学法(即,溶胶-凝胶法和化学沉淀法)制备。Ke 等^[10-11]分别通过溶胶-凝胶法和化学沉淀法合成了焦硅酸钼陶瓷色料。Li 等^[12-13]通过固相法和化学沉淀法合成了钼酸铈无机色料。这些色料在不同光照条件下(D65、A、F2 和 F11 光源)呈现出可逆的色变。然而,所采用化学合成方法工艺复杂、成本较高、且产量较小。固相法虽然工艺简单、产量大,但通常需要较高的烧结温度和较长的烧结时间,致使能耗高、产品纯度较低、且粒径较粗和颗粒均匀性较差。因此,人们也采用机械激活辅助固相法合成了光致发光材料^[14]和陶瓷色料^[15-16]。这是由于在高温固相反应前采用机械激活预处理有利于提高待反应粉末中颗粒表面活性、降低其反应活化能^[17-18],促进其表面的离子扩散以及诱发低温固相化学反应^[19],进而改善所合成产物的应用性能,且工艺相对简单、所需能耗较低。

本工作采用机械激活辅助固相法合成了一种随光异色功能钼酸铈(Ho_2MoO_6)陶瓷色料,探究了混合/研磨方式、研磨时间以及固相烧结温度对所合成

色料的产品性质和呈色/变色性能的影响,以及验证了其高温和化学稳定性。此外,还探讨了这种随光异色功能色料在不同光源条件下的变色机理。

1 实验

1.1 样品制备

按照 Ho_2MoO_6 的化学计量比准确称取氧化铈(Ho_2O_3 , 99.9%, 质量分数)和三氧化钼(MoO_3 , 99.9%)2 种原料并混合,加入适量无水乙醇配制成 25%(质量分数)的浆料,采用一种高能量密度介质搅拌磨对混合浆料分别研磨预处理 1 h 和 2 h,转子转速为 2 000 r/min、磨介为珠径 0.6~0.8 mm 的钇稳定氧化锆珠、其填充率为 70%(体积分数)。经研磨后的浆料置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h,获得先混合后研磨的前驱体粉料。另外,还采用上述相同的研磨参数和方法对色料 2 种原料分别进行研磨预处理 2 h 获得各粉料后,再按照 Ho_2MoO_6 的化学计量比称取各研磨粉料进行混合,获得先研磨后混合的前驱体粉料。上述 2 种前驱体粉料均以 10 °C/min 的升温速率分别在 700~1 000 °C 温度烧结 3 h,获得不同色料产物。

将经 2 h 研磨后的前驱体在 900 °C 条件烧结所获得的色料制备成一种模拟陶瓷墨水,涂覆在陶瓷坯体上,然后再涂覆 1 层陶瓷透明釉浆料(主要原料为钾长石、白云石、石英、碳酸钡等,成分见表 1),烘干后放入马弗炉在 1 200 °C 温度烧成,以考察色料的高温稳定性。另外,还将色料样品分别浸泡在 5% (质量分数)的盐酸、硝酸和氢氧化钠溶液中 1 h 后验证色料的化学稳定性。

表 1 透明釉的成分表
Table 1 Composition of transparent glaze

									w/%
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	ZnO	Na_2O	BaO	Ignition lost	Total
45.9	11.0	8.5	3.7	4.2	5.1	1.1	8.8	11.7	100.0

w—Mass fraction.

1.2 样品表征

样品的颗粒粒度及其分布由 Mastersizer 3 000 型激光衍射粒度仪测量。采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪对各粉体产物进行物相分析,测试条件为: Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 射线,扫描步长 0.033°,扫描范围 5°~90°。平均晶粒尺寸(D)由 Scherrer 公式^[20]确定。利用 Jade 6.0 软件,计算了粉末色料的结晶度^[21]。采用 FlexSEM1000 II 型扫描电子显微镜测试粉体的颗粒分散性及微观形貌,其加速电压为 20 kV。用 STA449C/3/MFC/G 型同步热分析仪分析了前驱体

粉料的热学性质,测试条件为:空气气氛,升温范围室温~1 150 °C,升温速率为 10 °C/min。采用 Lambda950 型紫外-可见分光光度计测试烧结后色料样品在 300~800 nm 波长范围内的吸收和反射光谱。并采用 Color Premier 8200 型色度仪测量了色料的颜色特性。通过 P60+型光源箱检测了色料在不同光源下的呈色和变色性能。本工作选取了国际照明委员会(CIE)规定^[22]的最常用的四种标准光照条件(D65、A、F2 和 F11 光源)作为测试光源评价色料的呈色和变色性能。色料的颜色和色差通常采用

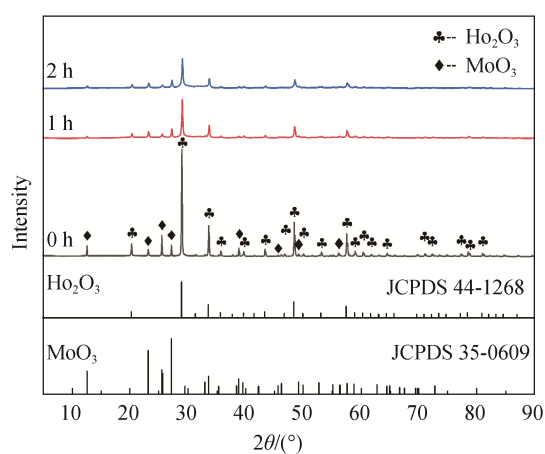
CIEL*a*b*色彩空间坐标进行表征。色度坐标包括： a^* 为红绿值； b^* 为黄蓝值； L^* 为明度值；色差值 ΔE^* 则可以更直观的显示出 2 种颜色的差别^[23]。 ΔE^* 值为 0~0.5 时表示极微色差，为 0.5~1.5 时表示轻微色差，为 1.5~3.0 时表示可以视感色差，为 3.0~5.0 时表示明显色差，为 5.0 以上时表示强烈色差。

2 结果与讨论

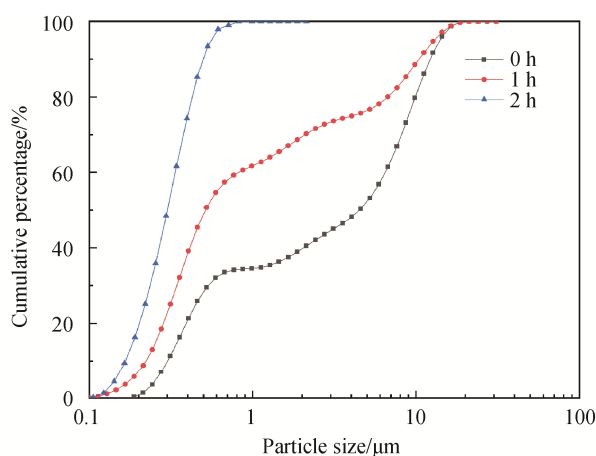
2.1 前驱体的预处理

图 1 为未经研磨以及在不同时间下研磨混合原料所获得前驱体粉料的颗粒粒度分布、SEM 照片以及 XRD 谱。由图 1 可知，未经研磨前驱体粉料的中位径 d_{50} 为 5.11 μm ，粒径集中在 2~10 μm 。当研

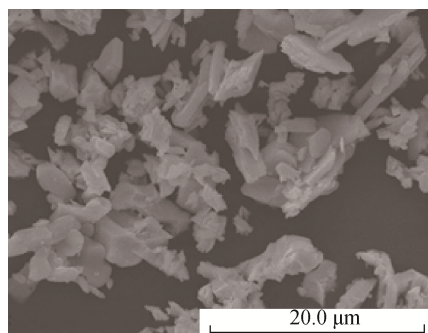
磨时间为 1 h 时，前驱体粉料的颗粒粒径明显降低，其中位径 d_{50} 为 0.52 μm 。当研磨时间增加至 2 h 时，前驱体粉料的颗粒中位径 d_{50} 进一步降至 0.29 μm 。另外，经 2 h 研磨的前驱体粉体的颗粒粒度分布较窄。这是因为磨珠在高速运转的过程中所产生的剪切、冲击和挤压应力作用使得前驱体颗粒被粉碎，其粒度减小，粒度分布变窄^[24]。未经研磨处理的混合原料中存在氧化钽以及氧化钼 2 种晶相，其衍射峰明显，结晶度高；但经不同研磨时间下机械激活预处理后，前驱体粉料各特征峰强度明显降低，衍射峰的半高宽增加，随着研磨时间延长，其变化趋势愈明显，这说明前驱体中晶体的结晶度不断降低。



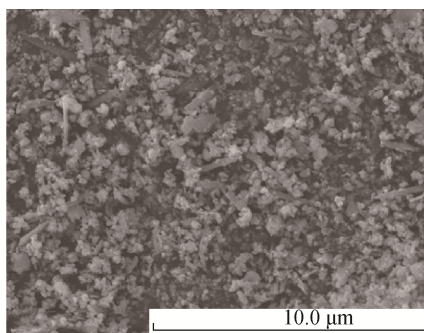
(a) XRD patterns



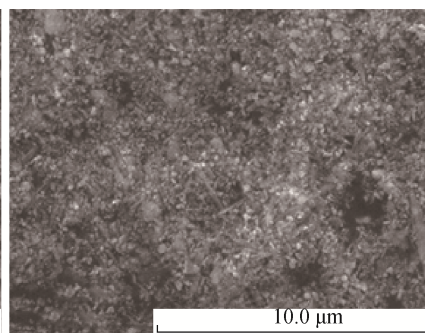
(b) Particle size distributions



(c) SEM image of mixed precursor powders unground



(d) SEM image of mixed precursor powders ground for 1 h



(e) SEM image of mixed precursor powders ground for 2 h

图 1 未经研磨和在不同时间下研磨混合原料所获得前驱体粉料的颗粒粒度分布、SEM 照片以及 XRD 谱
Fig. 1 Particle size distributions, SEM images and XRD patterns of mixed precursor powders unground and ground at different time

图 2 为采用 2 种不同混料和研磨方式预处理 2 h 时所获得前驱体粉料的颗粒粒度分布图和 XRD 谱。由图 2a 可知，2 种原料先研磨后混合的前驱体粉料的颗粒中位径 d_{50} (即，0.26 μm) 与先混合 2 种原料再研磨前驱体粉料的颗粒中位径 d_{50} (即，0.29 μm) 相似。然而，由图 2b 可知，采用

2 种不同方式预处理 2 h 时所获得前驱体粉料中均存在氧化钽以及氧化钼 2 种晶相，但先混合后研磨的前驱体粉料比先研磨后混合的前驱体粉料各特征峰强度更低，衍射峰的半高宽更大，其粉料的结晶度降低较为明显、相对活性较大，更有利于后续固相合成反应。

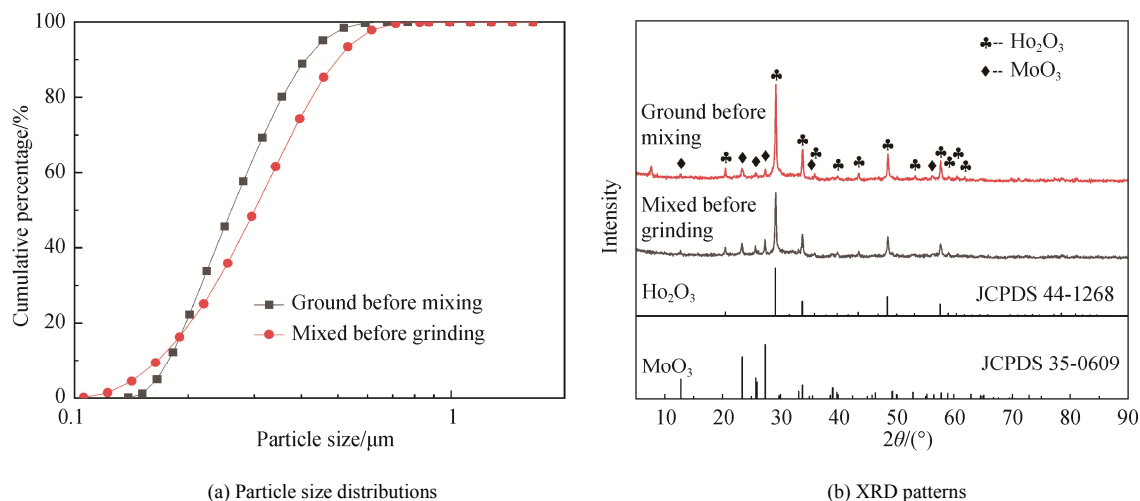


图 2 分别采用先混后磨和先磨后混方式研磨 2 h 所获得前驱体粉料的颗粒粒度分布和 XRD 谱

Fig. 2 Particle size distributions and XRD patterns of two precursor powders mixed and then ground at 2 h as well as each precursor powder ground at 2 h, respectively and then mixed

2.2 色料

图 3 为未经研磨和经 2 h 研磨的前驱体混合粉

料在不同温度下烧结 3 h 后样品的 XRD 谱及在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h 后样品的 SEM 照片。由图 3a

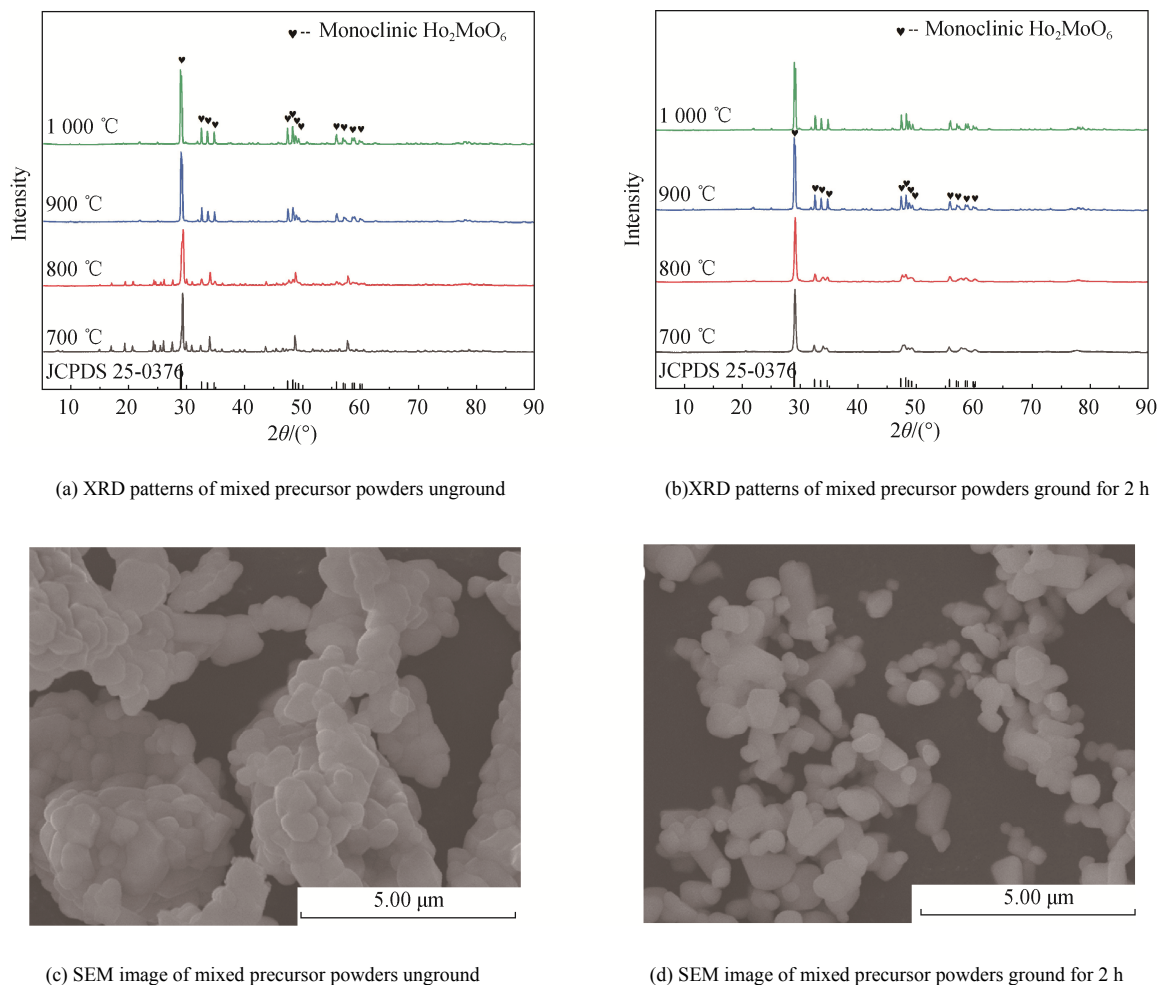


图 3 未经研磨和经研磨 2 h 的前驱体混合粉料在不同温度烧结 3 h 后样品的 XRD 谱和在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h 后样品的 SEM 照片

Fig. 3 XRD patterns of mixed precursor powders unground and ground at 2 h and then sintered at different temperatures for 3 h and SEM images of mixed precursor powders unground and ground for 2 h and then sintered at 1 000 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h

和图 3b 可知, 在 700 °C 和 800 °C 时, 未经研磨前驱体混合粉料存在杂项峰较多, 衍射峰强度较低, 半高宽较大, 这说明此时产物的结晶性能较差, 且不为单一物相。而当温度增加到 900 °C 时, 研磨 2 h 的前驱体粉料可获得单一钼酸钽物相, 只有当温度增加到 1 000 °C 时, 未经研磨的前驱体才能获得单一钼酸钽物相。由此可见, 机械激活预处理可降低形成钼酸钽单相的温度。经机械激活处理的前驱体粉料的颗粒粒度减小(见图 1), 比表面积增大, 增加了后续固相反应时颗粒之间发生反应的接触面积。同时, 经机械激活化预处理的前驱体颗粒中晶体的结晶度随着研磨时间增加而降低, 在原料颗粒中晶体在粉碎至无定形化的过程中, 内部贮存的能量大于位错贮存能量, 因此, 后续固相反应的活化能得以降低^[25]。文献[26]认为, 机械力化学反应发生在颗粒碰撞点之间的微小区域, 局部碰撞和挤压过程中, 接触点的温度远远高于环境温度, 这种局部高温作用可促进颗粒间的化学反应, 并使颗粒在接

触碰撞点发生晶体缺陷并扩散, 因此, 所研磨颗粒表面层的晶格畸变储存部分能量, 使表面能升高, 活化能降低, 增加了后续反应活性。同时, 由图 3c 和图 3d 可知, 未经研磨的前驱体混合粉料经 1 000 °C 烧结后的色料颗粒团聚现象严重, 而经 2 h 研磨的前驱体粉料在烧结后的色料颗粒均呈类球形, 且颗粒分散程度较好。

图 4 为未经研磨和经不同时间研磨的前驱体混合粉料的 TG-DSC 曲线。由图 4a 可知, 对于未经研磨混合前驱体粉料, 在 811.5 °C 出现了 1 个明显的放热峰, 该峰正是 Ho_2MoO_6 的析晶放热引起, 这与前期研究结果一致^[13], 在 500 °C 左右的 2 个放热峰对应相关中间产物的析晶放热, 整个过程的质量损失不明显。由图 4b~图 4d 可知, 对于经不同时间研磨的前驱体混合粉料, 整体曲线与未经研磨处理的前驱体混合粉料的一致, 但是, 在 100 °C 左右出现了 1 个明显的吸热峰, 这是由于前驱体未完全干燥引起, 而此时也对应相对较大的质量损失。此外,

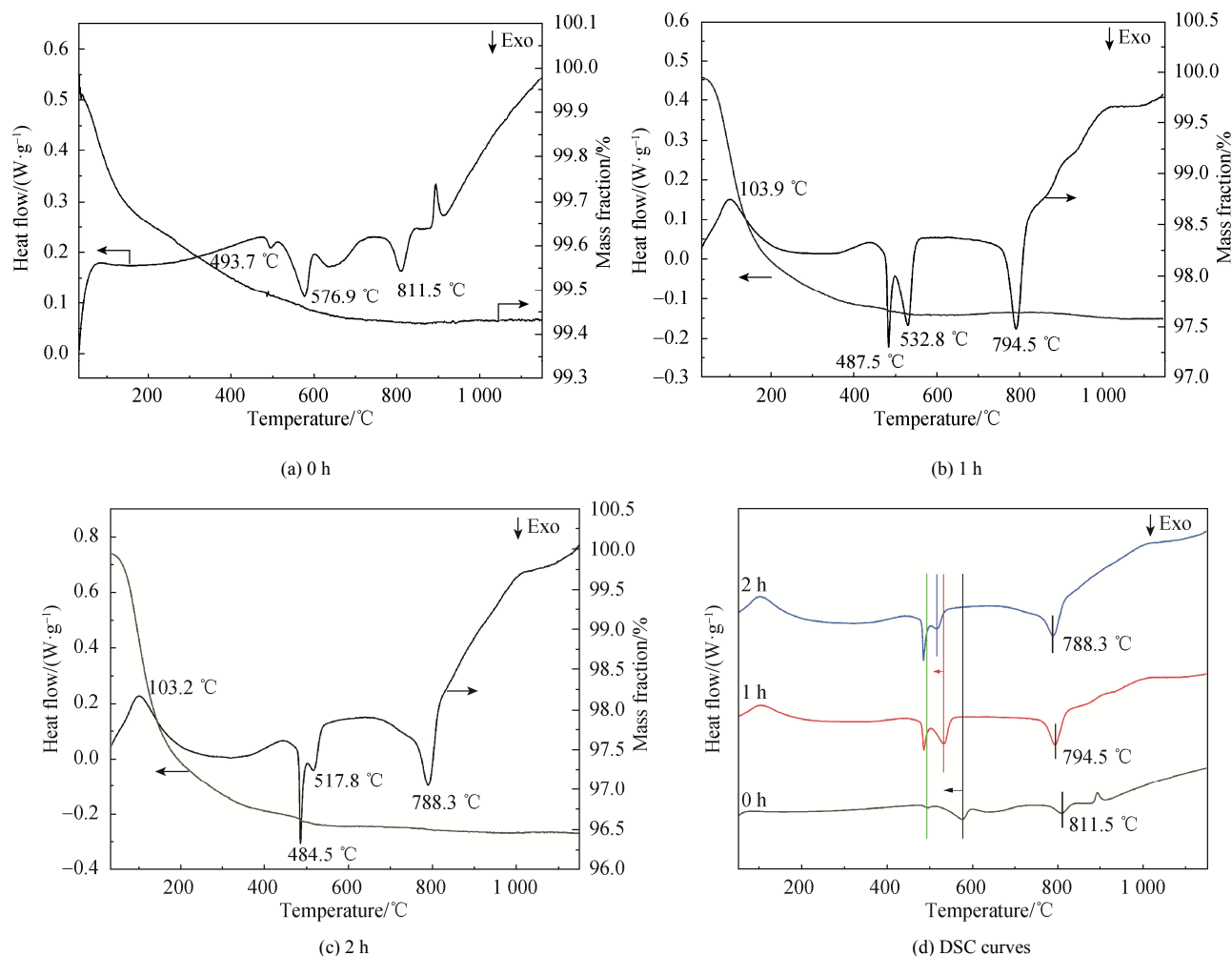


图 4 未经研磨和经不同时间研磨的前驱体混合粉料的 TG-DSC 曲线

Fig. 4 TG-DSC curves of mixed precursor powders unground and ground at different time

仅放热峰均明显地向左发生偏移。当前驱体混合粉末的研磨预处理时间为 1 h 时, 曲线上最后 1 个放热峰出现在 794.5 °C 的位置, 这表明 Ho_2MoO_6 的析晶温度可从未经研磨时的 811.5 °C 降至 794.5 °C。当前驱体混合粉末的研磨预处理时间增至 2 h 时, 曲线上最后 1 个放热峰出现在 788.3 °C 的位置, 表明 Ho_2MoO_6 的析晶温度进一步降低。很显然, 机械激活预处理有利于降低 Ho_2MoO_6 的析晶温度, 且随着机械激活预处理时间的增加, Ho_2MoO_6 的析晶温度逐渐降低(见图 3)。

图 5 为采用 2 种不同预处理方式所获得前驱体在不同烧结温度下所获得产物的 XRD 谱。由图 5 可知, 当温度为 700 °C 时, 先混合后研磨 2 h 的烧结产物中出现了明显的产物晶相, 结晶性能较好; 而分别研磨各原料 2 h 后再混合的前驱体粉末经烧结产物中明显存在较多杂相峰, 衍射峰强度较低,

半高宽增加, 这说明其结晶性较差。当温度增加到 900 °C 时, 先混合后研磨 2 h 的烧结产物中出现单一钼酸铈相, XRD 谱与标准谱匹配好。而当温度为 1 000 °C 时, 分别研磨各原料 2 h 后再混合的前驱体经烧结的产物才能获得单相钼酸铈。表明经机械激活前驱体混合粉末的方式更有利于在较低烧结温度下颗粒固相反应的进行以及单一晶相的形成, 同时, 生成产物也具有较大的平均晶粒尺寸以及较好的结晶度(见表 2)。

表 2 不同前驱体粉料经 900 °C 条件烧结所获得色料的平均晶粒尺寸和结晶度

Table 2 Average crystalline sizes and crystallinities of pigments obtained from precursors pretreated by different methods and sintered at 900 °C

Pre-treatment	Average crystalline size / nm	Crystallinity/%
Mixed before grinding	34.8±0.3	70.0±6.7
Ground before mixing	31.4±0.2	57.5±5.0

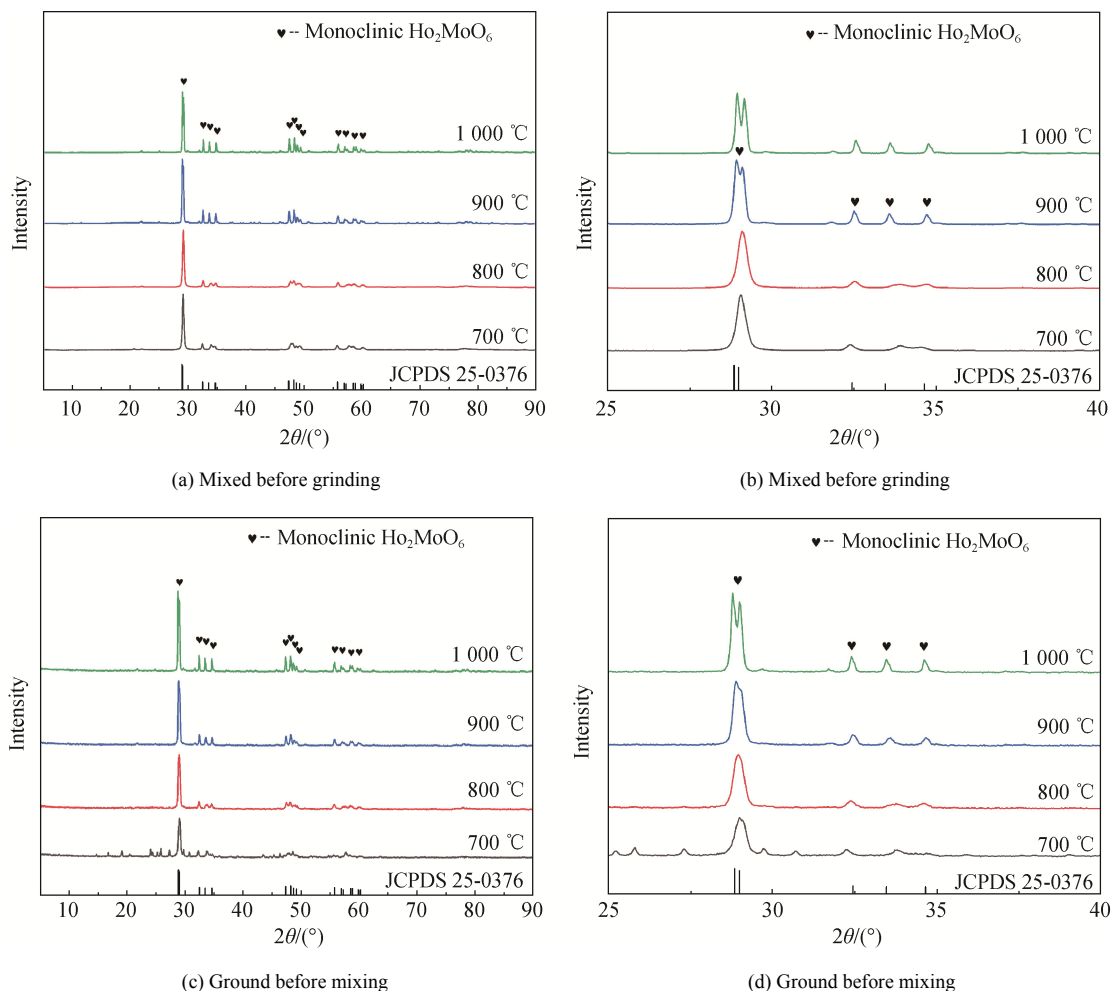


图 5 采用 2 种混料和研磨预处理方式所获得前驱体粉末在不同温度烧结 3 h 后产物的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of precursor powders pretreated by different methods and sintered at different temperatures for 3 h

2.3 颜色与变色性能

表 3 为机械激活预处理 2 h 时先混后磨和先磨

后混的前驱体粉料在 900 °C 烧结 3 h 后获得色料的色度值。由表 3 可知, 对于先混后磨方式获得的色

料,在 D65 光源下的 $L^*a^*b^*$ 值分别为 93.31、-3.39、18.93,表明色料呈浅黄绿色;在 A 光源和 F2 光源下, a^* 值和 b^* 值均为正值,但 a^* 值较小,略偏向红色调, b^* 值较大,偏向明显的黄色调,所以,色料呈浅黄色,但深浅有差异;在 F11 光源下,色料的 $L^*a^*b^*$ 值分别为 91.66、7.12、13.36,同样, a^* 值和 b^* 值均为正值,但 a^* 值较大,明显地偏向红色调, b^* 值略有降低,黄色调不明显,所以,色料呈珊瑚红色,说明色料在不同的标准光源条件下呈现出不同的颜色,表现出一种随光异色效果;但在 D65 光源下,先磨后混方式获得色料的 L^* 值(即, 95.08)比先混后磨前驱体粉料经 900 °C 条件烧结后获得的色料的 L^* 值(即, 93.31)有所增加,表明色料明度值增大,颜色变浅。同时, a^* 值和 b^* 值均减小(即, a^* 值从 -3.39 降低到 -3.99, b^* 值从 18.93 降低到 17.10),表明先磨后混方式获得色料的颜色呈较淡红色或者淡黄色,着色能力有所降低。而在其余 3 种光源下也呈现出了与 D65 光源相同的颜色变化。这主要归因于经机械激活前驱体混合粉料的方式更有利于固相反应的进行以及晶粒生长(见表 2),从而呈现较为明亮的颜色。

表 4 为先混后磨和先磨后混的前驱体粉料在 900 °C 烧结 3 h 后获得的色料在不同光源条件下的色差计算值。对于先混后磨方式所获得的色料,除了在 F2 光源和 A 光源之间的色差值只有 1.29 以外,其余 5 种组合的光源之间的色差值均大于 4.00,呈现较大色差,尤其是在 D65 光源和 F11

光源、A 光源和 F11 光源以及 F2 光源和 F11 光源 2 种光源之间的色差值均大于 8.00,呈现感觉强烈色差。由此可见,色料在不同的光源条件下具有明显的随光异色效果。而对于先磨后混方式所获得的色料,其所有 2 种光源之间的色差值相比前者均有所降低。

图 6 分别为先混合原料再研磨 2 h 和先分别研磨各原料 2 h 后再混合的前驱体粉料在 900 °C 烧结 3 h 后获得的色料在不同标准光源下的照片。结果表明,先混后磨比先磨后混前驱体粉料所获得的色料随光异色效果更为明显。

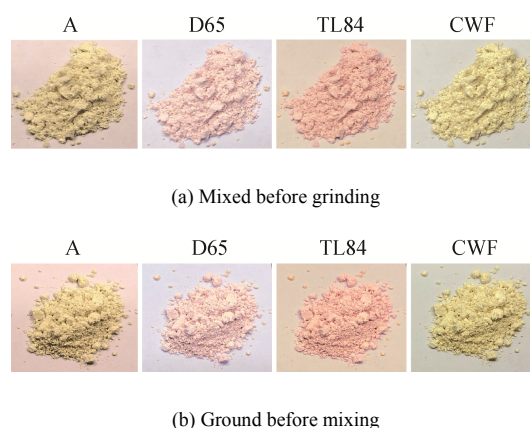


图 6 先混后磨和先磨后混的前驱体粉料在 900 °C 烧结 3 h 后获得的色料的照片

Fig. 6 Photographs of the pigments obtained from the precursor powders pretreated by two methods and sintered at 900 °C for 3 h under different standard illuminants

表 3 不同方式预处理前驱体粉料经 900 °C 条件烧结后所获得色料在不同标准光源下的 $L^*a^*b^*$ 值

Table 3 $L^*a^*b^*$ values of pigments obtained from the precursor powders pretreated by two methods and sintered at 900 °C under different standard illuminants

Pre-treatment	D65			A			F2			F11		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Mixed before grinding	93.31	-3.39	18.93	94.09	0.64	18.70	94.14	0.65	17.41	91.66	7.12	13.36
Ground before mixing	95.08	-3.99	17.10	95.70	0.07	16.49	95.72	-0.53	16.48	93.92	4.17	13.47

表 4 不同方式预处理前驱体粉料经 900 °C 烧结后所获得色料在不同光源之间的色差值(ΔE^*)

Table 4 ΔE^* values of pigments obtained from the precursor powders pretreated by two methods and sintered at 900 °C under different standard illuminants

Pre-treatment	$\Delta E^*_{(D65/A)}$	$\Delta E^*_{(D65/F2)}$	$\Delta E^*_{(D65/F11)}$	$\Delta E^*_{(A/F2)}$	$\Delta E^*_{(A/F11)}$	$\Delta E^*_{(F2/F11)}$
Mixed before grinding	4.11	4.40	12.01	1.29	8.74	8.03
Ground before mixing	4.15	3.57	9.01	0.60	5.39	5.86

图 7 为涂覆模拟色料墨水陶瓷砖面的照片。经过高温烧成以后,钼酸钦色料仍呈现出明显的随光异色效果,说明其具有较好的高温稳定性。

表 5 为分别经酸、碱处理后钼酸钦色料的色度

参数以及色差计算值(ΔE^*_{ab})。经酸碱处理对色料的红度值影响不大,黄度值有一定的衰减,但所有酸碱处理后色料的色差值均小于 1.00,表明此色料具有较好的化学稳定性。

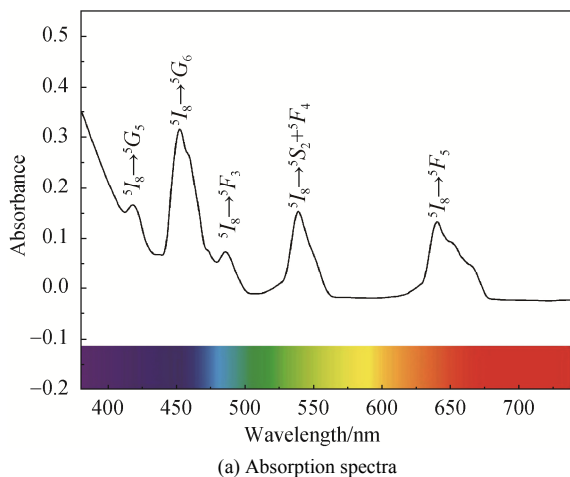


图 7 涂覆模拟色料墨水陶瓷砖面的照片

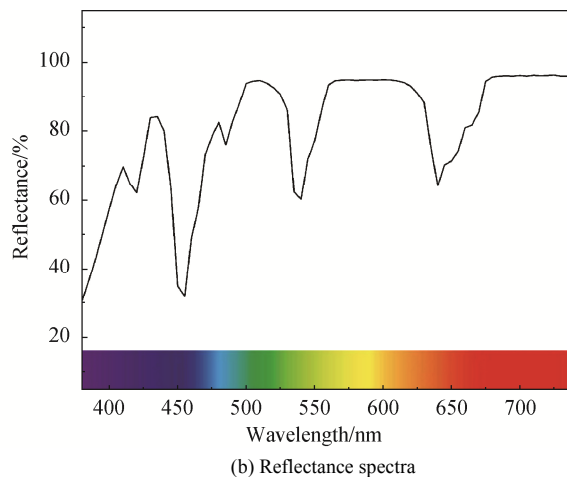
Fig. 7 Photographs of ceramic tile coated with simulated pigment ink

表 5 酸、碱处理前后钼酸铈色料的色度参数以及色差值
Table 5 Color parameters and color difference (ΔE^*_{ab}) of holmium molybdate pigments before and after chemical resistance tests

Chemical solution	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}
Before treatment	93.31	-3.39	18.93	
5% NaOH	93.65	-3.46	18.26	0.75
5% HNO ₃	93.50	-3.47	18.34	0.62
5% HCl	92.84	-3.50	18.72	0.53



(a) Absorption spectra



(b) Reflectance spectra

图 8 钼酸铈色料在可见光范围内的吸收和反射光谱

Fig. 8 Absorption and reflectance spectra of Ho₂MoO₆ pigment in visible light range

图 9 分别为 CIE 标准光源 D65、A、F2 和 F11 的相对光谱功率分布图(SPD)。根据 CIE^[22], D65 光源代表相应色温为 6 500 K 的太阳光, 由图 9 可知, D65 光源的光谱功率在可见光范围内分布的较为均匀, 蓝色波段略大于红色波段。因为钼酸铈色料在黄色/橙色/红色波段具有高反射光谱和低吸收光谱, 因此色料呈浅珊瑚红色。光源 A 为色温为 2 856 K 的白炽灯, 相对光谱功率随波长的增加而增加, 在黄色到红色的波长范围内相对光谱功率较大, 所以钼酸铈色料在 A 光源下呈黄色。F2 光源是色温为 4 230 K 的冷白荧光灯, 在蓝色、绿色和黄色区域对应较高的相对光谱功率, 根据钼酸铈的反射光谱, 色料在 F2 光源下呈黄绿色。F11 光源是色温为 4 000 K 的三基色荧光灯, 其光谱特征是在波长为 435、540 nm 和 610 nm 处有强烈的峰, 根据其反射光谱, 色料在 F11 光源下呈类珊瑚红色。

2.4 变色机理

图 8 为所合成的钼酸铈色料在可见光范围内的吸收和反射光谱。由图 8a 可知, 在波长为 418、455、485、539 nm 和 641 nm 处存在明显的吸收峰, 而这些吸收峰正好对应 Ho³⁺从基态到各个激发态的跃迁, 主要对应 $^5I_8 \rightarrow ^5G_5$ 、 $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ 、 $^5I_8 \rightarrow ^5F_3$ 、 $^5I_8 \rightarrow ^5S_2 + ^5F_4$ 和 $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ 的能级跃迁^[27-29]。一些强吸收带主要集中在波长为 400~550 nm 处的蓝色和绿色波段, 导致蓝色和绿色无法反射, 而对黄色和红色波段的吸收很弱, 则当某一波长占优势时容易反射出黄色和红色。说明钼酸铈色料可能会呈现黄色、红色及其组合色。由图 8b 可知, 钼酸铈色料的反射光谱与吸收光谱是相对应的关系, 反射率高的波段吸收率低, 反射率低的波段吸收率就高。很明显, 在中间波长(青色和黄色)和长波长(橙色和红色)区域所表现出较高的反射率, 说明此区域对应光的颜色更易呈现。

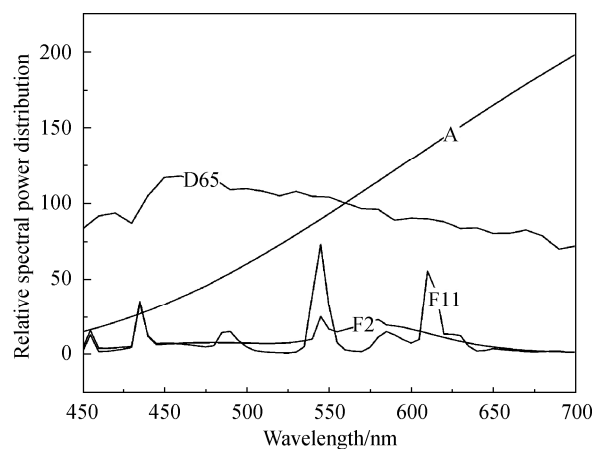


图 9 标准光源 D65 光源、A 光源、F2 光源和 F11 光源的相对光谱功率分布曲线

Fig. 9 Relative spectral power distributions of standard light sources D65, A, F2 and F11

3 结论

采用机械激活辅助固相法合成了一种具有随光异色功能的钼酸铈陶瓷色料。机械激活预处理可减小前驱体中颗粒的粒度以及晶体的结晶度,提高其反应活性,从而降低后续固相反应的烧成温度。前驱体混合粉料经研磨预处理 1 h 并在 900 °C 条件下烧结 3 h 就可获得单相钼酸铈,比未经研磨预处理的前驱体混合粉料以及先研磨 2 h 各原料后再混合的前驱体粉料所获得单相钼酸铈的烧成温度降低了 100 °C。

经机械激活预处理 2 h 的前驱体混合粉料在 900 °C 烧结 3 h 后所获得的色料在不同的光照条件(即, D65 光源、A 光源、F2 光源和 F11 光源)下呈黄色和珊瑚红色, 2 种光源之间均呈现出随光异色效果,如 D65 光源和 F11 光源之间的 ΔE^* 值可达 12.01。采用先混后磨预处理方式所获得的色料具有更好的呈色及变色效果。这主要归因于经机械激活前驱体混合粉料的方式更有利于后续固相反应的进行以及晶粒生长,致使其具有较大的晶粒尺寸以及较好的结晶度。钼酸铈色料的变色效果由 Ho^{3+} 在可见光范围内的能级跃迁和不同光源的相对光谱功率分布差异 2 方面的因素决定,从而导致色料在不同波长可见光的不同反射和吸收情形下呈现各异颜色。

钼酸铈色料具有良好的高温以及化学稳定性,可以作为一种潜在色料应用于陶瓷装饰等领域。

参考文献:

- [1] JOVANÍ M, FORTUÑO-MORTE M, BELTRÁN-MIR H, et al. Environmental-friendly red-orange ceramic pigment based on Pr and Fe co-doped $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 2210–2217.
- [2] FARBOD M, RAFATI Z. Color parameters of $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ green-blue nanopigments fabricated by the sol-gel combustion method and their efficiency for coloring the glazed tiles[J]. Ceram Int, 2016, 42(14): 15732–15738.
- [3] JOVANÍ M, SANZ A, BELTRÁN-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[J]. Dyes Pigments, 2016, 133: 33–40.
- [4] GOMES Y F, LI J, SILVA K F, et al. Synthesis and characterization of $\text{Y}(\text{In},\text{Mn})\text{O}_3$ blue pigment using the complex polymerization method (CPM)[J]. Ceram Int, 2018, 44(11): 11932–11939.
- [5] ZHANG T, Wang Y M, PAN Z D. Synthesis and characterization of Cu-/In-co-doped $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ with tunable band-gaps as high near-infrared reflective color pigments[J]. Ceram Int, 2018, 44: 18851–18862.
- [6] GANGWAR A K, KANIKA K, KEDAWAT G, et al. Single excitable dual emissive novel luminescent pigment to generate advanced security features for anti-counterfeiting applications[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(44): 13867–13877.
- [7] GANGWAR A K, NAGPAL K, KUMAR P, et al. New insight into printable europium-doped yttrium borate luminescent pigment for security ink applications[J]. J Appl Phys, 2019, 125(7): 074903.
- [8] JIN Y, LV Y, WANG C, et al. Design and control of the coloration degree for photochromic $\text{Sr}_3\text{GdNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ via traps modulation by Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}-\text{Sm}, \text{Tb}-\text{Lu}$) co-doping[J]. SENSOR ACTUAT B-CHEM, 2017, 245: 256–262.
- [9] WANG C, JIN Y, LV Y, et al. A bifunctional phosphor $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$: Red luminescence and photochromism properties[J]. J Lumin, 2017, 192: 337–342.
- [10] KE S J, WANG Y M, PAN Z D. Synthesis of $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ceramic pigment with LiCl as a mineralizer and its color property[J]. Dyes Pigments, 2014, 108: 98–105.
- [11] KE S J, WANG Y M, PAN Z D. Effects of precipitant and surfactant on co-precipitation synthesis of $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ceramic pigment[J]. Dyes Pigments, 2015, 118: 145–151.
- [12] LI X Y, WANG Y M, PAN Z D. Synthesis and color properties of neodymium-doped holmium molybdate pigments with allochroic effect[J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 21596–21607.
- [13] LI X Y, WANG Y M, PAN Z D. Effects of solution pH value and mineralizer on formation and color property of holmium molybdate pigment via co-precipitation and sintering[J]. Ceram Int, 2021, 47: 5677–5689.
- [14] 李若可, 孟俊杰, 潘志东, 等. 软机械力化学辅助固相法合成铈掺杂钇铝石榴石荧光粉及其发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(12): 1783–1789.
- [15] LI Ruoke, MENG Junjie, PAN Zhidong, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(12): 1783–1789.
- [15] 张时, 潘志东, 王燕民. 机械活化对固相法制备金红石型钛镍黄陶瓷色料的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(6): 843–851.
- [16] ZHANG Shi, PAN Zhidong, WANG Yanmin. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(6): 843–851.
- [16] 张缙, 王燕民, 潘志东. 机械激活制备硅酸锆包覆硫酸钡锌隔热色料[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 877–886.
- [17] ZHANG Ti, WANG Yanmin, PAN Zhidong. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(6): 877–886.
- [17] BALÁŽ P. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering[M]. Berlin: Springer, 2008: 257–260.
- [18] BALÁŽ P, ALÁČOVÁ A, ACHIMOVIČOVÁ M, et al. Mechanochemistry in hydrometallurgy of sulfide minerals[J]. Hydrometallurgy, 2005, 77(1–2): 9–17.
- [19] MOVCHAN T, ESIPOVA N, ERYUKIN P, et al. Mechanochemical effects in processes of corrosion of metals[J]. RUSS J GEN CHEM+, 2005, 75(11): 1681–1686.
- [20] SCHERRER P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen[J]. Math-Phys Kl, 1918, 2: 98–100.
- [21] 朱育平, 陈晓. 分峰计算结晶度的问题探讨[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(3): 41–43.
- [22] ZHU Yuping, CHEN Xiao. Res Explor Lab (in Chinese), 2010, 29(3): 41–43.
- [22] Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). Colorimetry-Technical Report. CIE Pub. No.15, 2nd ed. Vienna (Austria): Bureau Central de la CIE, 1986 (corrected reprint 1996): 35–36.
- [23] LEE Y K, POWERS J M. Color difference of four esthetic restorative materials by the illuminant[J]. Am J Dent, 2005, 18: 359–363.
- [24] 陈鼎, 严红革, 黄培云. 机械力化学技术研究进展[J]. 稀有金属, 2003, 27(2): 293–298.
- [25] CHEN Ding, YAN Hongge, HUANG Peiyun. J Rare Met (in Chinese), 2003, 27(2): 293–298.
- [25] 吴其胜, 张少明, 周勇敏, 等. 无机材料机械力化学研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2001, 19(1): 137–142.
- [26] WU Qisheng, ZHANG Shaoming, ZHOU Yongmin, et al. J Mater Sci Eng (in Chinese), 2001, 19(1): 137–142.
- [26] 陈鼎, 陈振华. 机械力化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1–45, 202–204.
- [27] RAO C S, KUMAR K U, BABU P, et al. Optical properties of Ho^{3+} ions in lead phosphate glasses[J]. Opt Mater, 2012, 35(2): 102–107.
- [28] SESHADRI M, BARBOSA L C, RADHA M. Study on structural, optical and gain properties of 1.2 and 2.0 μm emission transitions in Ho^{3+} doped tellurite glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 406(15): 62–72.
- [29] ZHOU M, ZHOU Y, SU X, et al. Around 2 μm fluorescence and energy transfer in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped tellurite glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 481: 344–351.