

# 稀土钼酸盐的光环境诱导变色效应及色度学分析

张晶萃<sup>1</sup>, 潘志东<sup>1</sup>, 张业鸿<sup>2</sup>, 陆有军<sup>3</sup>, 王燕民<sup>1,3</sup>

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广州华星光电半导体显示技术有限公司, 广州 510555;  
3. 北方民族大学材料科学与工程学院, 银川 750021)

**摘 要:** 稀土钼酸盐材料的光环境诱导变色性能与其自身吸收反射特性与光源功率分布相关。基于色度学原理, 对比国际照明委员会规定的 4 种标准光源(即 D65、A、F2 与 F11 光源)的功率分布曲线, 构建了不同光源间的差异函数, 并分析可知此类材料一般在功率分布差异显著的光源间会呈现明显色差, 当此类材料的反射率极小值位于光源差异函数的尖锐峰附近时, 在相应光源间呈现较大色差, 反之则色差较小。根据稀土离子的特征吸收谱线, 筛选出具有光环境诱导变色效应的稀土元素, 并实验验证了高温固相法所合成稀土钼酸盐变色材料。

**关键词:** 光环境诱导变色效应; 钼酸盐; 稀土材料; 色度学分析

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1541-10

网络出版时间: 2023-05-16



## Allochroic Effect and Chromaticity Analysis of Rare-Earth Molybdate Pigment

ZHANG Jingcui<sup>1</sup>, PAN Zhidong<sup>1</sup>, ZHANG Yehong<sup>2</sup>, LU Youjun<sup>3</sup>, WANG Yanmin<sup>1,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;  
2. Guangzhou China Star Optoelectronics Semiconductor display Technology, Guangzhou 510555, China;  
3. School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** Allochroic effect of rare-earth molybdate materials is related to the reflection spectrum and the power distribution of illuminants. Based on the chromaticity, the power distribution of four standard illuminants (*i.e.*, D65, A, F2 and F11) were compared for constructing the illuminant difference functions (IDF), indicating that a significant allochroic effect of the materials usually occurs between two illuminants with a great difference in the power distributions. The allochroic effect appears when the minimum reflectivity is near a sharp peak of IDF, while the color difference is small as the minimum reflectivity is far away from the sharp peak. Rare-earth ions with a potential allochroic effect were selected based on the atomic characteristic absorption spectra, and rare-earth molybdate materials synthesized via solid-state reaction were used for the related experimental validation.

**Keywords:** allochroic effect; molybdate; rare earth materials; chromaticity analysis

光环境诱导变色是稀土硅酸盐和稀土钼酸盐材料在不同光源照射下发生颜色变化的一种光学现象, 对陶瓷和玻璃材料具有独特的装饰效果, 且在光学防伪领域也具有潜在的应用效果。与光致变色和建盏釉面变色不同, 光环境诱导变色效应无需化

学反应, 在切换光源的瞬间发生, 不需要响应时间, 并且颜色无角度依赖性<sup>[1-3]</sup>。光环境诱导变色材料中通常含有稀土离子或过渡金属离子, 变色效应依赖其特征吸收谱线形成。自然界中即存在具有光环境诱导变色现象的矿物, 如金绿宝石, 因铬、钒和铁

收稿日期: 2023-01-31。 修订日期: 2023-03-14。

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: 张晶萃(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 潘志东(1977—), 男, 博士, 副教授;

王燕民(1956—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-01-31. Revised date: 2023-03-14.

First author: ZHANG Jingcui (1999—), female, Master candidate.

E-mail: 202121022523@scut.edu.cn

Correspondent author: PAN Zhidong (1977—), male, Ph.D., Associate Professor.  
WANG Yanmin (1956—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: panzd@scut.edu.cn

wangym@scut.edu.cn

的选择性吸收,随昼夜更替发生颜色变化<sup>[4-5]</sup>,具有独特的装饰性能。

早期关于光环境诱导变色材料的研究集中在陶瓷釉。如在基础釉中加入氧化钼或碳酸钼,制得变色结晶釉<sup>[6]</sup>。在硅酸钼结晶釉的基础上调整稀土变色颜料种类与用量,优化了变色结晶釉的化学组成<sup>[7]</sup>。结合稀土元素钼的电子构型,尝试了解释钼在变色釉中的变色原由<sup>[8]</sup>。近年来,人们对光环境诱导变色材料在材料成分、制备工艺优化和实际应用等方面开展了工作<sup>[9-14]</sup>。本课题组已探究了稀土硅酸盐<sup>[15-17]</sup>与稀土钼酸盐体系<sup>[18-21]</sup>的光环境诱导变色材料。其中,焦硅酸钼光环境诱导变色材料可实现粉色和紫色之间的颜色变换,所制备的变色陶瓷墨水具有分散性好、粒度分布窄和变色明显等优点。钼酸钼与掺钼钼酸钼材料具有更为丰富的色域,变色性能良好。钼酸钼与掺钼钼酸钼材料同样具有良好的变色效果,且兼具近红外反射特性。

文献[18–19,22–23]报道,光环境诱导变色的机理分析仅基于稀土离子能级跃迁理论与材料吸收光谱的解释,其相关色度学和变色效果的仍有待于深入探究和分析。一般地,光环境诱导变色效应取决于照射光源在不同波段的功率分布与材料反射光谱的共同作用。因此,本工作借助色度学理论,构建关键函数,经过假设简化后,分析采用高温固相法所合成的稀土钼酸盐(如  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  与  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$ )材料的光环境诱导变色效应,并进行实验验证,为开发新型光环境诱导变色材料提供一定的相关理论分析与指导。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

按照化学计量比称取原料氧化钼( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 纯度 99.5% (质量分数))、氧化钼( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , 纯度 99.9%)与氧化钼( $\text{MoO}_3$ , 纯度 99.5%),加入适量无水乙醇,在玛瑙研钵中充分研磨均匀混合后,置于快速升温箱式电炉(SSJ-14C)中,在 1 200 °C 煅烧 3 h,经高温固相法所得到了  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ 。另外,采用同样方法分别在 1 000 °C 和 1 200 °C 温度下烧结制得  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  与  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$ 。

### 1.2 样品表征

用 Lambda950 型紫外–可见–近红外分光光度计测定样品的漫反射光谱,粉末参比物为  $\text{BaSO}_4$ ,测试波长范围为 380.0~780.0 nm,步长为 5.0 nm。用

X-rite 8200 型色度仪测试样品的 CIE  $L^*a^*b^*$  色彩空间坐标,其中: $L^*$ 代表明度值; $a^*$ 代表红绿值; $b^*$ 代表黄蓝值。使用国际照明委员会指定的 4 种常用标准光源 D65、A、F2 及 F11,每个样品测试 3 次后取平均值<sup>[24]</sup>。样品的色差  $\Delta E$  根据测试得到的  $L^*a^*b^*$  值由式(1)计算,表示样品颜色在 CIE  $L^*a^*b^*$  色彩空间坐标中的距离,可直观表明颜色差异的大小。

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

式中: $\Delta E$  小于 0.5 为微小色差,视觉极微;0.5~1.5 为小色差,视觉轻微;1.5~3.0 为较小色差,能够视觉;3.0~5.0 为较大色差,视觉明显;5.0 以上为大色差,视觉强烈<sup>[25]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准光源的功率分布特征

物体的颜色受自身对光的反射特征与照射光源功率分布的特点共同影响。因此,分析材料的光环境诱导变色效应时,应基于材料反射光谱、光源功率分布及二者之间的相关性。在此过程中,材料常用颜色坐标为 CIE  $L^*a^*b^*$  均匀颜色空间,光源的颜色通常使用 CIE1931 XYZ 表色系统。为方便计算需将二者相互转换,换算后  $\Delta E$  可根据 CIE1931 XYZ 坐标计算。

假设 2 种不同光源( $S_1$  和  $S_2$ )的功率分布分别为  $S_1(\lambda)$  和  $S_2(\lambda)$ ,其红色、绿色和蓝色分量分别是  $X_{01}$ 、 $Y_{01}$ 、 $Z_{01}$  和  $X_{02}$ 、 $Y_{02}$ 、 $Z_{02}$ ;在此对应光源照射下样品颜色中红色、绿色和蓝色分量分别由  $X_1$ 、 $Y_1$ 、 $Z_1$  和  $X_2$ 、 $Y_2$ 、 $Z_2$  表示;则在光源  $S_1$  和光源  $S_2$  之间样品的  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  可由式(2)~式(4)计算,进而得到表征变色材料在 2 种不同光源照射下产生的色差  $\Delta E$ 。据此可知,光环境诱导变色材料的变色行为由照射光源的功率分布特征与材料本身反射光谱特点共同作用而产生。

$$\Delta L^* = 116 \left[ \left( \frac{Y_1}{Y_{01}} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y_2}{Y_{02}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2)$$

$$\Delta a^* = 500 \left[ \left( \frac{X_1}{X_{01}} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{X_2}{X_{02}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] -$$

$$500 \left[ \left( \frac{Y_1}{Y_{01}} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y_2}{Y_{02}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (3)$$

$$\Delta b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y_1}{Y_{01}} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y_2}{Y_{02}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] - 200 \left[ \left( \frac{Z_1}{Z_{01}} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z_2}{Z_{02}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (4)$$

为进一步分析, 采用简化后的  $I_X$ 、 $I_Y$  和  $I_Z$  分别代表样品红色、绿色和蓝色分量差异, 即样品在两不同光源之间红色、绿色和蓝色分量的差异因子。

$I_X$ 、 $I_Y$  和  $I_Z$  越大, 则  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  的绝对值越大, 从而呈现出更为明显的色差。

$$I_X = \frac{X_1}{X_{01}} - \frac{X_2}{X_{02}} = \int_{380}^{780} R \left( \frac{x_{10} S_1}{X_{01}} - \frac{x_{10} S_2}{X_{02}} \right) d\lambda \quad (5)$$

$$I_Y = \frac{Y_1}{Y_{01}} - \frac{Y_2}{Y_{02}} = \int_{380}^{780} R \left( \frac{y_{10} S_1}{Y_{01}} - \frac{y_{10} S_2}{Y_{02}} \right) d\lambda \quad (6)$$

$$I_Z = \frac{Z_1}{Z_{01}} - \frac{Z_2}{Z_{02}} = \int_{380}^{780} R \left( \frac{z_{10} S_1}{Z_{01}} - \frac{z_{10} S_2}{Z_{02}} \right) d\lambda \quad (7)$$

同时, 将式(5)~式(7)里括号可描述光源  $S_1$  和光源  $S_2$  差异的函数定义为光源差异函数(IDF), 记作  $S_1$ - $S_2$ 。在本工作中, 将光源  $S_1$  和光源  $S_2$  替换为标准光源 D65、标准光源 A、标准光源 F2 和标准光源 F11 中的任意 2 个, 即可得到一系列表示标准光源之间差异的光源差异函数。

图 1 为标准光源 D65、标准光源 A、标准光源 F2 和标准光源 F11 的相对光谱功率分布曲线。由图 1 可知, 标准光源在可见光波长范围内的功率分布存在显著差异。

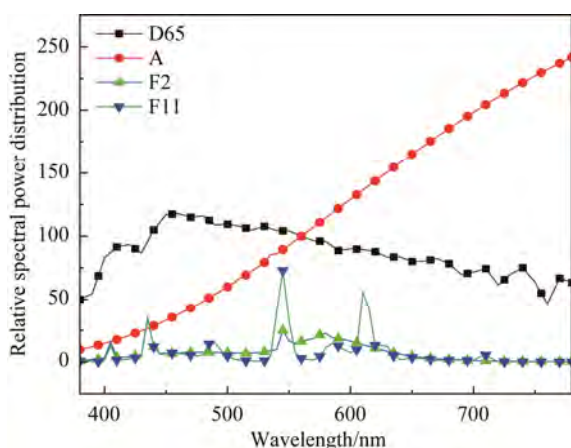


图 1 标准光源 D65、标准光源 A、标准光源 F2 和 F11 的相对光谱功率分布曲线

Fig. 1 Relative spectral power distributions of standard light sources D65, A, F2 and F11

图 2 为标准光源之间的差异函数曲线。由图 2 可知, 不同光源之间红、绿、蓝色分量的差异。  $x_{10}$  加

权函数为光源红色分量;  $y_{10}$  加权函数为绿色分量;  $z_{10}$  加权函数为蓝色分量, 各颜色分量曲线在 380.0~780.0 nm 波段积分均为零。全反射体在全波段的反射率为 100%, 在任何标准光源下都接近白色。因此, 在任意二种标准光源间, 全反射体的颜色几乎无差异。对于非全反射体, 反射曲线存在起伏。样品在 2 种光源间的差异因子不再为零, 呈现丰富多彩的颜色, 并可能出现光环境诱导变色现象。结合  $\Delta E$ 、 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  值的计算, 可分析材料的呈色和变色效应。

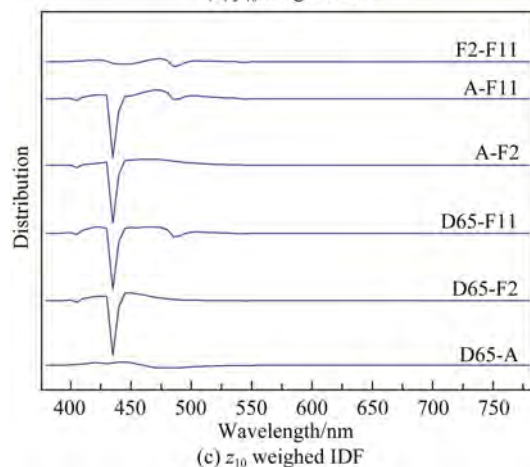
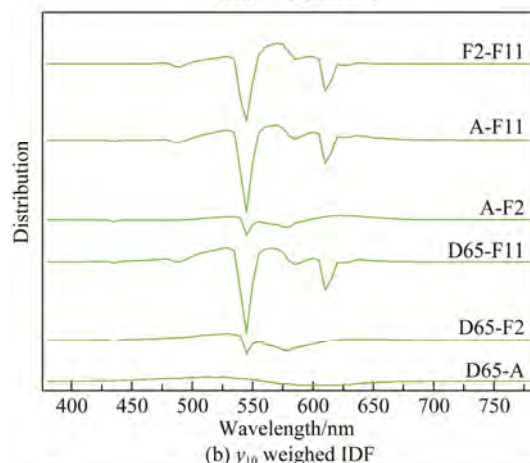
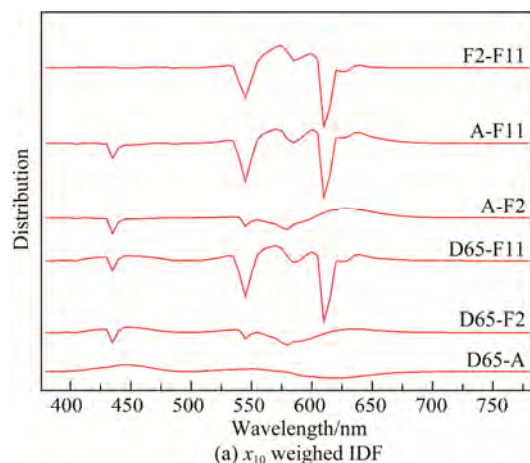


图 2 光源差异函数曲线

Fig. 2 Illuminant difference functions (IDF)

图 3 为各光源差异函数与其  $x$  轴所围面积, 若面积越大, 所代表光源之间存在的差异越大。由图 3 可知, 材料在光源 D65 与光源 F11 或光源 A 与光源 F11 之间出现明显色差的可能性较大; 当材料对光的反射与其产生协同效应时, 即可产生色差。

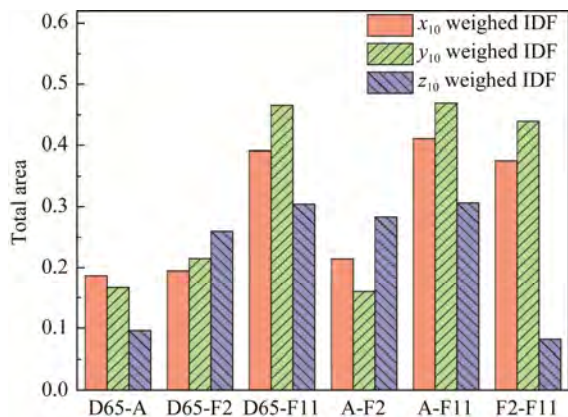


图 3 各光源差异函数与其  $x$  轴所围成的面积

Fig. 3 Total area enclosed by illuminant difference functions and the  $x$ -axis.

## 2.2 变色材料的反射光谱极值

表 1 为反射率极值的位置对  $I_X$  的影响, 对  $I_Y$ 、 $I_Z$  的影响同理。 $I_X$ 、 $I_Y$ 、 $I_Z$  值为变色效应的基础, 由表 1 可知, 为了得到具有显著色差的材料, 需要调控材料的反射光谱, 使其反射率的极值点位于光源差异函数的正区间或负区间内, 而不是零点附近。

表 1 反射率极值的位置对  $I_X$  的影响

Table 1 Influence of local low/high reflectance on  $I_X$

| $x_{10}$ weighed IDF | Low/high reflectance | Values of $I_X$  |
|----------------------|----------------------|------------------|
| Positive             | High reflectance     | $I_X > 0$        |
| Positive             | Low reflectance      | $I_X < 0$        |
| Negative             | High reflectance     | $I_X < 0$        |
| Negative             | Low reflectance      | $I_X > 0$        |
| Zero                 | High reflectance     | $I_X$ is about 0 |
| Zero                 | Low reflectance      | $I_X$ is about 0 |

结合材料反射光谱与光源差异函数可判断  $\Delta E$ 、 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  值。光源 F11 与其它光源之间,  $y_{10}$  加权的光源差异函数在 540.0~550.0 nm 波段有 1 个负的尖锐峰(见图 2)。若材料在该波长范围内的反射率显著减小, 由式(2)可知, 在 F11 和其它光源之间将产生正的  $\Delta L^*$ , 且反射率越低,  $\Delta L^*$  的数值越大; 若材料在该波长范围内的反射率增大, 则产生相反的变化。同理, 可分析光源差异函数其余尖锐峰对  $\Delta E$ 、 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  值的影响。

当尖锐峰出现重叠时, 情况较为复杂。 $x_{10}$  与  $y_{10}$  加权的光源函数尖锐峰在多个光源间高度重合; 根据式(3),  $\Delta a^*$  同时受此二光源差异函数的影响, 且

红绿分量对  $\Delta a^*$  的作用相互抵消, 难以直接分析材料反射率降低对其色度的影响。为简化分析, 将材料反射光谱拆解为两部分。一部分为在  $\lambda_1$  到  $\lambda_2$  有限波长范围内的反射率极值波段, 该波段对变色性能影响显著; 一部分为可见光范围内其余波段的反射光谱。将两种光源的红绿分量做归一化处理, 并结合材料的呈色特点, 能够推理得到  $\Delta a^*$  的决定因素。 $\Delta a^*$  的变化取决于  $y_{10}$  加权的光源差异函数与  $x_{10}$  加权的光源差异函数尖锐峰面积。如在 540.0~550.0 nm 波段,  $y_{10}$  加权的光源差异函数的尖锐峰面积大于  $x_{10}$  加权的光源差异函数, 线性变化的系数是负的; 当材料在 540.0~550.0 nm 波段的反射率减小时, F11 和其它光源之间的  $\Delta a^*$  减小, 反之 F11 和其它光源之间的  $\Delta a^*$  增大。因此, 通过以上方法, 在  $x_{10}$  与  $y_{10}$  加权的光源差异函数尖锐峰重叠波段, 也可根据材料反射率的变化预测  $\Delta a^*$  值大小, 进而评价其变色效应。

因此, 已能够依据反射光谱特征对其在不同光源照射条件下的  $\Delta E$ 、 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  变化趋势进行预测, 为通过改变材料成分调控其漫反射光谱, 进而优化其光环境诱导变色性能提供了思路。

光环境诱导变色材料的变色性能主要源于其成分中的稀土着色离子, 通过分析稀土离子的特征吸收谱线可推断变色材料的呈色和变色行为。若稀土离子在光源差异函数尖锐峰处存在多条谱线, 则可能呈现优异的变色性能。

表 2 为常见稀土化合物的吸收谱线。由表 2 可知, 因光源之间的差异均出现在 440.0、550.0 nm 和 610.0 nm 波长附近(见图 2), 所以含  $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  离子的材料可能存在明显的变色效应。其中,  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  均已有关变色材料的报道。

表 2 稀土离子吸收光谱主吸收峰波长<sup>[26-27]</sup>

Table 2 Main peak wavelength of rare-earth ions absorption spectrum<sup>[26-27]</sup>

| Ions             | Main peak wavelength absorption spectrum in visible range/nm |
|------------------|--------------------------------------------------------------|
| $\text{Pr}^{3+}$ | 446, 473, 482, 595                                           |
| $\text{Nd}^{3+}$ | 530, 575, 588                                                |
| $\text{Sm}^{3+}$ | 405, 591                                                     |
| $\text{Eu}^{3+}$ | 393, 466                                                     |
| $\text{Ho}^{3+}$ | 447, 457, 461, 540, 640                                      |
| $\text{Er}^{3+}$ | 448, 520                                                     |
| $\text{Tm}^{3+}$ | 683                                                          |

## 2.3 稀土钼酸盐材料变色行为的色度学

采用高温固相法所合成 3 种具有显著变色效应的稀土钼酸盐材料(如  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  与  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$ )验证上述推论。

表 3 为样品在不同标准光源下的  $L^*a^*b^*$  值。图 4 为对应于表 3 中样品在不同标准光源下的颜色。由表 3 和图 4 可知,  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  与  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  和  $\Delta E$  均存在差异, 这是由于晶体结构与稀土着色离子的不同, 导致样品在不同波段的反射率发生变化。

图 5 为样品漫反射光谱与部分光源下的  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  值。钼酸钕的变色效应主要源于钕离子的特征吸收, 由图 5a 可知,  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  漫反射光谱相似, 均在 522.0 nm 和 575.0 nm 波长附近存在反射率极小值; 同时,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  为单斜晶系,  $\text{Nd}^{3+}$  为 4 配位。 $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  为四方晶系,  $\text{Nd}^{3+}$  为 8 配位, 所属晶系与配位数的不同, 使各波段反射率略有差异。位于波长 575.0、522.0 nm 与 780.0 nm 的强吸收峰使样品在不同光源下呈现介于品红与靛青之间的色彩, 因此, 样品  $a^*$  值通常为负, 而  $b^*$  值为负。

$\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  晶体结构类似, 但不同稀土离子可使得漫反射光谱存在较大差异。 $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  的反射率极小值位于约 455.0 nm、545.0 nm 和 645.0 nm 波长处, 色料颜色偏橘黄,  $b^*$  值较高(见图 5c)。

表 3  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  与  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  在不同标准光源下的  $L^*a^*b^*$  值

Table 3  $L^*a^*b^*$  values of  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  between different illuminants

| Phase                         | Illuminant | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$  |
|-------------------------------|------------|-------|-------|--------|
| $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$     | A          | 74.30 | 4.13  | -12.46 |
| $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$     | D65        | 74.55 | 3.21  | -12.18 |
| $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$     | F2         | 72.89 | -5.09 | -14.57 |
| $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$     | F11        | 75.77 | -5.09 | -10.35 |
| $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ | A          | 70.63 | 14.94 | -21.46 |
| $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ | D65        | 70.66 | 15.12 | -23.01 |
| $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ | F2         | 68.28 | 4.34  | -28.05 |
| $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ | F11        | 76.50 | 3.61  | -14.91 |
| $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$     | A          | 87.41 | 1.76  | 28.28  |
| $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$     | D65        | 86.16 | -3.38 | 28.51  |
| $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$     | F2         | 87.52 | 2.28  | 27.02  |
| $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$     | F11        | 83.16 | 13.69 | 19.71  |

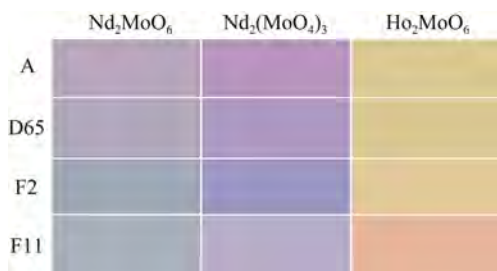


图 4  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  与  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  在不同标准光源下的颜色

Fig. 4 Color of  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  under different illuminants

在波长为 522.0 nm 处,  $x_{10}$  加权的光源 D65-F11、光源 A-F11 和光源 F2-F11 差异函数值接近于零, 而  $y_{10}$  加权的光源差异函数值为正。根据式(2)~(4),  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  位于波长为 522.0 nm 处的反射率极小值在 F11 光源与其他光源之间产生正的  $\Delta a^*$  以及负的  $\Delta L^*$  和  $\Delta b^*$ 。

光源但  $x_{10}$  加权的光源 D65-F11、光源 A-F11 和光源 F2-F11 差异函数数值与  $y_{10}$  加权函数接近。由于二者的变化对  $\Delta a^*$  的影响是相反的, 故此处反射率极小值对光源 D65、光源 A、光源 F2 和光源 F11 之间  $\Delta a^*$  的影响不大。

与  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  相比,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  的变色效应更为明显, 且在光源 D65-F11、光源 A-F11 和光源 F2-F11 间, 二者的  $\Delta E$  值相差较大。 $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  在上述光源组合下的  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  值变化情况变化趋势大体相同, 归因于光源差异函数相似(见图 5b)。在 380.0~430.0 nm 波段,  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  的反射率明显低于  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , 而光源 D65-F11、光源 A-F11 和光源 F2-F11 的  $x_{10}$  和  $z_{10}$  加权函数在该波段为正值。因此  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  相较  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\Delta a^*$  值较小,  $\Delta b^*$  值较大。 $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  的  $\Delta a^*$  为正值,  $\Delta b^*$  为负值, 因此  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  的  $\Delta a^*$  与  $\Delta b^*$  绝对值在上述 3 种光源组合间均明显增大。另外, 在 510.0~540.0 nm 波段,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  反射率明显低于  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ , 此处  $y_{10}$  加权函数为正值, 使  $\Delta b^*$  数值进一步减小, 同时也会使  $\Delta L^*$  数值减小, 导致  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  色差更为明显。

$\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  在光源 D65-F11、光源 A-F11 和光源 F2-F11 光源间的色差显著, 归因于上述光源  $x_{10}$  与  $y_{10}$  加权的差异函数均在 540.0~550.0 nm 波段出现尖锐的负峰, 且此处  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  存在较大的吸收峰。光源 F11 与其他光源之间均产生正的  $\Delta L^*$  和  $\Delta b^*$ (见图 5 d)。同时,  $y_{10}$  加权的光源差异函数的尖锐峰面积大于  $x_{10}$  加权的光源差异函数, 故上述光源间的  $\Delta a^*$  为负值。三者协同作用增强了光源 F11 与其余光源间的  $\Delta E$ 。

表 4  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  与  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  在各光源之间的  $\Delta E$

Table 4  $\Delta E$  of  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  between different illuminants

| Phase                         | $\Delta E$ |       |       |        |         |        |
|-------------------------------|------------|-------|-------|--------|---------|--------|
|                               | A-D65      | A-F2  | A-F11 | D65-F2 | D65-F11 | F2-F11 |
| $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$     | 1.00       | 9.56  | 9.57  | 8.79   | 8.58    | 5.10   |
| $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ | 1.57       | 12.70 | 14.34 | 12.13  | 15.23   | 15.52  |
| $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$     | 5.29       | 1.37  | 15.29 | 6.01   | 19.44   | 14.23  |

对比  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  的吸收峰均落在光源差异函数尖锐峰附近。位于波长为 455.0 nm 处吸收峰与部分  $z_{10}$  加权的函数负尖锐峰

重叠, 位于波长为 545.0 nm 处吸收峰则与  $x_{10}$  和  $y_{10}$  加权的函数负尖锐峰重叠, 覆盖红绿蓝 3 个分量, 因此其变色性能强于  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 。

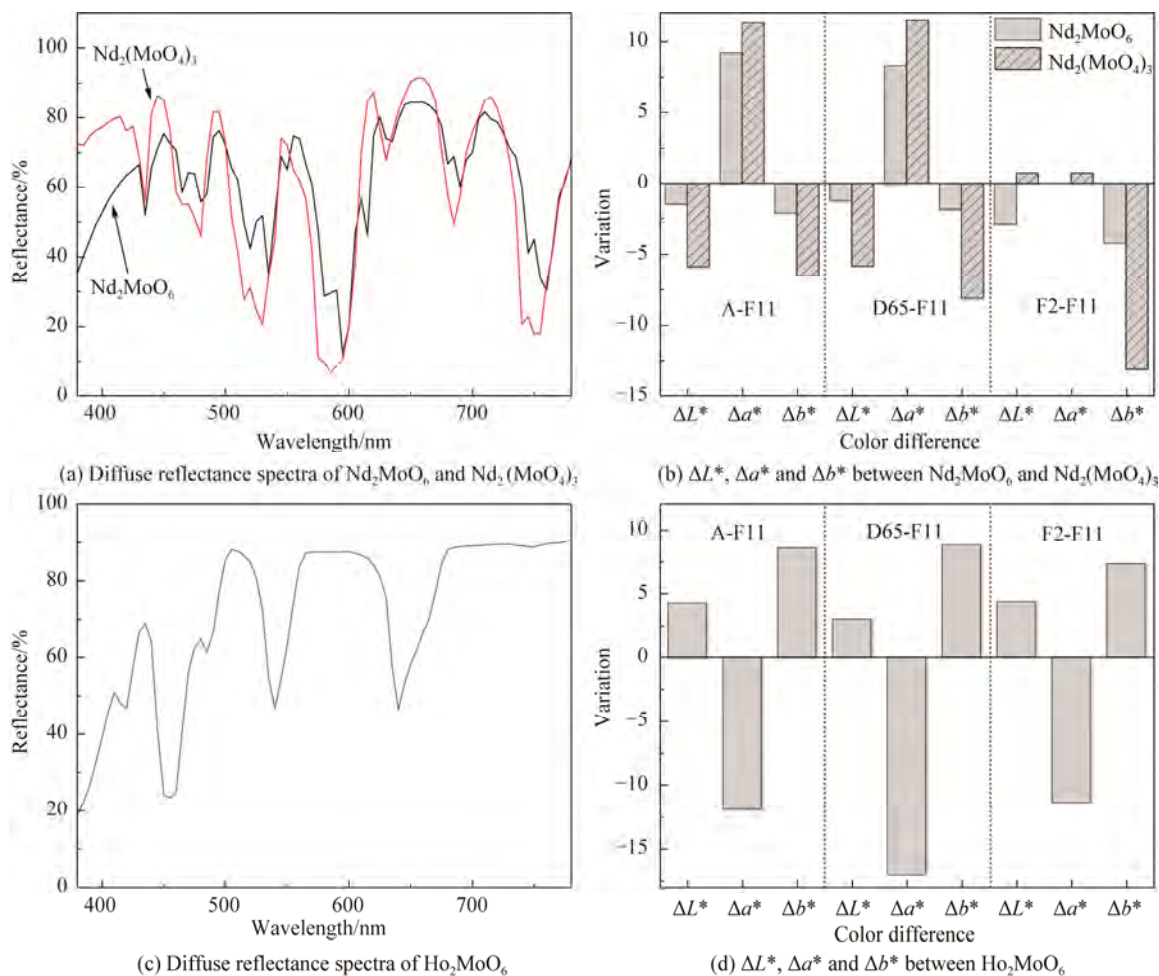


图5  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  与  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  的漫反射光谱与部分光源下的  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  值

Fig. 5 Diffuse reflectance spectra and  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  and  $\Delta b^*$  of samples

### 3 结论

以色度学理论为基础, 围绕标准光源的功率分布和稀土钼酸盐材料的反射光谱, 建立了光源差异函数, 用于解释光环境诱导变色效应, 可协助光环境诱导变色材料的调控。光源差异函数表明, 在光源 F11 与光源 D65、光源 F11 与光源 A 之间, 稀土钼酸盐变色材料易产生显著色差。若材料反射光谱反射率的极小值与光源差异函数极值位于同一波段, 则此类材料的变色性能较好, 反之亦然。

根据材料反射光谱, 可预测其不同光源间的呈色与变色情况。若稀土钼酸盐材料的反射光谱存在多个反射率极小值, 则对  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  的影响可能出现增强或抵消作用, 需要根据此类材料在不同波段反射率变化对特定光源组合之间

$\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  的影响分析其  $\Delta E$ 。基于光源差异函数, 可推断不同着色稀土离子的特征吸收对材料  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  的影响。适当方式调整材料的吸收特征, 如替换着色稀土离子、掺杂、改变离子所处的配位场等, 可调控此类材料在不同光源间的变色效果。进而推断变色强烈的稀土离子包括  $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  等。

经 3 种具有变色效应的稀土钼酸盐材料实验验证表明,  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  光环境诱导变色材料的变色效应主要源于  $\text{Nd}^{3+}$  波长为 521.8 nm 和 574.5 nm 处的吸收谱线。二者均位于光源差异函数曲线的极值处, 且比较接近, 可协同作用增加  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$ , 获得较大的  $\Delta E$ 。 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  变色性能更为优异。这主要归因于二者的漫反射光谱在 380.0–430.0 nm 和 510.0–540.0 nm 波段分离, 对

$\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 和  $\Delta b^*$ 值的贡献存在差异, 进而导致  $\Delta E$  变化。 $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  的着色稀土离子不同,  $\text{Ho}_2\text{MoO}_6$  漫反射光谱 2 个吸收峰均接近光源差异函数的尖锐峰, 使其变色性能强于  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  与  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 。

#### 参考文献:

- [1] GUO R S, HU K, HE P, et al. Photochromic nanocellulose composite films with excellent anti-UV capacity[J]. Appl Phys A, 2020, 126(10): 812.
- [2] 黄旭春, 展红全, 刘权, 等. 釉熔体中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的析晶过程及釉面呈色[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(9): 2448–2454.  
HUANG Xuchun, ZHAN Hongquan, LIU Quan, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(9): 2448–2454.
- [3] 展红全, 吴传琦, 宋艺辉, 等. 基于非晶光子晶体结构的釉面可见光反射增强机理[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 894–902.  
ZHAN Hongquan, WU Chuanqi, SONG Yihui, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(6): 894–902.
- [4] 余炼钢. 蓝、绿色宝石变色机理的谱学解析[J]. 超硬材料工程, 2018, 30(3): 51–56.  
YU Liangang. Superhard Mater Eng(in Chinese), 2018, 30(3): 51–56.
- [5] XIE F, CAO Y, RANCHON C, et al. Explanation of the colour change in alexandrites[J]. Sci Rep, 2020, 10(1): 6130.
- [6] 陆小荣. 变色结晶釉的研制[J]. 江苏陶瓷, 1997, 30(4): 3–4.  
LU Xiaorong. Jiangsu Ceram(in Chinese), 1997, 30(4): 3–4.
- [7] 于长风, 朱小平, 张脉官, 等. 稀土氧化物对变色结晶釉呈色的影响[J]. 中国陶瓷工业, 2002, 9(5): 9–14.  
YU Changfeng, ZHU Xiaoping, ZHANG Maiguan, et al. China Ceram Ind(in Chinese), 2002, 9(5): 9–14.
- [8] 耿谦. 稀土钇在釉中的变色机理[J]. 江苏陶瓷, 2004, 37(2): 12–14.  
GENG Qian. Jiangsu Ceram(in Chinese), 2004, 37(2): 12–14.
- [9] 黎先财, 吴瑞, 陈卫玲, 等. Er 或 Nd 组合着色的新型陶瓷变色颜料的研究[J]. 稀土, 2000, 21(3): 19–22.  
LI Xiancai, WU Rui, CHEN Weiling, et al. Chin Rare Earths(in Chinese), 2000, 21(3): 19–22.
- [10] 黎先财, 吴瑞, 林宝启. Er-Cu 与 Nd-Cu 陶瓷光致变色颜料的研究[J]. 中国陶瓷工业, 1998, 5(4): 13–14.  
LI Xiancai, WU Rui, LIN Baoqi. China Ceram Ind(in Chinese), 1998, 5(4): 13–14.
- [11] 李彦斌. 钕离子掺杂锆酸钙基变色色料的合成研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.  
LI Yanbin. Synthesis of  $\text{Nd}^{3+}$  doped calcium zirconate-based changing colour pigment(in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [12] FENG L, LI L Q, ZHANG M Q, et al. Novel and environment-friendly high NIR reflectance color pigments based on Fe, Pr, Ho, Nd, Er and Ce doped lithium aluminum molybdate: Synthesis and properties[J]. Ceram Int, 2022, 48(20): 30630–30639.
- [13] FENG L, LI L Q, ZHANG M Q, et al. Novel and environment-friendly high NIR reflectance color pigments based on Fe, Pr, Ho, Nd, Er and Ce doped lithium aluminum molybdate: synthesis and properties[J]. Ceram Int, 2022, 48(20): 30630–30639.
- [14] JING J, ZHANG Y S, SUN J X, 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[J]. Dyes Pigments, 2018, 150: 9–15.
- [15] KE S J, PAN Z D, WANG Y M, et al. Preparation and characterization of neodymium disilicate ceramic ink by mechanical grinding[J]. Ceram Int, 2018, 44(1): 836–842.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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(4): 5677–5689.
- [20] 李向钰, 王燕民, 潘志东. 随光异色功能钼酸铈陶瓷色料的合成[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 750–758.  
LI Xiangyu, WANG Yanmin, PAN Zhidong. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(3): 750–758.
- [21] ZHANG Y H, LI X Y, PAN Z D, et al. Allochroic effect of praseodymium doped neodymium molybdate pigment synthesized by solid-state reaction[J]. Ceram Int, 2022, 48(14): 20372–20387.
- [22] LIU S, ZHANG S, LI X D, et al. Synthesis and characterization of a new high near-infrared reflectance yellow pigment:  $\text{Bi}_{2-x}\text{Er}_x\text{MoO}_6$ [J]. Ceram Int, 2023, 49(3): 5456–5465.
- [23] WANG Z W, WANG Y Q, SUBRAMANIAN M A, et al. Structure and functional properties of oxides in the  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system: Phosphors, pigments and catalysts[J]. PROG SOLID STATE CH, 2022, (68): 100379.
- [24] 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.
- [25] LEE Y K, POWERS J M. Color difference of four esthetic restorative materials by the illuminant[J]. Am J Dent, 2005, 18(5): 359–363.
- [26] 干福熹, 姜中宏, 蔡英时. 无机玻璃中稀土氧化物的光学及光谱性质: II. 三价稀土离子的吸收光谱[J]. 科学通报, 1963, 8(12): 41–44.  
GAN Fuxi, JIANG Zhonghong, CAI Yingshi. Chin Sci Bull(in Chinese), 1963, 8(12): 41–44.
- [27] 茅森, 毛涵芬, 应雄信, 等. 掺稀土离子玻璃的吸收光谱[J]. 中国激光, 1992, 19(8): 589–592.  
MAO Sen, MAO Hanfen, YING Xiongxin, et al. Chin J Lasers(in Chinese), 1992, 19(8): 589–592.