

水热法制备高熵碳酸盐及其颜色特征

任 洁, 杨 铎, 时 军, 王 晶

(大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028)

摘 要: 高熵碳酸盐固溶体因其鲜艳的色彩可被应用于颜料领域, 同时其较高的近红外反射率也有用作隔热材料的潜能。本实验采用水热法, 通过改变单一组元 Cu、Fe 和 Mn, 保持其他 4 组元为 MgCoNiZn 不变, 制备出 3 种五元等摩尔高熵碳酸盐固溶体。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、紫外-可见-近红外分光光度计、CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色度坐标、Kubelka-Munk 函数分析等对所合成的陶瓷粉体的晶体结构、颜色性能、反射性能等进行表征。结果表明, 3 种五元素组合均形成了单相高熵碳酸盐, 且随着 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 半径逐渐增大, 晶格常数相应增大。通过组元的改变可以调节高熵碳酸盐的颜色, 第 5 组元为 Fe^{2+} 时呈橙红色, Cu^{2+} 时呈灰绿色, Mn^{2+} 时呈浅紫色, 相应的禁带宽度值也逐渐增大, 吸收边缘相应的发生蓝移。此外还测得 3 种样品在 780~2 500 nm 波段具有不同的近红外反射率, 最高可达 78.64%, 有望在高反射隔热材料领域进行应用开发。

关键词: 高熵陶瓷; 碳酸盐固溶体; 水热法; 颜色表征; 近红外反射

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1987-09

网络出版时间: 2024-05-22



近年来随着“热岛效应”^[1]的出现, 在人类生活的地方产生了热量积累, 升高的气温不仅使得人类生活环境舒适度大幅降低, 更增加了制冷设备的能量消耗^[2-3]。因此, 高近红外反射的隔热材料应运而生, 这类无机色料在节能、隔热、色釉料等领域具有很广阔的应用前景^[4-6]。

目前用作隔热涂料的成分多为稀土-过渡金属复合氧化物^[7], Raj 等^[8]采用高温固相法, 通过掺杂铋离子合成出具有优异黄度值且具有高近红外反射率的黄色颜料 $\text{Sr}_2\text{M}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Zr}$)。Vishnu 等^[9]在白色颜料 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 中掺杂过渡金属元素钼(Mo)而得到一种黄色颜料, 这种颜料环境友好, 可以替代含有重金属元素的黄色颜料。Jovaní 等^[10]通过过渡金属元素 Fe 及稀土元素 Tb 双掺杂 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 制备出一种近红外反射率很高的深红色环保颜料。虽然这类无机色料具有较高的日光反射率及近红外反射率, 且较为稳定, 耐候性优异^[11-12], 但是稀土

材料开采困难、价格昂贵在一定程度上限制其大规模应用。

而过渡金属高熵陶瓷无机粉体不仅原料价格便宜, 且具有独特的光学性质、高温稳定性、高强度、高催化和优良离子存储性能等优势^[13-17]。“高熵”是指由 5 种及 5 种以上金属元素以相等或几乎相等的摩尔量组成的单晶结构固溶体^[18-22], 在力、热、电、磁等方面具有优异性能。高熵材料通常具有热力学高熵效应、结构晶格畸变效应、动力学迟滞效应和“鸡尾酒效应”^[23]。因此, 高熵材料由于其多组元特性, 具有巨大组分调节空间、独特的熵效应以及材料性能可调控等优势。但目前将其用作高反射性能颜料方面鲜有报道。本实验采用水热法制备高熵陶瓷碳酸盐粉体, 独创性地通过改变过渡金属组元来达到调节颜色的目的, 对制备得到的不同元素组合的高熵陶瓷碳酸盐粉体的物相及光学反射性能进行系统分析研究, 并对样品的颜色性能等进行表征。

收稿日期: 2023-08-29。 修订日期: 2023-09-25。

基金项目: 国家石油天然气股份有限公司石油化工研究院项目 (2021210207000265); 国家重点研发计划项目 (2017YFB0310300)。

第一作者: 任 洁(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 杨 铎(1987—), 男, 博士研究生。

时 军(1984—), 男, 助理研究员。

Received date: 2023-08-29. Revised date: 2023-09-25.

First author: REN Jie (1999—), female, Master candidate.

E-mail: 15524723638@163.com

Correspondent author: YANG Duo (1987—), male, Doctoral candidate.

SHI Jun (1984—), male, Research associate.

E-mail: 356409225@qq.com; shijun@djtu.edu.cn

1 实验

1.1 样品制备

采用水热法通过改变 1 种组元, 保持其它 4 组元不变, 制备 3 种组合的五元高熵碳酸盐粉体, 分别为 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{CO}_3$ 、 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})\text{CO}_3$ 、 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{CO}_3$ 。按照化学计量系数比来称量原料分析纯的 MgSO_4 、 CoSO_4 、 NiSO_4 、 ZnSO_4 、 FeSO_4 、 MnSO_4 、 CuSO_4 、 Na_2CO_3 (阿拉丁试剂上海有限公司)。首先将一定配比的 5 种金属硫酸盐固体加入烧杯并加入一定体积的去离子水搅拌至完全溶解, 将硫酸盐溶液倒入等体积碳酸钠溶液中, 继续搅拌混合均匀后, 将混合料转移至带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中进行水热处理, 在 160 °C 保温 12 h, 之后经离心、洗涤、干燥即得到高熵碳酸盐粉体。

1.2 样品表征

用荷兰帕纳科公司的 Empyrean 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成, 测试条件: Cu 靶, K_α 辐射 ($\lambda=0.15406\text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA; 用德国卡尔蔡司公司的 SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜放大观察样品的微观形貌。用美国 PerkinElmer 公司的 LAMBDA 750 型紫外-可见-近红外光谱仪 (UV-VIS-NIR) 测量样品的紫外-可见-近红外漫反射率。测试条件: 扫描波长范围 200~2 500 nm, 步长 5 nm。得到的原始数据为吸光度, 但由于本实验制得样品呈不透明粉末状, 透射率几乎为零, 所以可以将吸光度换算成漫反射率进行评估。吸光度 (A) 与漫反射率 (R) 的换算公式为:

$$A = -\lg R \quad (1)$$

根据美国材料与试验协会标准 ASTM G159-98^[24] 对 780~2 500 nm 波长范围的近红外太阳反射率 (R^*) 进行计算。 R^* 的计算公式为:

$$R^* = \frac{\int_{780}^{2500} r(\lambda) i(\lambda) d\lambda}{\int_{780}^{2500} i(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

式中: $r(\lambda)$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) 为样品的波长相关特性, 在本实验中其数值即为式 (1) 换算得到的 R ; $i(\lambda)$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$) 为根据标准 ASTM G159—98《气团 1.5 时 37 度偏斜表面直接辐照和半球状参考太阳光谱辐照度用标准表格》所得的标准日光谱辐照度。

用 CS-5960GX 型分光测色仪测量样品的 $L^*a^*b^*$ 颜色参数^[25]。测试条件: 波长 400~700 nm, D65 光源, 角度 10°, 单个样品测量 3 次, 选用 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^* 代表明度, 数值范围 0~100, 表示颜色从深(黑)到浅(白); a^* 表示红绿, 数值变化由正到负, 表示颜色从红(正)到绿(负)。 a 值越大颜色越红, a 值越小颜色越绿; b^* 表示黄蓝, 数值变化由正到负, 表示颜色从黄(正)到蓝(负)。 b 值越大颜色越黄, b 值越小颜色越蓝; 从直角坐标系变换到圆柱坐标可以得到色彩饱和度 c^* , 即:

$$c^* = \frac{[(a^*)^2 + (b^*)^2]}{2} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 物相分析

对改变 1 种组元的 3 种高熵碳酸盐粉体进行了 XRD 分析, 结果见图 1。由图 1a 可以看出, 3 种高熵碳酸盐粉体的衍射峰出现位置与单组元碳酸盐

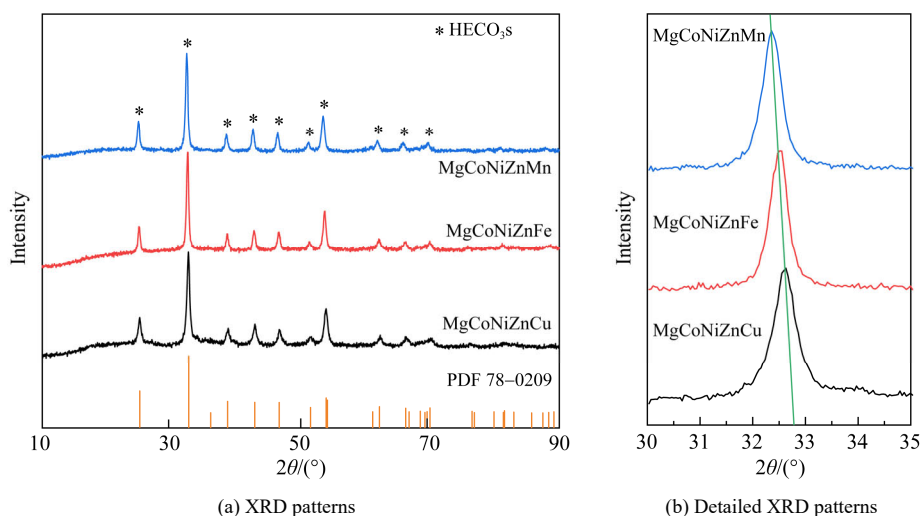


图 1 不同元素组成高熵碳酸盐的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of high entropy precursors composed of different elements

(图 1 中为 CoCO_3 标准 PDF 78-0209)衍射峰出现位置非常接近, 只存在微小偏移, 表明合成的 3 种高熵碳酸盐为相同的晶体结构, 且空间群同为 $R\bar{3}c$ 。由图 1b 可知, 衍射峰位置随着组元 Cu、Fe、Mn 的顺序逐渐向更低衍射角度偏移, 这是由于 3 种元素离子半径逐渐增大导致晶面间距相应增大。

表 1 为 3 种高熵碳酸盐的晶格常数及晶胞体积。由表 1 可以看出, 随着 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 半径逐渐增大, 晶格常数和晶胞体积均呈现增大现象, 与衍射峰的位置向小角度方向偏移现象吻合。

2.2 微观形貌分析

图 2 为不同元素组成高熵碳酸盐的 SEM 照片。由图 2a 可以看出, 第 5 组元为 Cu 时形成表面不致密、由小颗粒团聚而成的不规整球形颗粒, 颗粒尺寸在 $5\mu\text{m}$ 左右。 Cu^{2+} 的 d 电子壳层中的电子数为 9。在岩盐结构中它处于八面体中心, 在立方场中原来简并的轨道能级分裂为三重简并的 t_{2g} 轨道和二重简并的 e_g 轨道, 又由于外层电子数为 9, 在 5 个轨道中的不对称填充导致出现 Jahn-Teller 畸变^[26]。同时 Cu

具有顺磁性^[27], 其原子的固有磁矩处于无序状态、方向混乱。二者作用导致 MgCoNiZnCu 碳酸盐固溶体形成表面不致密、小颗粒团聚的不规整球形颗粒。由图 2b 可见, 第 5 组元为 Fe 时形成表面致密形貌规整的光滑球体, 颗粒尺寸仍在 $5\mu\text{m}$ 左右。 Fe^{2+} 的 d 电子壳层中的电子数为 6, Fe 的同一原子内 3d 电子自旋通过原子内交换作用相互耦合形成有序排列产生铁磁性, 原子间吸引力较大、结合致密, 从而使 MgCoNiZnFe 碳酸盐固溶体形成表面致密形貌规整的光滑球体。由图 2c 可见, 第 5 组元为 Mn 时形成絮状小颗粒形成的团聚体, 小颗粒尺寸在亚微米范畴。 Mn^{2+} 的 d 电子壳层中的电子数为 5, 其离子半径在这 3 种过渡金属离子中最大, 故离子间结合键最长。同时 Mn 具有反铁磁性^[27], 原子间吸引力较小。二者作用使 MgCoNiZnMn 碳酸盐固溶体形成松散的絮状小颗粒形成的团聚体。SEM 结果表明, 组元的变化对产物微观形貌有较大影响, 这种影响可能会导致产物一些物理性能上的差异。

表 1 不同元素组成高熵前驱体的晶格常数及晶胞体积

Table 1 Lattice constants and cell volumes of high entropy precursors composed of different elements

Elements composition	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	Volume/ $\text{\AA}^3$
MgCoNiZnCu	4.653 1	4.653 1	14.919 4	90	90	120	279.753 1
MgCoNiZnFe	4.656 7	4.656 7	15.040 3	90	90	120	282.451 0
MgCoNiZnMn	4.667 5	4.667 5	15.111 2	90	90	120	285.105 8

a , b and c represent edge length of cell; α , β and γ represents angle between edges of cell; Volume indicates the cell volume.

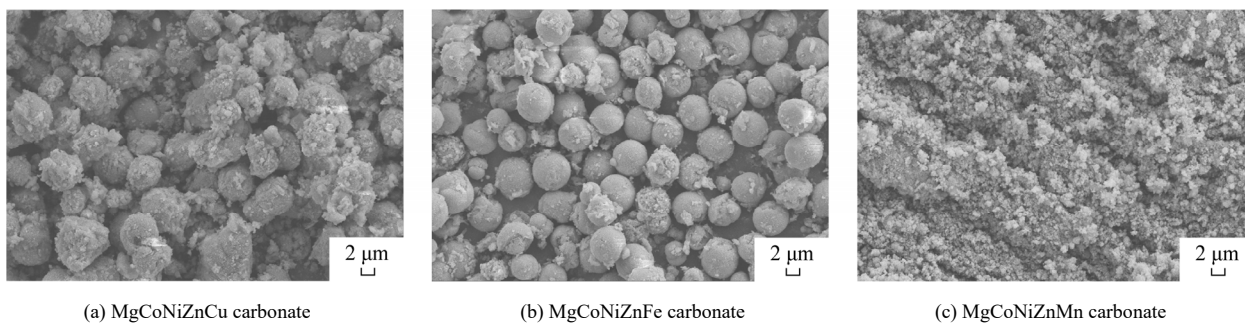


图 2 不同元素组成高熵碳酸盐的 SEM 照片

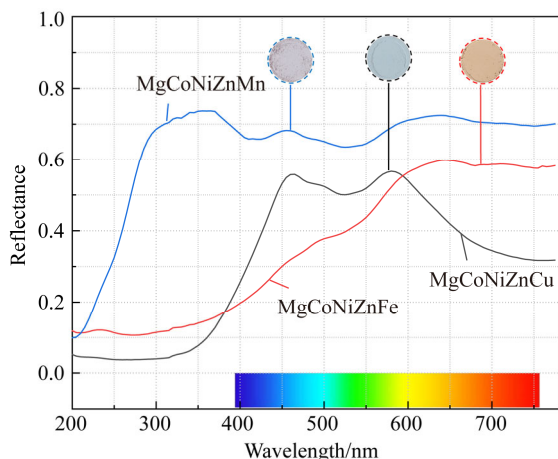
Fig. 2 SEM images of high entropy precursors composed of different elements

2.3 紫外-可见光谱及颜色性能分析

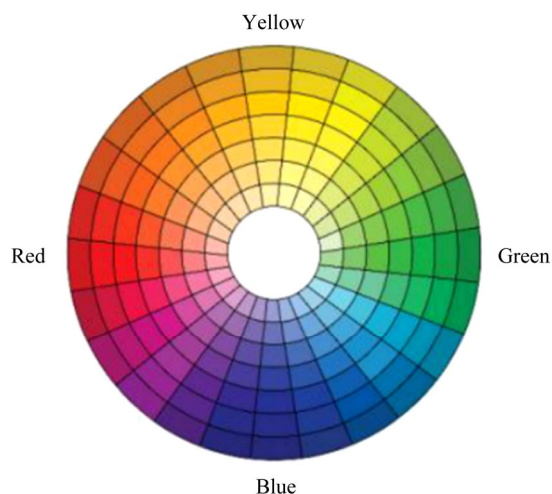
无机色料呈现不同颜色是因为其在可见光区域的选择性吸收和反射, 故可通过 UV-Vis 漫反射光谱来确定色料的颜色性能。图 3 为不同元素组成高熵前驱体的紫外-可见漫反射光谱图和 24 色相环。由图 3a 可知, 第 5 组元为 Cu 的高熵碳酸盐在紫外光区域反射率极低, 在 $450\sim 470\text{ nm}$ (青色)和

$560\sim 600\text{ nm}$ (黄色)处存在反射峰, 结合图 3b 分析, 青色的互补色是红色, 黄色的互补色是蓝色, 青色加黄色会吸收三原色中的红色光和蓝色光, 而反射剩下的绿色光, 所以形成的混合色偏绿, 与实际图(灰绿色)相符。第 5 组元为 Fe 的高熵碳酸盐在紫外光区域反射率也较低, 在 $650\sim 760\text{ nm}$ (橙红色)波段反射率较高, 所以该样品呈现橙红色, 与实际图(橙红

色)相符。第5组元为Mn的高熵碳酸盐在300~380 nm的紫外光区域存在反射峰,并且在430~460 nm (蓝色)和580~650 nm (橙色)处存在反射峰,蓝色的互补色是黄色,橙色的互补色是浅蓝色,蓝色加橙色会吸收三原色中的黄色光和浅蓝色光,而反射剩下的紫色光,所以形成的混合色偏紫,与实际图(浅紫色)相符。



(a) UV-Vis diffuse reflectance spectra



(b) 24 hue circle

图3 不同元素组成高熵前驱体的紫外-可见漫反射光谱和24色相环

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of high entropy precursors composed of different elements and 24 hue circle

2.4 色度坐标与 CIE-LAB 颜色参数

色料的颜色性能可使用 CIE 1976 色度坐标系统进行表征。图4为3种高熵碳酸盐粉体的色度坐标(x, y),由图4可见,第5组元为Cu的样品色度坐标位于绿色区域,第5组元为Fe的样品色度坐标位于红色区域,第5组元为Mn的样品色度坐标位于紫色区域,这与3种样品外观颜色一致。

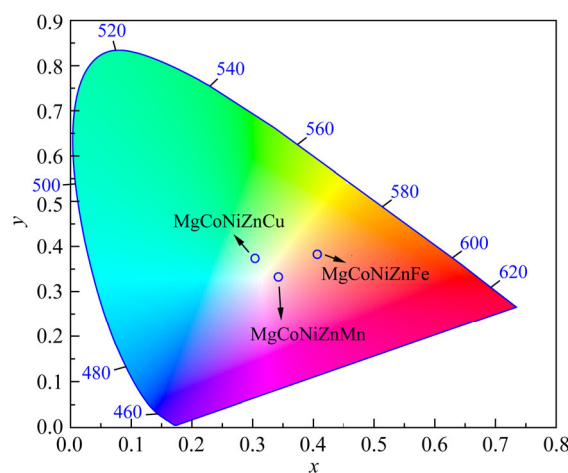


图4 不同元素组成高熵前驱体的色度坐标

Fig. 4 Chromaticity coordinates of high entropy precursors composed of different elements

表2为3种高熵碳酸盐粉体的 $L^*a^*b^*c^*$ 值,由表2可以看出,3种组合的高熵碳酸盐粉体的 L^* 值均在65以上,更接近100,说明3种样品的明度都较高,颜色相对较浅。此外,第5组元为Cu时 a^* 为负值,明显低于其 b^* 值,说明实际样品的绿色色调更多,最终呈现绿色。第5组元为Fe时 a^* 和 b^* 均为正值,说明实际样品的红度和黄度更强,最终呈现偏橙红色调。第5组元为Mn时 a^* 和 b^* 均为正值,二者表明其红度和蓝度较强,综合作用说明其实际样品呈紫色调。并且第5组元为Fe时的 c^* 值相较于Cu和Mn时的最大,表明MgCoNiZnFe碳酸盐的粉体颜色饱和度最高。

表2 不同元素组成高熵前驱体的色度坐标值

Table 2 Color coordinates values of high entropy precursors composed of different elements

Elements composition	Chrominance coordinates			
	L^*	a^*	b^*	c^*
MgCoNiZnCu	75.06	-2.84	3.16	4.25
MgCoNiZnFe	68.07	8.14	24.79	26.10
MgCoNiZnMn	84.15	4.22	0.57	4.23

L^* represents brightness, with a numerical range of 0–100, indicating colors ranging from dark (black) to light (white). a^* represents red and green, with a numerical change from positive to negative, indicating a color change from red (positive) to green (negative); b^* represents yellow and blue, with a numerical change from positive to negative, indicating a color change from yellow (positive) to blue (negative); c^* represents color saturation.

2.5 Kubelka-Munk 函数分析

光的吸收一般与电子从价带到导带的跃迁相关,因此,带隙值的变化会改变材料的颜色,Kubelka-Munk (KM)^[28]函数见式(4)。

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (4)$$

式中: R_{∞} 为样品的漫反射系数。样品的光学带隙(E_g)及光学吸收边缘可采用 Tauc plot^[29]曲线[见式(5)]来进行估算:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{\eta} \quad (5)$$

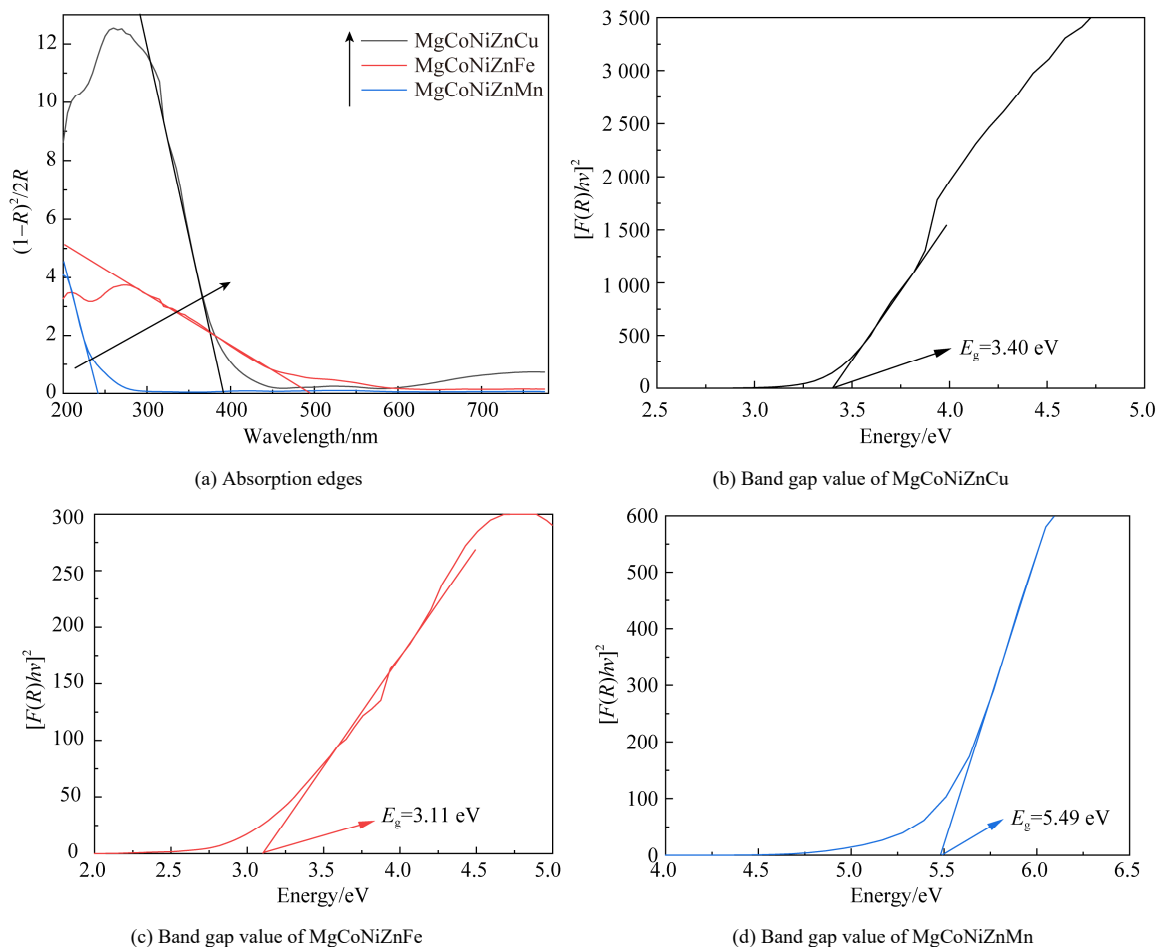
式中: α 为由 Kubelka-Munk 函数计算得出的吸收系数; $h\nu$ 为入射光子能量; K 为比例常数; 指数 η 为光学跃迁的光子吸收。作 $[F(R_{\infty})h\nu]^2 - (h\nu)$ 关系曲线, 截取一段近似直线部分进行线性拟合, 线性方程在 x 轴的截距就是所求的禁带宽度大小。类似的, 作 $F(R) - \lambda$ 关系曲线, 同样截取一段近似直线部分进行线性拟合, 线性方程在 x 轴的截距就是光学吸收边缘大小。

图 5 为绘制的 Kubelka-Munk(KM)函数及 Tauc plot 曲线, 通过该图可以估算光学吸收边缘和带隙, 结果见表 3。结合图 5 和表 3 可以看出, 禁带宽度值 E_g 随着第 5 组元 Fe、Cu、Mn 的顺序逐渐增大, 按此顺序样品吸收波长逐渐减小(三者吸收波长分

别为 497.14、393.99、242.71 nm), 吸收边缘逐渐蓝移。光学吸收边缘的偏移和带隙值的变化, 使得样品颜色发生相应改变。

2.6 近红外反射性能分析

3 种高熵碳酸盐的近红外反射光谱如图 6a 所示, 是由式(1)换算得到的漫反射率 R 作图(780~2 500 nm)。图 6b 为由式(2)计算的一系列近红外太阳光反射率 R^* 作图得到的近红外太阳光反射谱^[30]。由图 6a 可知, 第 5 组元为 Cu 的高熵碳酸盐在 780~2 500 nm 波段反射率范围在 30%~90%; 而第 5 组元为 Fe 后, 在该波段的反射率范围上升到 55%~95%; 当第 5 组元为 Mn 后, 在该波段的反射率范围上升到 67%~95%。从图 6b 可知, 太阳光辐射能量主要集中在 780~1 800 nm 波段, 随着波长增加, 能量占比减少。结合表 4 分析知, 相比于其他两者, 第 5 组元为 Cu 时, 在该波段的近红外太阳光反射量较低, 且总反射率略低为 51.27%; 而第 5 组元为 Fe 时, 在该波段的近红外太阳光反射量明显升高, 总反射



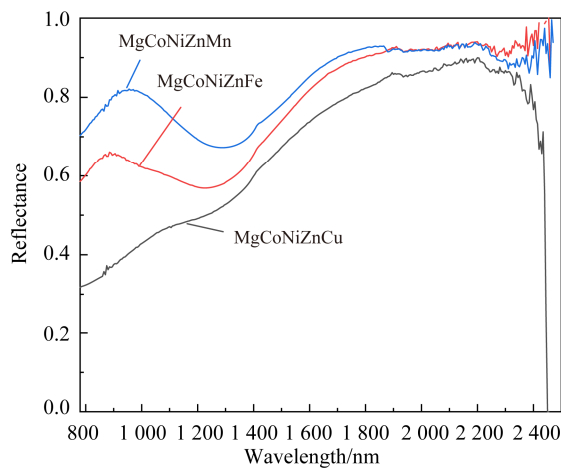
E_g represents the optical bandgap of the sample.

图 5 不同元素组成高熵前驱体的吸收边缘和禁带宽度

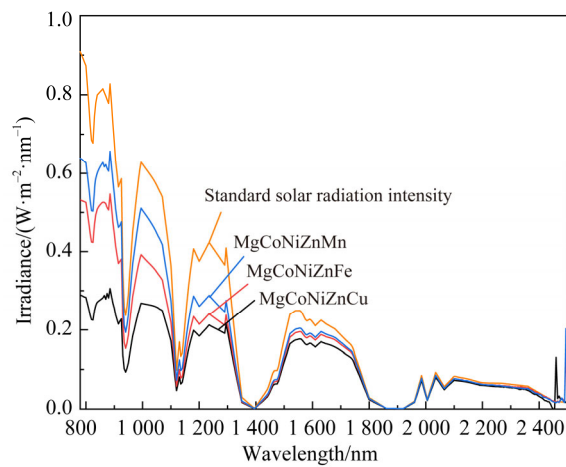
Fig. 5 Absorption edges and band gap values of high entropy precursors composed of different elements

表 3 不同元素组成高熵前驱体的带隙值及光学吸收边缘
Table 3 Band gap value and absorption wavelength of high entropy precursors composed of different elements

Elements composition	Band gap value/eV	Absorption wavelength/nm
MgCoNiZnFe	3.11	497.14
MgCoNiZnCu	3.40	393.99
MgCoNiZnMn	5.49	242.71



(a) NIR reflectance



(b) NIR solar reflectance

NIR is near infrared.

图 6 不同元素组成高熵前驱体的近红外反射光谱和近红外太阳光反射谱

Fig. 6 NIR reflectance and NIR solar reflectance of high entropy precursors composed of different elements

表 4 不同元素组成高熵前驱体的近红外太阳总反射率
Table 4 NIR solar reflectance of high entropy precursors composed of different elements

Elements composition	NIR solar reflectance/%
MgCoNiZnCu	51.27
MgCoNiZnFe	67.81
MgCoNiZnMn	78.64

率也增加到 67.81%；第 5 组元为 Mn 时，在该波段的近红外太阳光反射量继续升高，总反射率最高，为 78.64%。

3 种高熵碳酸盐材料为空间群 $R\bar{3}c$ 的无水碳酸盐晶体结构，其中阳离子处于八面体配位场中。变化的第 5 组元 Cu、Fe、Mn 均为第四周期过渡族金属元素，在八面体配位场中其五重简并的 3d 电子轨道会分裂成二重简并的 e_g 轨道和三重简并的 t_{2g} 轨道，其对应的能量可分别用 $6Dq$ 和 $-4Dq$ 表示，因此，总的晶体场分裂能为 $10Dq$ 。对于 $3d^9$ 构型的 Cu^{2+} ，其在八面体场中的能级分裂成 2 个能级 $^2T_2$ 和 ^2E_g ，所对应的跃迁是自旋规律允许的，同时， Cu^{2+} 所处的配位多面体由于 John–Teller 效应等出现畸变，因此能级会进一步发生分裂，从而导致在近红外区域较宽带吸收。对于 $3d^6$ 和 $3d^5$ 构型的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} ，需要将电子之间的 Coulomb 作用考虑在内，其电子轨道的能级可以表示为晶体场分裂能 Dq 与 2 个 Racah 参数(B 和 C)的函数，随着晶体场强度的变化会导致低自旋态和高自旋态的相互转变。本研究制备的高熵碳酸盐材料中金属离子处于弱碳酸根形成的配位场环境，因此， Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 均保持高自旋态。 Fe^{2+} 在高自旋对应的基态和第一激发态分别为 $^5T_2$ 和 ^5E_g ，相关跃迁是自旋允许的。对于 $3d^5$ 构型的离子 Mn^{2+} ，高自旋态对应的基态和第一激发态分别为 $^6A_1$ 和 $^4T_1$ ，相关跃迁是自旋禁戒的，导致 Fe^{2+} 电子跃迁几率将高于 Mn^{2+} 引起的跃迁几率，因此含 Fe 形成的高熵碳酸盐的近红外吸收高于含 Mn 形成的高熵碳酸盐的近红外吸收。

关于其他材料无机色料，查阅文献了解到目前该领域中多用金属氧化物或稀土–过渡金属氧化物做不同颜色的色料。目前，用作绿色色料的组成有 $Zn_{1-x}Co_xO$ ^[31]、 Cr_2O_3 – TiO_2 – Al_2O_3 – V_2O_5 ^[3]、 Y_2BaCuO_5 ^[32]、Ti 掺杂 Cr_2O_3 ^[33] 等，这些色料的近红外太阳反射率大约在 50%~57%，与本实验合成灰绿色高熵碳酸盐 MgCoNiZnCu 的近红外太阳反射率 51.27%接近，但本实验合成方法更为简单。目前，用作橙色和红色色料的组成有 $Bi_4Ti_3O_{12}$ ^[34]、Fe 掺杂 $La_2Mo_2O_7$ ^[35]、 $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ^[36] 等，这些色料的近红外太阳反射率最高可达 62.1%，相比之下，本实验合成橙红色高熵碳酸盐 MgCoNiZnFe 的近红外太阳反射率 78.64%更高。目前，用作紫色色料的组成有 $LiZn_{1-x}Co_xPO_4$ ^[37]、 $Mg_{0.45}Co_{0.05}Ti_2(PO_4)_3$ ^[38]、 $YIn_{1-x-2y-z}Mn_xTi_yZn_yAl_zO_3$ ^[39] 等，其中，未掺稀土元素的色料近红外太阳反射率在 68%左右，相比之下，

本实验合成浅紫色高熵碳酸盐 MgCoNiZnMn 的近红外太阳反射率 78.64% 更高。掺杂稀土元素的色料近红外太阳反射率最高可达 90%，但是稀土材料开采困难、价格昂贵、合成方法复杂在一定程度上限制其大规模应用。

综上所述，本实验所制备的高熵碳酸盐近红外反射性能较好，且原料易得，合成方法简单，这些优势对于之后无机色料的研究具有积极意义。

3 结论

采用水热法成功制备出 3 种不同元素组成高熵碳酸盐粉体，并对所合成样品的物相组成、反射性能及颜色性能进行全面研究。研究表明，通过改变组合中的单一元素会使粉体颜色发生明显变化 (MgCoNiZnCu 为灰绿色， MgCoNiZnFe 为橙红色， MgCoNiZnMn 为浅紫色)，色坐标 $L^*a^*b^*c^*$ 值也相应发生改变。同时随着第 5 组元为 Fe、Cu、Mn 的顺序，粉体的禁带宽度由 3.11 eV 逐渐增大到 3.40 eV 和 5.49 eV。3 种组合的高熵碳酸盐粉体不仅在可见光区域呈现出 3 种不同色调，而且还具有较高的近红外太阳光反射率 (R^*)，最高可达到 78.64%。因此，本实验通过改变第 5 组元元素所制得的这些高熵碳酸盐粉体具有结构稳定、颜色可调和近红外反射率高等特点，开辟出了无机陶瓷粉体在颜料领域的研究新方向，并且作为一种新型的颜料在建筑、汽车、化工等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] LIU L L, HAN A J, YE M Q, et al. Synthesis and characterization of Al^{3+} doped LaFeO_3 compounds: A novel inorganic pigments with high near-infrared reflectance[J]. *Sol Energy Mater Sol 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[J]. *Energy Build*, 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[J]. *Ceram Int*, 2011, 37(2): 543–548.
- [4] SANTAMOURIS M, SYNNEFA A, KARLESSI T. Using advanced cool materials in the urban built environment to mitigate heat islands and improve thermal comfort conditions[J]. *Sol 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[J]. *Build Environ*, 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[J]. *Sol Energy*, 2006, 80(8): 968–981.
- [7] 张秀荣, 温永清, 鲁飞, 等. 稀土颜料近红外反射性能及其应用研究进展[J]. 稀土, 2023, 44(4): 108–124.
- [8] ZHANG Xiurong, WEN Yongqing, LU Fei, et al. *Chin Rare Earths*, 2023, 44(4): 108–124.
- [9] RAJ A K V, PRABHAKAR RAO P, DIVYA S, et al. Terbium doped Sr_2MO_4 [M=Sn and Zr] yellow pigments with high infrared reflectance for energy saving applications[J]. *Powder Technol*, 2017, 311: 52–58.
- [10] 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[J]. *Dyes Pigm*, 2010, 85(3): 117–123.
- [11] JOVANIĆ 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 Pigm*, 2016, 133: 33–40.
- [12] 林晖东. 低温燃烧法制备掺杂/包裹型 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 红色色料及其性能的研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2023.
- [13] LIN Huidong. Preparation of doped/encapsulated type by low temperature combustion method $\gamma\text{-}$ study on Ce_2S_3 red color and its properties[D]. Jingdezhen: Jingdezhen Ceramic University, 2023.
- [14] 张缙. 硫硒化锌基近红外反射色料及其复合涂层材料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [15] ZHANG Ti. Synthesis and properties of zinc selenosulfide-based color pigments and coating composites with high near-infrared reflectance[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [16] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 61: 1–93.
- [17] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Mater*, 2017, 122: 448–511.
- [18] ZHANG W R, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. *Sci China Mater*, 2018, 61(1): 2–22.
- [19] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [20] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227–230.
- [21] HUANG P K, YEH J W, SHUN T T, et al. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating[J]. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(1/2): 74–78.
- [22] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299–303.
- [23] CHEN T K, SHUN T T, YEH J W, et al. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering[J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 188–189: 193–200.
- [24] CANTOR B. Multicomponent and high entropy alloys[J]. *Entropy*, 2014, 16(9): 4749–4768.
- [25] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375–377: 213–218.
- [26] 吕自豪, 顾华志, 杨爽. 高熵陶瓷国内外研究进展[J]. 耐火与石灰, 2022, 47(1): 5–10.
- [27] LÜ Zihao, GU Huazhi, YANG Shuang. *Refract Lime*, 2022, 47(1): 5–10.
- [28] American Society for Testing and Materials, G159-98, Standard tables for references solar spectral irradiance at air mass 1.5: Direct normal

- and hemispherical for a 37° tilted surface[S]. USA: West Conshocken, PA, 1998.
- [25] 赵秀萍. CIELAB 色空间及应用[J]. 印刷质量与标准化, 2003(5): 11–13.
- ZHAO Xiuping. Print Qual Stand, 2003(5): 11–13.
- [26] HSIEH M H, TSAI M H, SHEN W J, et al. Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings[J]. Surf Coat Technol, 2013, 221: 118–123.
- [27] 张慧云. Zn 基稀磁半导体磁性及输运性质的研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- ZHANG Huiyun. Magnetic and transport properties of Zn-based diluted magnetic semiconductors[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [28] KUBELKA P. Ein beitrage zur optik der farban striche[J]. Zeitschrift fur Technische Physik, 1931, 12: 593–601.
- [29] TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. Phys Status Solidi B, 1966, 15(2): 627–637.
- [30] 张少丹, 包维维, 马海萍. Cu^{2+} 、 Tb^{3+} 共掺杂 BaZrO_3 高近红外反射颜料的制备及其性能研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(6): 599–604.
- ZHANG Shaodan, BAO Weiwei, MA Haiping. J Inorg Mater, 2019, 34(6): 599–604.
- [31] ZHOU N Y, ZHANG Y, NIAN S J, et al. Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ green pigments with low content cobalt oxide[J]. J Alloys Compd, 2017, 711: 406–413.
- [32] JOSE S, PRAKASH A, LAHA S, et al. Green colored nano-pigments derived from Y_2BaCuO_5 : NIR reflective coatings[J]. Dyes Pigm, 2014, 107: 118–126.
- [33] LIANG S T, ZHANG H L, LUO M T, et al. Preparation of Cr_2O_3 -based pigments with high NIR reflectance via thermal decomposition of CrOOH [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2015, 25(8): 2646–2647.
- [34] MEENAKSHI P, SELVARAJ M. Bismuth titanate as an infrared reflective pigment for cool roof coating[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2018, 174: 530–537.
- [35] HAN A J, YE M Q, LIU L L, 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[J]. Energy Build, 2014, 84: 698–703.
- [36] LIU L L, HAN A J, YE M Q, et al. The evaluation of thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective nano-brown inorganic pigments: Magnesium doped ZnFe_2O_4 compounds[J]. Sol Energy, 2015, 113: 48–56.
- [37] THEJUS P K, KOLEY B, NISHANTH K G. An intense purple chromophore based on Co^{2+} in distorted tetrahedral coordination[J]. Dyes Pigm, 2018, 158: 267–276.
- [38] CHAVARRIAGA E A, LOPERA A A, WERMUTH T B, et al. Synthesis by solution combustion and optical characterization of violet NASICON-type $\text{Mg}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ pigment[J]. Dyes Pigm, 2018, 157: 1–10.
- [39] LI J, LORGER S, STALICK J K, et al. From serendipity to rational design: Tuning the blue trigonal bipyramidal Mn^{3+} chromophore to violet and purple through application of chemical pressure[J]. Inorg Chem, 2016, 55(19): 9798–9804.

Preparation of High Entropy Carbonate by Hydrothermal Method and Its Color Properties

REN Jie, YANG Duo, SHI Jun, WANG Jing

(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China)

Extended Abstract

Introduction In recent years, heat accumulation occurs with the emergence of the “heat island effect”. The high temperature can affects human living environment, and increases the energy consumption of refrigeration equipment. It is thus necessary to develop color thermal insulation materials with a high near-infrared reflectance. The existing components used for insulation coatings are mostly rare-earth transition metal composite oxides. However, a higher cost of using rare earth materials restricts the large-scale application to some extent. Transition metal high-entropy ceramic inorganic powder can be used as cheap raw materials, which has the advantages of multi-component characteristics (*i.e.*, great component adjustment space, unique entropy effect, and adjustable material properties. However, little work on the use as high reflective pigments has been reported yet. In this paper, high-entropy ceramic carbonate powders were prepared and the color of the powders was innovatively adjusted *via* changing the transition metal components. In addition, the phase, color and optical reflection properties of the prepared high-entropy ceramic carbonate powders with different element combinations were also analyzed.

Methods For the hydrothermal preparation of high-entropy carbonate powders (*i.e.*, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{CO}_3$, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})\text{CO}_3$, and $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{CO}_3$), pure MgSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 , MnSO_4 , CuSO_4 and Na_2CO_3 were used as raw materials according to a stoichiometric coefficient ratio. Firstly, a certain proportion of five metal sulfate solids was mixed with deionized water in a beaker under stirring until fully dissolved. The sulfate solution was put into a sodium carbonate solution, and mixed under stirring. Afterwards, the mixture in a high-pressure reactor with a PTFE lining was heated at 160 °C for 12 h for hydrothermal treatment. A high-entropy carbonate powder was obtained after centrifugation, washing, and drying.

The phase composition of the powder was determined by a model Empyrean X-ray diffractometer (XRD, PANalytical Co., The Netherlands). The microstructure of the powder was analyzed by a model SUPRA 55 field emission scanning electron microscope (FESEM, Carl Zeiss Co., Germany). The UV visible near-infrared diffuse reflectance of the powder was characterized by a model

LAMBDA 750 ultraviolet-visible-near infra-red spectrometer (UV-VIS-NIR, PerkinElmer Co., USA). The near-infrared solar reflectance R^* in the wavelength range of 780–2 500 nm was calculated according to the national standard ASTM G159-98. The $L^*a^*b^*$ color parameters of the powder were determined by a model CS-5960GX spectrophotometer.

Results and discussion Three types of five-component equimolar high-entropy carbonate solid solutions were prepared by a hydrothermal method. Based on the morphology characterizations, three high-entropy carbonates synthesized have the same crystal structure and the same spatial group as $R\bar{3}c$. The diffraction peak gradually shifts towards a lower diffraction angle with the order of the components Cu, Fe, and Mn. This is because the radius of the element ions gradually increases, resulting in a corresponding increase in the crystal plane spacing. Moreover, there are significant differences in the morphology characteristics of three high-entropy carbonates, which are the result of the multiple effects of factors such as the number of extranuclear electrons, the Jahn Teller distortion, magnetism, and bond length of Cu, Fe, and Mn ions. The Jahn Teller distortion and para-magnetism of Cu lead to the formation of irregular spherical particles with surface density and particle aggregation in the MgCoNiZnCu carbonate solid solution. The ferromagnetism of Fe causes MgCoNiZnFe carbonate solid solution to form the spheres with dense and regular surface morphology. The combination of ion bonding bond length and antiferromagnetism of Mn results in the formation of loose aggregates of MgCoNiZnMn carbonate solid solutions. In addition, the colorimetric characterization indicates that the color of three high-entropy powders is different (*i.e.*, grayish green for MgCoNiZnCu, orange red for MgCoNiZnFe, and light purple for MgCoNiZnMn). The band gap value E_g gradually increases with the order of the component Fe, Cu, and Mn, and the absorption wavelength of the sample gradually decreases (*i.e.*, the absorption wavelengths are 497.14, 393.99 nm and 242.71 nm, respectively), and the absorption edge gradually shifts blue. Three types of high-entropy carbonate solid solutions have a high near-infrared solar reflectance in the near-infrared band, with a maximum of 78.64%, which can be used as thermal insulation materials.

Conclusions Three high-entropy carbonate powders with different elemental compositions were prepared by a hydrothermal method, and the phase composition, reflectance, and color properties of the synthesized powders were comprehensively investigated. The results showed that changing a single element in the compositions could change the color of the powder (*i.e.*, grayish green for MgCoNiZnCu, orange red for MgCoNiZnFe, and light purple for MgCoNiZnMn), and the color coordinate $L^*a^*b^*$ value also changed accordingly. Meanwhile, the bandgap width of the powder gradually increased from 3.11 eV to 3.40 eV and 5.49 eV with the order of the component Fe, Cu, and Mn. The three compositions of high-entropy carbonate powders had three different shades in the visible light region, and a high near-infrared solar reflectance (R^*) of 78.64%. Therefore, the high-entropy carbonate powders prepared *via* changing the component element had the characteristics of stable structure, tunable color, and high near-infrared reflectance, having broad application prospects in architecture, automotive, and chemical engineering.

Keywords high-entropy ceramic; carbonate solid solution; hydrothermal method; color; near-infrared reflection