

铁系黑釉的呈色机理及其光热转换性能

王晓梅¹, 李海永¹, 黄旭春¹, 展红全¹, 汪长安², 罗志云¹

(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: 本工作研究了 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--ZnO--Fe}_2\text{O}_3$ 多元釉系统中, 氧化铁变量对釉层显微结构和釉面呈色的影响。通过漫反射光谱、XRD、拉曼光谱、SEM、TEM 等测试手段对样品呈色机理进行了分析, 利用双用热电偶测温仪获取样品表面温度值并采用红外成像仪获取热图。结果表明, 当氧化铁含量较少时, 三价铁离子会以 $[\text{FeO}_4]$ 四面体的形式参与釉层网络结构, 釉面以 Fe 离子的化学发色为主, 呈现棕黄色; 而当氧化铁的含量增加到 6.5% 时, 大量约 3 nm 的富铁团聚体甚至晶核从釉层析出, 且釉层从上至下呈现折射率梯度增加的结构特点, 这种釉层的特殊微纳结构将大大增加对太阳光的吸收和消耗, 釉面呈现出墨黑色效果和结构发色的特征。光热性能测试显示该釉面与素坯有 12.2 °C 的最高温差, 表明其具有良好的光热转换特性, 显示了在太阳能绿色利用的巨大潜力。

关键词: 黑釉; 氧化铁; 结构色; 光热性能; 微纳结构

中图分类号: TQ174.73 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3702-09

网络出版时间: 2025-11-06



由于全球能源消耗和需求急剧增加, 太阳能作为一种可持续能源受到全世界研究人员的关注, 开发高效的光热转换材料成为应对能源危机的关键^[1-3]。Tian 等通过对海伦娜蝴蝶翅膀的研究, 制备出 Au-CuS 基仿生光子晶体微纳结构, 其具有宽红外吸收和光热转换的性能^[4]。Li 等开发了一种基于石墨烯的复合相变材料, 具有高光热转换效率^[5]。虽然这些材料具有优异的光吸收及光热转换性能, 但是由于制造成本较高、工艺复杂、稳定性差等问题, 探索更加廉价易加工的材料成为目前该领域面临的主要问题。

黑釉在中国有着悠久的烧造和使用历史, 包括如兔毫、油滴、玳瑁、曜变天目等一系列著名的釉种。黑釉对太阳光有较强吸收能力, 且具有制备工艺简单、原料价廉易得、产品使用寿命长等优点, 因而显示出在光热转换领域的潜在应用。2016 年, Li 等揭示了曜变天目釉中微米级 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的形成及其周期性排布对釉面银色油滴和红色虹彩现象的形成机理^[6]; 徐端松等对吉州窑黑釉的化学组成、原料矿物成分等进行详细分析, 阐释了其原始釉料

配方^[7]; 2019 年, 邱柏欣等利用含有 Fe 和 Cr 元素的铬铁废渣制备了黑色陶瓷釉, 可吸收所有的可见光范围, 并具有良好的高温稳定性和较好的耐化学腐蚀性^[8]; 2020 年, 李玫等研究了古代黑釉瓷的析晶行为和显微结构, 发现取向排列的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体使得釉面呈银色的结构色现象^[9]; 2022 年, Chen 等揭示了建盏中非晶光子结构和薄膜干涉形成的釉面角度依赖的发色现象^[10]; 2025 年, 王甜等研究了浑源窑黑釉剔花瓷与黑釉瓷的胎釉微观形貌、解析了胎釉的原料特点与釉的呈色机理^[11]; 2025 年, Shi 等研究了唐代耀州窑黑釉的釉层结构, 发现了相分离结构和枝状 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体会对釉面发色产生影响^[12]。尽管上述研究对黑釉进行了诸多解释; 然而对黑釉的呈色机理认知目前尚未统一, 更鲜有研究者对其光热转换性能进行研究。

在前期研究基础上^[13-17], 本工作通过在 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--ZnO--Fe}_2\text{O}_3$ 的基础釉中, 探讨了氧化铁含量与釉层显微结构和釉面颜色之间的联系, 揭示了其黑色形成的新颖机理和良好的光热转换性能。

收稿日期: 2025-01-15。 修订日期: 2025-03-07。

基金项目: 国家自然科学基金(52062020)。

第一作者: 王晓梅(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 展红全(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-15. Revised date: 2025-03-07.

First author: WANG Xiaomei (1999—), female, Master candidate.

E-mail: 3489224946@qq.com

Correspondent author: ZHAN Hongquan (1974—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: zhq_0425@163.com

1 实验

1.1 样品制备

釉样品配方为: 氧化锌 2.3% (质量分数)、高岭土 16.2%、石英 23.1%、钠长石 34.6%、方解石 13.9%、滑石 9.2%、羧甲基纤维素钠(CMC) 0.7%, 同时添加 0~19.8% 不同的含量氧化铁在上述釉中以研究其对釉产品的影响。将称好的原料混合后按照料水比例为 1.0:1.3 在球磨罐中搅拌球磨, 20 min 后经过 200 目的筛得到浆料。然后将釉浆多次浸涂在直径为 40 mm 的素坯上, 保持其厚度为 1 mm 左右。将样品放在 75 °C 的烘箱中干燥 12 h, 随后放入电炉在空气气氛下烧制, 其烧成制度如下: 以 2.5 °C/min 的速率升温到 400 °C 并保温 30 min, 然后以 4 °C/min 的速率升至 1250 °C 并保温 90 min, 再以 2.5 °C/min 的速率降至 1100 °C 保温 30 min, 最后, 釉样品随炉自然冷却到室温。

1.2 样品表征

利用 WSD-3C 型白度计测量样品 CIE 空间中的 L^* 、 a^* 和 b^* 值等参数。采用 Lambda 850 型紫外-可见漫反射光谱仪测量釉面的光反射谱。拉曼分析采用英国 Renishaw 公司 InVia 型拉曼光谱测试仪, 激发波长 532 nm。使用 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advance)检测釉的物相, 2θ 为 10°~80°。先用 10% 氢氟酸溶液蚀刻釉样品 30 min, 再用扫描电子显微镜(SEM, SU8010)观察其显微结构。采用能量色散 X 射线能谱(IXRF Model 550I)进行 EDS 元素分析。透射电子显微镜(TEM, JEM2100F)分析采用电压 200 kV。釉样品表面温度用高精度 K/J 双用热电偶测温仪(UT320D)进行测试。采用热红外成像仪(FLUKE Ti400+)测量得到样品热图。

2 结果与讨论

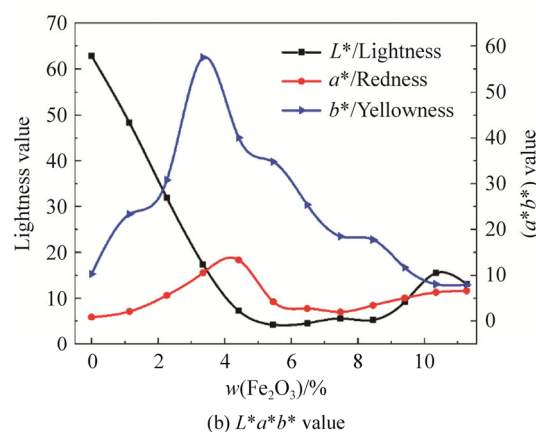
2.1 釉面照片与色度

图 1 为釉样品光学特征。由图 1a 可见, 随着氧化铁用量的增加, 釉面颜色发生明显变化: 当未添加氧化铁时, 釉面呈现透明状态, 透过釉层可以清楚地观察到坯体; 添加少量的氧化铁(2.5%), 釉面颜色变为棕黄色, 显然随着氧化铁的加入釉层中 Fe^{3+} 明显增多, 导致形成特殊的晶体场分裂能, 对短波的蓝光吸收较多, 最终反射出互补的黄光, 该釉面明显显示出化学着色的特点^[18]; 继续增加氧化铁的用量到 6.5% 时, 釉面通体墨黑, 表明釉层对可见光进行了大部分的吸收; 当氧化铁的用量达到

9.5% 时, 釉面有明显的棕色晶体析出, 显然过多的氧化铁不再参与釉层网络结构的形成, 进而从中析出。由图 1b 可以看出, L^* 值(明度)随着氧化铁用量的增加而逐渐降低, 当用量到 6.0% 左右时其值由峰值 63 降低为 4, 显然明度的变化和釉面颜色保持一致; 当氧化铁用量达到 9.5% 时, 釉层开始析出晶体, 晶体的存在会增强光线的反射和散射, 此时明度发生小幅度上升。 a^* 值表示釉面的红度值, 在氧化铁用量达到 4.0% 左右时出现峰值; 而 b^* 值是釉面的黄度值, 在氧化铁用量达到 3.5% 左右时出现峰值, 表明此时釉面黄度最高。上述 L^* 、 a^* 、 b^* 值的变化趋势基本和釉面颜色从无色、棕黄色、黑色到黑色析晶的演变规律吻合, 这表明, 氧化铁的加入对釉面的呈色具有重要的作用: 通过添加不同含量的氧化铁, 会导致釉层显微结构发生变化, 进而影响对可见光的作用, 最终形成不同的釉面呈色效果。



(a) Optical photographs



(b) L^* a^* b^* value

w—Mass fraction.

图 1 釉样品光学特征

Fig. 1 Optical characteristics of glaze samples

2.2 釉面漫反射光谱

图 2 为釉样品的紫外-可见漫反射光谱测试结果。当氧化铁的添加量为 0.0% 时, 在 400~850 nm 的光谱范围内具有较高的反射率(其峰值可达到 44%), 釉面表现出对可见光较强的反射能力。随着氧化铁增加, 发现釉面的可见光反射率随之下降。当氧化铁含量增加到 2.5% 时, 釉面的反射率明显下

降,但在 600~800 nm 的光谱范围相对较高(其峰值可达到 24%),与其棕黄色釉面效果一致;继续添加氧化铁量达到 6.5%时,其釉面可见光反射率降至最低(谷值为 6%左右),大部分可见光被吸收,釉面呈黑色效果,显然和 Fe^{3+} 的化学发色有所区别,表明釉层中存在某种微纳结构加大了对可见光的吸收和消耗,进而导致釉面的光反射率降低;当氧化铁用量达到 9.5%时,由于大量具有较大折射率的晶体从釉层网络结构中析出,使得釉面对可见光的反射率轻微上升至 8.5%左右,釉面黑度略有下降。以上结果显示:随着氧化铁的变化,釉面可见光反射率表现出明显的差异,特别是氧化铁含量在 6.5%时,存在着较低的反射率,表明该釉可应用于光热方面。

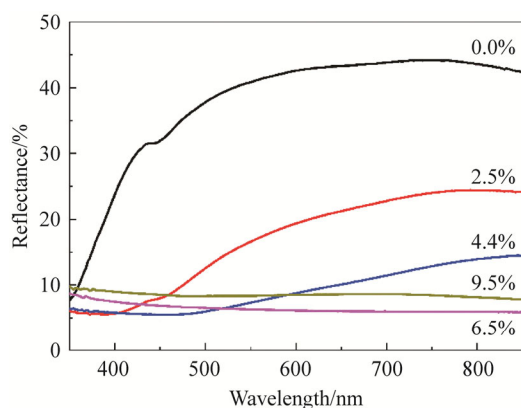


图2 不同氧化铁含量的釉样品紫外-可见光反射光谱
Fig. 2 UV-Vis reflectance spectra of glaze samples with different iron oxide contents

2.3 釉层物相分析

图3为不同氧化铁含量釉样品的XRD谱。由图3可以看出,在氧化铁用量较少的情况下(0.0%~6.5%之间),X射线衍射光谱并没有明显的衍射峰出现,釉层显示了类似玻璃的非晶态特征。在烧制过程中,原料经高温反应形成Si—O网络结构,其中Ca、Mg等离子对Si—O网络结构起到修饰作用,少量氧化铁的加入(0.0%~6.5%之间)会参与其网络结构的形成,可能是 Fe^{3+} 会形成 $[\text{FeO}_4]$,进而与 $[\text{SiO}_4]$ 连接起到补网作用,所以,XRD显示出非晶态的特征^[18];当过量的氧化铁添加到釉层中(9.5%左右),XRD出现明显的晶体衍射峰,其各个峰分别与铁酸锌(ZnFe_2O_4 PDF 89-1012)的(111) (220) (311)特征峰基本一致。显然,过量的 Fe^{3+} 不再以四配位的形式参与硅酸盐网络结构,而是以八配位的形式与Zn离子一起从釉层网络结构析出^[18-19]。

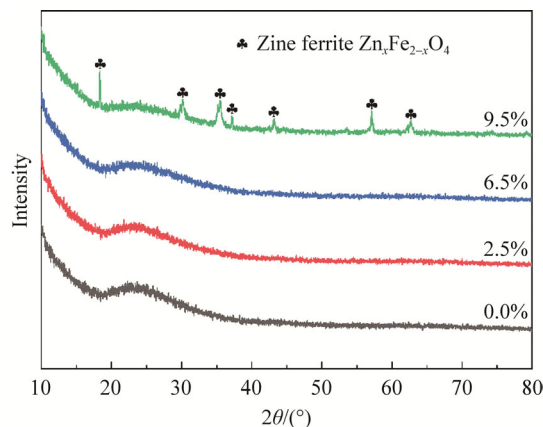


图3 不同氧化铁含量釉样品的XRD谱
Fig. 3 XRD patterns of glaze samples with different iron oxide contents

2.4 釉面拉曼光谱分析

图4为不同氧化铁添加量的釉样品拉曼光谱。由图4可见,随着氧化铁含量的增加,显示出不同的拉曼谱峰。对于不含氧化铁的釉样品,在 65 cm^{-1} 和 113 cm^{-1} 处显示明显的拉曼峰,这是釉层中Zn—O一级散射模的 E_2 低对称模式^[20-21];当氧化铁的含量增加到2.5%时,新的拉曼谱峰在 484 、 796 cm^{-1} 和 1007 cm^{-1} 处出现, 484 cm^{-1} 处的拉曼峰是 $[\text{SiO}_4]$ 聚合物单元中Si—O—Si弯曲振动(B_{2g} 模式), 796 cm^{-1} 处的拉曼峰是 $[\text{SiO}_4]$ 聚合物单元中Si—O键的对称伸缩振动(E_g 模式),而 1007 cm^{-1} 处的拉曼峰是 $[\text{SiO}_4]$ 聚合物单元中Si—O的非对称拉伸振动^[22],显然,少量氧化铁将以 $[\text{FeO}_4]$ 的形式参与釉层 $[\text{SiO}_4]$ 的网络结构,因而这3个拉曼峰明显得到加强;当氧化铁的量增加到6.5%时,发现在 484 、 796 cm^{-1} 和 1007 cm^{-1} 处的峰急剧减弱,显然随着氧化铁的含量增大, Fe^{3+} 将从 $[\text{FeO}_4]$ 的形式转换为 $[\text{FeO}_6]$ 八面体的形式,从釉层网络结构中析出,进而导致釉层显微结构发生改变^[23];最后当氧化铁的含量达到9.5%时,由于类铁酸锌晶体的析出,出现5个分别位于 335 、 484 、 663 、 706 、 1365 cm^{-1} 的峰。对应的是 ZnFe_2O_4 中($2F_{2g}+2A_{1g}$)模式,其中: 335 、 484 、 1365 cm^{-1} 谱峰归因于 ZnFe_2O_4 八面体 BO_6 的位点, 663 cm^{-1} 处谱峰归因于 ZnFe_2O_4 四面体 AO_4 组中针对Zn离子的呼吸振动, 706 cm^{-1} 处的高频率模式为Fe—O键的伸缩振动^[24-25]。

2.5 釉层SEM分析

图5为不同氧化铁添加量的釉样品表面SEM照片。由图5a可见,当氧化铁添加量为0.0%时,釉层由大量约20 nm的不规则球形颗粒紧密堆集在一起,表明釉熔体已经相分离。由表1的EDS能谱分

析表明, 釉熔体中含有大量的锌、钙和镁等高场强离子。根据文献[26], 锌离子具有较高的电场强度, Zn^{2+} 的加入使得一些桥氧聚集在阳离子周围, 进而产生富阳离子贫硅区, 促进分相的产生。同时, 基础釉中存在大量的 Ca^{2+} , 由于 Ca^{2+} 的离子势为 1.89, 能够很好地与釉熔体中的游离 O^{2-} 结合, 进而也促进了相分离的形成和生长[27]。在锌、钙等离子的作用下, 釉层发生明显的相分离现象, 可以观察到釉层中出现了密集分相纳米颗粒, 但由于分相颗粒的尺寸较小, 其对可见光并不能产生明显的散射作用, 最终釉层呈现出透明状态。当氧化铁用量达到 2.5% 时, 可见釉层结构没有发生明显的变化, 仍然是由大量的纳米分相颗粒组成且其尺寸基本没变, 说明此时 Fe^{3+} 参与釉层网络结构的形成。继续增加氧化铁用量到 6.5% 时, 可见釉层依然是由大量的纳米分相颗粒组成, 颗粒尺寸轻微长大到 30 nm 左右。当氧化铁用量达到 9.5% 时, 可见釉层中析出大量的微米级枝状晶体, 其尺寸达到约 40 μm 。对图 5d 中区域 A 进行 HR-SEM 观察, 可见晶体呈树枝状阵列结构, EDS 分析该晶体富含大量的 Fe 和 Zn 元素, 结合 XRD 和拉曼结果, 分析该树枝状晶体是类铁酸

锌晶体的聚集体, 这种微纳阵列结构会对可见光形成衍射作用, 因而有晶体析出的釉面部分可以见银色的闪亮效果。对区域 B 进行 HR-SEM 观察, 可见釉层中的分相颗粒明显增大到约 50 nm。因此, 当过量的氧化铁加入釉中时, 釉网络结构中的铁离子已经达到饱和, 多余的铁离子会和锌等离子从釉中析出长大形成铁酸锌晶体的阵列结构, 从而对釉面产生一些光学效应。

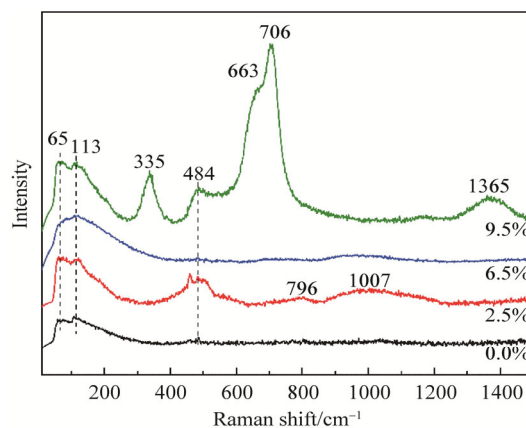


图 4 不同氧化铁添加量的釉样品拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of glaze samples with different iron oxide additions

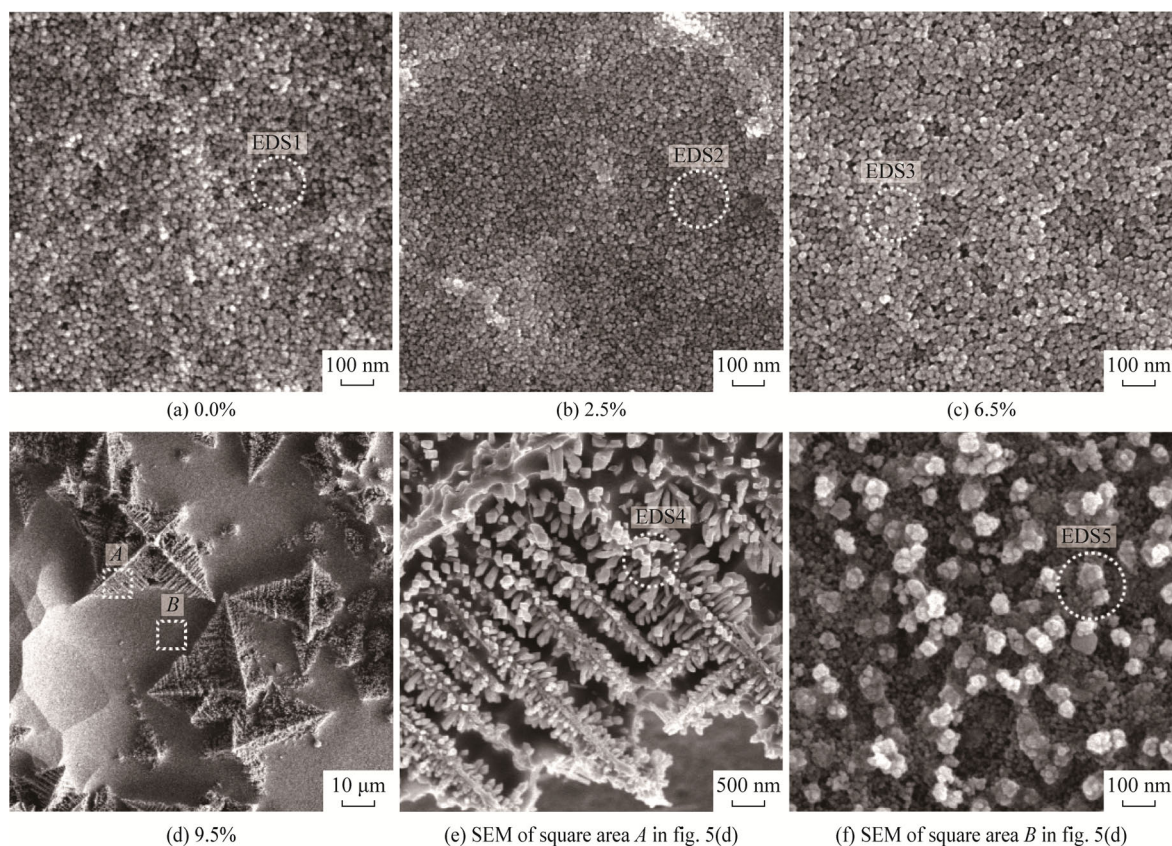


图 5 不同氧化铁添加量的釉样品表面 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of glaze samples with different iron oxide contents

表 1 不同氧化铁添加量的釉样品表面的 EDS 数据
Table 1 EDS data of glaze samples with different iron oxide addition

x/%

Sample No.	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Zn	Fe
EDS-1	47.83	1.11	2.98	7.34	32.18	1.52	4.63	1.71	0.71
EDS-2	50.99	1.44	3.12	7.54	28.52	1.07	4.29	1.58	1.45
EDS-3	49.41	1.04	2.24	6.93	31.16	1.41	3.50	1.46	2.86
EDS-4	50.38	1.57	3.19	6.13	24.98	1.64	1.68	2.33	8.11
EDS-5	51.18	1.70	2.58	6.94	27.43	1.23	3.91	1.43	3.61

x—Mole fraction.

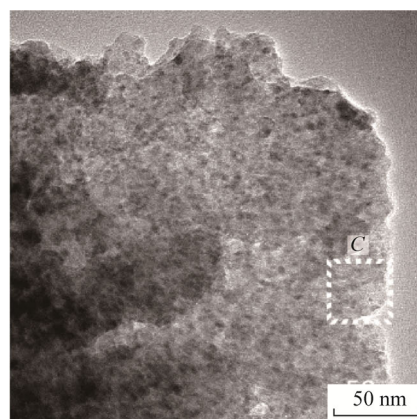
2.6 釉层 TEM 分析

图 6 为氧化铁含量为 6.5% 的釉样品的 TEM 照片。由图 6a 可见, 有大量的纳米颗粒从釉中析出, 进一步对区域 C 进行 HR-TEM 观察, 可见有大量的约 3 nm 富集团聚体出现(如图 6b 中圆圈标识所示), 有些甚至已经晶化出现明显的晶格条纹, 对其进行分析显示为 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 的晶核, 其折射率为 1.70, 明显大于周围的釉玻璃连续相。尽管晶核有一定程度晶化, 但是由于其颗粒较小, 而且处于连续的玻璃相包围之中, 故 XRD 并未显示出明显的衍射峰。随着氧化铁用量的增加, Fe 离子会和 Si、Ca 等离子一起在釉层网络结构中富集, 这种在连续玻璃相中镶嵌大量纳米晶核的特殊微纳结构将会对入射光进行多重内反射, 从而大大增加光的吸收和消耗, 釉面出现了明显的黑色, 这一机理在抗反射材料中已经得到证明^[28–29]。

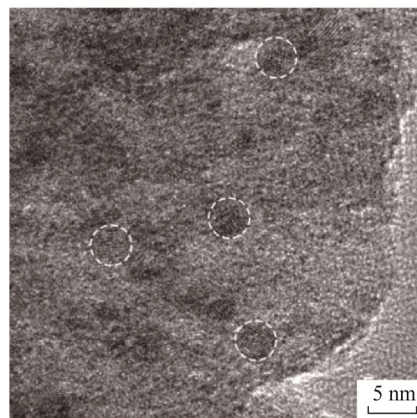
2.7 釉层断面分析

图 7 为氧化铁含量为 6.5% 的釉样品断面分析。由图 7a 可见, 釉层厚度大约为 0.6 mm, 分别对釉层顶部(T)、中部(M)、底部(I, 坯釉界面处)进行 EDS 分析(见表 2), 发现元素分布从顶部到底部发生梯度增加的变化, 尤其是 Ca、Fe、Zn 3 个元素。由表 2 可见, 3 个不同部位的 Ca、Fe、Zn 元素含量从釉层顶部到底部逐渐变大, 由此可以算出釉层顶部、中部、底部的折射率分别为 1.61、1.65、1.66。显然, 从釉层表面到坯釉界面显示出一个梯度增加的釉层结构, 根据文献[30–31]报道, 这是一种特殊的光子结构, 在该结构的作用下能大大增强光的吸收, 其原理如图 7b 所示。进一步对 3 个部位进行 SEM 分析(见图 7c~图 7e), 发现釉层顶部结构没有发生明显变化, 仍然是由大量的纳米分相颗粒组成, 但是中部分相纳米颗粒逐渐减小, 到底部时分相颗粒逐渐消失。在相同的腐蚀条件下, 釉层显示出不同的腐蚀情况说明: 由于阳离子含量的增加, 釉层表面到坯釉界面的结构发生变化, 其耐腐蚀程度也逐

渐得到加强, 该 SEM 结果进一步证明了釉层的特殊梯度微纳结构。



(a) TEM image



(b) HR-TEM image of square area C in fig. 6(a)

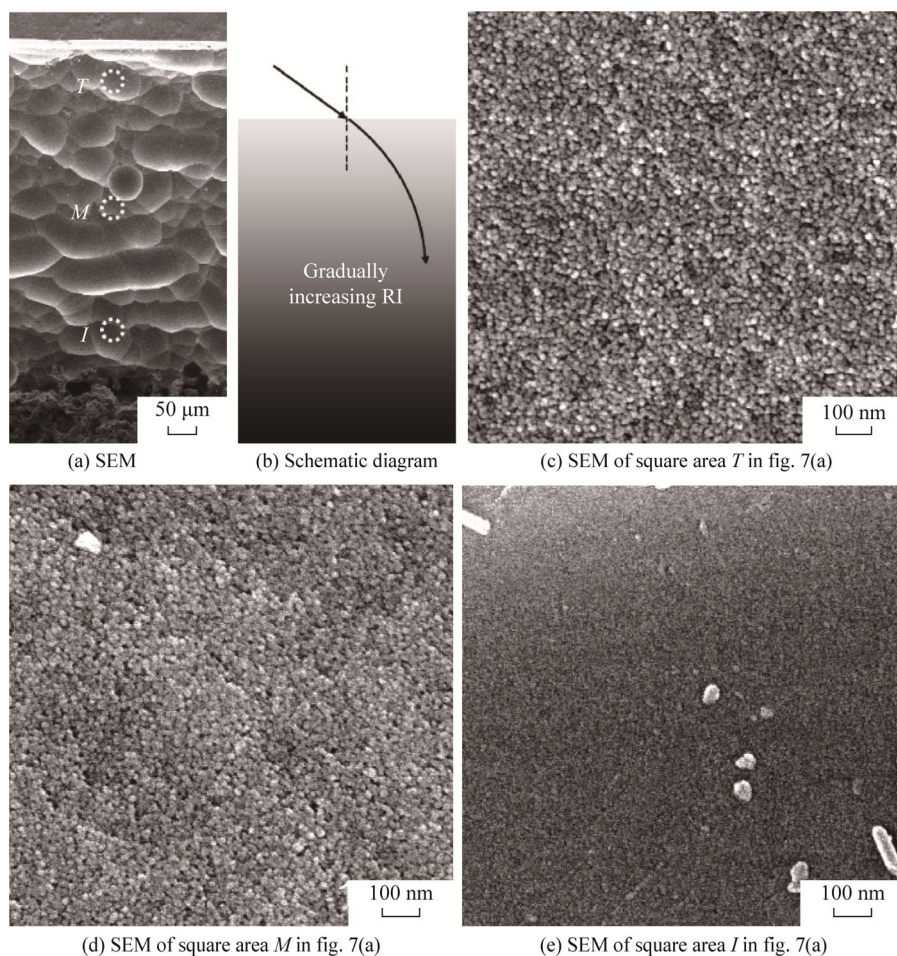
图 6 氧化铁含量为 6.5% 的釉样品的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of glaze sample with 6.5% iron oxide content

表 2 氧化铁含量为 6.5% 釉样品断面位置 T、M、L 处的 Ca、Fe、Zn 的 EDS 数据

Table 2 Cross section of glaze sample with 6.5% iron oxide content EDS data of Ca, Fe and Zn in T, M and I

Place	x/%		
	Ca	Fe	Zn
T	2.3	1.4	0.9
M	3.0	2.3	1.2
I	3.7	2.9	1.4



T—Top of glaze layer; *M*—Middle of glaze layer; *I*—Bisque-glaze interface.

图 7 氧化铁含量为 6.5% 的釉样品断面分析

Fig. 7 Cross section analysis of glaze sample with 6.5% iron oxide content

2.8 光热性能分析

在一个晴朗无云的天气, 从早上 9 点开始一直到下午 5 点, 在太阳光照射下利用自制装置对不同釉表面温度进行测量, 结果如图 8a 所示。由图 8 可

见, 不同釉面表现出不同的温度效应: 不添加氧化铁的透明样品, 其釉表面温度基本和素坯表面温度非常接近, 说明其对太阳光的吸收转化较弱; 随着氧化铁的加入, 如 2.5% 的棕黄色样品, 其釉表面温

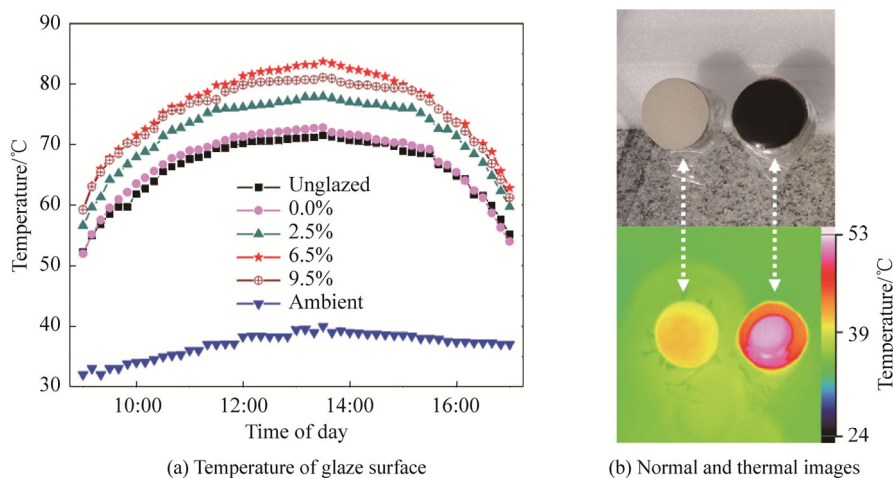


图 8 太阳光下釉样品的光热性能

Fig. 8 Photothermal performance of glaze samples under sunlight

度明显升高,与素坯表面温度最高温差达到 6.6℃,显然随着氧化铁的加入,其对太阳光的吸收转化也得到加强;当氧化铁的用量达到 6.5%,即形成墨黑色釉样品时,其釉表面温度最高,和素坯表面最高温差达到 12.2℃,此时光热转化能力最强;随着过量的氧化铁加入,如 9.5%的釉样品其表面温度显示下降的趋势,由于晶体的析出会反射太阳光,因而其光热转化能力也逐渐降低。由图 8b 可见,黑色釉样品表现出光热转化性能,该性能与其内部特殊的光子微纳结构密切相关:1) 由于其存在大量约 3 nm 的富铁团聚体,该团聚体具有较高的折射率,因而在釉层内部会对入射光进行多次的内反射;2) 釉层梯度结构的形成,再次增强了入射光的吸收和消耗。以上釉层结构的 2 个特点最终使得其光热转化效率大大提高。

3 结论

在 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--ZnO--Fe}_2\text{O}_3$ 多元釉系统中以氧化铁作为变量,研究了氧化铁不同添加量对釉层显微结构及其釉面呈色的影响。发现釉面呈色随着氧化铁用量的增加而变化:当氧化铁含量为 0.0%时,釉面呈透明状态;增加氧化铁含量到 2.5%时,釉面变为棕黄色;继续增加其含量到 6.5%时,釉面呈现墨黑色;而当氧化铁过量到 9.5%时,有类铁酸锌晶体的微纳阵列结构形成,从而对釉面呈色产生影响。显然,氧化铁经历了参与釉层网络结构和从釉层析出的变化过程。对墨黑色釉样品深入分析,发现釉层中有大量约 3 nm 的富铁团聚体甚至晶核析出,而且该釉样品具有从釉面到坯的折射率梯度增加的特点,正是这种特殊微纳结构加强了釉层对入射光的吸收,使得釉面呈现黑色效果,也大大提高了其光热转化性能。综上所述,通过精确控制氧化铁用量,可以实现对釉面颜色和微观结构的精细调控,从而制备出具有独特美感的黑色陶瓷制品,同时也发现铁系黑釉在太阳能光热转换方面的巨大潜力。

参考文献:

- [1] 李龙,徐洪波,任飞飞,等.光子晶体光热调控研究[J].中国材料进展,2019,38(4):352–358.
LI Long, XU Hongbo, REN Feifei, et al. Mater China, 2019, 38(4): 352–358.
- [2] 徐赫,韩鹏博,秦安军,等.光热材料的发展现状及应用前景[J].化学学报,2023,81(10):1420–1437.
XU, He; Han, Pengbo; QIN, Anjun; TANG, Ben Zhong, et al. Acta Chim Sin, 2023, 81(10): 1420–1437.
- [3] 杨传浩,马海洋,陆维希,等.跨尺度光热超构材料:机理、调控与应用(特邀)[J].光学学报,2024,44(19):1925005.
YANG Chuanhao, MA Haiyang, LU Weixi, et al. Acta Opt Sin, 2024, 44(19): 1925005.
- [4] TIAN J L, ZHANG W, GU J J, et al. Bioinspired Au–CuS coupled photothermal materials: Enhanced infrared absorption and photothermal conversion from butterfly wings[J]. Nano Energy, 2015, 17: 52–62.
- [5] LI Y G, SUN K Y, KOU Y, et al. One-step synthesis of graphene-based composite phase change materials with high solar-thermal conversion efficiency[J]. Chem Eng J, 2022, 429: 132439.
- [6] 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.
- [7] 徐锦松,李伟东,鲁晓珂,等.宋代吉州窑不同类型复合装饰瓷的制瓷工艺对比[J].硅酸盐学报,2021,49(9):1957–1963.
XU Changsong, LI Weidong, LU Xiaoke, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 1957–1963.
- [8] 邱柏欣,顾幸勇,董伟霞,等.利用铬铁废渣制备黑色陶瓷釉[J].硅酸盐学报,2019,47(3):396–402.
QIU Boxin, GU Xingyong, DONG Weixia, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(3): 396–402.
- [9] 李玫,李伟东,鲁晓珂,等.铁系结晶釉的可控制备与装饰效果[J].硅酸盐学报,2020,48(7):1134–1144.
LI Mei, LI Weidong, LU Xiaoke, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1134–1144.
- [10] CHEN X Y, LI W D, XU C S, et al. Angle dependence of Jian bowl color and its coloring mechanism[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(2): 693–706.
- [11] 王甜,宋思樾,王秀玲,等.浑源窑黑釉剔花与黑釉瓷物化组成与制备工艺[J].硅酸盐学报,2025,53(1):125–135.
WANG Tian, SONG Siyue, WANG Xiuling, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(1): 125–135.
- [12] SHI P, WANG H, REN Z, et al. Comparative study of the pure black-glazed porcelain and plain-body porcelain with black-drawings from the Yaozhou kiln in the Tang Dynasty[J]. J Eur Ceram Soc, 2025, 45(2): 116876.
- [13] 黄旭春,展红全,刘权,等.釉熔体中 Fe_2O_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.
- [14] 宋艺辉,黄旭春,展红全,等.氧化铁对 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ 釉系统的显微结构和釉面呈色影响[J].中国陶瓷,2023,59(1):63–69.
SONG Yihui, HUANG Xuchun, ZHAN Hongquan, et al. China Ceram, 2023, 59(1): 63–69.
- [15] 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.
- [16] 展红全,杨贤锋,江向平,等.种子诱导结晶釉中硅酸锌晶化动力学[J].硅酸盐学报,2014,42(12):1571–1578.
ZHAN Hongquan, YANG Xianfeng, JIANG Xiangping, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(12): 1571–1578.
- [17] 何沈超,展红全,王晓梅,等.磷酸盐釉熔体中光子微纳结构的形成及釉面冷却性能[J].中国陶瓷,2024,60(6):71–77.
HE Shenchao, ZHAN Hongquan, WANG Xiaomei, et al. China Ceram,

- 2024, 60(6): 71–77.
- [18] 林营, 王芬, 朱建锋, 等. 非晶固体中铁离子的色变机理分析[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(7): 13–15.
LIN Ying, WANG Fen, ZHU Jianfeng, et al. China Ceram, 2012, 48(7): 13–15.
- [19] 王芬, 苗建民, 侯佳钰, 等. 钧瓷天蓝、天青釉色中氧化铁的呈色作用[J]. 故宫博物院院刊, 2012(3): 100–108.
WANG Fen, MIAO Jianmin, HOU Jiayu, et al. Palace Mus J, 2012(3): 100–108.
- [20] LI Y, LI Y Z, YIN Y D, et al. Facile synthesis of highly efficient ZnO/ZnFe₂O₄ photocatalyst using earth-abundant sphalerite and its visible light photocatalytic activity[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 226: 324–336.
- [21] FUERTES V, MARISCAL A, SERNA R, et al. Multifunctional ZnO/Fe–O and graphene oxide nanocomposites: Enhancement of optical and magnetic properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(12): 3747–3758.
- [22] COLOMBAN P, PAULSEN O. Non-destructive determination of the structure and composition of glazes by Raman spectroscopy[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(2): 390–395.
- [23] BAERT K, MEULEBROECK W, WOUTERS H, et al. Using Raman spectroscopy as a tool for the detection of iron in glass[J]. J Raman Spectrosc, 2011, 42(9): 1789–1795.
- [24] WANNAGON A, PRASANPHAN S, SANGUANPAK S. Characterization of Li–Zn–Fe crystalline phases in low temperature ceramic glaze[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(4): 653–660.
- [25] SUBHASHINI, SHASHIKALA H D, UDAYASHANKAR N K. Influence of Fe³⁺ ions on optical, structural, thermal and mechanical properties of Li₂O–Na₂O–K₂O–ZnO–B₂O₃ based glass system[J]. Ceram Int, 2020, 46(4): 5213–5222.
- [26] 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.
- [27] HAMDAN A, HAJIMOHAMMADI A, RAWAL A, et al. The intrinsic role of network modifiers (Ca versus Mg) in the reaction kinetics and microstructure of sodium silicate-activated CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glasses[J]. Cem Concr Res, 2023, 164: 107058.
- [28] RAUT H K, GANESH V A, NAIR A S, et al. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(10): 3779–3804.
- [29] ZHANG C Q, MCADAMS D A 2nd, GRUNLAN J C. Nano/micro-manufacturing of bioinspired materials: A review of methods to mimic natural structures[J]. Adv Mater, 2016, 28(39): 8566.
- [30] HAN Z W, JIAO Z B, NIU S C, et al. Ascendant bioinspired antireflective materials: Opportunities and challenges coexist[J]. Prog Mater Sci, 2019, 103: 1–68.
- [31] XU Y D, FU Y Y, CHEN H Y. Planar gradient metamaterials[J]. Nat Rev Mater, 2016, 1(12): 16067.

Coloring Mechanism and Photothermal Conversion Performance of Iron-Based Black Glaze

WANG Xiaomei¹, LI Haiyong¹, HUANG Xuchun¹, ZHAN Hongquan¹, WANG Changan², LUO Zhiyun¹

(1. Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction Solar energy as a sustainable energy source has attracted much attention, and the development of highly efficient photothermal conversion materials becomes a key to coping with the energy crisis due to an increase in global energy consumption and demand. Conventional photothermal materials generally have some bottlenecks such as complication preparation process, high cost, and lack of durability, and there is an urgent need to develop novel and efficient materials. As a crystallization of Chinese ceramic craftsmanship inherited for thousands of years, black porcelain glaze with its rabbit hair, oil drop and other classic glazes show a unique artistic value due to the low cost of raw materials, mature and stable technology, especially for the solar spectra of the wide-area absorption characteristics in photothermal conversion to show a significant advantage. However, there is still controversy in the academic community regarding the coloring mechanism of black glaze, and there is a lack of systematic research on its photothermal properties. In this work, we investigated a relationship between the iron oxide content and the glaze layer by using a basic glaze of SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO–Na₂O–ZnO–Fe₂O₃ in the microstructure and glaze color, revealing the mechanism of its black color formation and photothermal conversion properties.

Methods The raw materials were mixed in a ratio of 1.0:1.3 and ground in a ball mill, and the ground slurry was sieved through a 200-mesh sieve. Afterwards, the glaze paste was dipped and coated on a 40 mm diameter billet for several times, keeping its thickness of approximately 1 mm. The samples were dried in an oven at 75 °C for 12 h, and then fired in an electric furnace in air according to the following firing procedure, i.e., the temperature increased to 400 °C at a rate of 2.5 °C/min and kept warm for 30 min, then increased to 1250 °C at a rate of 4 °C/min and kept warm for 90 min, and then decreased to 1100 °C at a rate of 2.5 °C/min and kept warm for 30 min. Finally, the glaze sample was naturally cooled to room temperature in the furnace.

The parameters such as L^* , a^* and b^* values in the CIE space of the samples were determined by a model WSD-3C whiteness meter. The light reflection spectra of the glaze were analyzed by a model Lambda 850 UV/Vis diffuse reflection spectrometer. The Raman spectra was characterized by a model InVia type Raman spectroscope (Renishaw Co., UK) with an excitation wavelength of 532 nm. The physical phase of the glaze was detected by a model D8-Advance X-ray diffractometer (XRD, Bruker Co., Germany), with a 2θ of 10°–80°. The glaze samples were firstly etched with 10% hydrofluoric acid solution for 30 min, and then the

microstructure was determined by a model SU8010 scanning electron microscope (SEM, Hitachi Co., Japan). The elemental composition was determined by a model 550I energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The morphology and structure were analyzed by a model JEM2100F transmission electron microscopy (TEM, JEOL Co., Japan) at a voltage of 200 kV, and the surface temperature of the glaze samples was tested by a model UT320D high-precision K/J dual-purpose thermocouple thermometer (UNI-T Co., China). The thermograms of the samples were obtained by a Ti400+ thermal infrared image analyser (FLUKE Co., USA).

Results and discussion The experiment results show that the color of the glaze changes with the increase of iron oxide content. The glaze is transparent when the iron oxide content is 0.0%. The glaze surface turns brownish yellow when the iron oxide content increases to 2.5%. The glaze surface appears dark black when the content further increases 6.5%. A micro-/nano- array structure of resembling zinc ferrite crystals forms when the excess of iron oxide reaches 9.5%, which affects the color of the glaze surface. Clearly, the iron oxide goes through the process of participating in the network structure of the glaze layer and precipitating from the glaze layer. The in-depth analysis of the ink-black colored glaze samples reveals that a large number of iron-rich agglomerates or even crystal nuclei of approximately 3 nm are precipitated from the glaze layer, and the glaze samples are characterized by an increase in the refractive index gradient from the glaze surface to the billet. This special micronaire structure can strengthen the glaze layer's absorption of the incident light, resulting in the glaze with a black color effect and also greatly improving the performance of its photothermal conversion.

Conclusions This study investigated the effect of iron oxide variation on the microstructure and color of the glaze layer in the $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--ZnO--Fe}_2\text{O}_3$ multicomponent glaze system. The results indicated that when the content of iron oxide was low, the trivalent iron ions could participate in the network structure of the glaze layer in the form of $[\text{FeO}_4]$ tetrahedra, and the glaze surface dominated due to the chemical coloring of Fe ions, presenting a brownish-yellow color. A large number of iron-rich aggregates and even crystal nuclei of approximately 3 nm could precipitate from the glaze layer when the content of iron oxide increased to 6.5%, and the glaze layer exhibited a structural characteristic of increasing refractive index gradient from top to bottom. The special micro-/nano-structure of this glaze layer could greatly increase the absorption and consumption of sunlight, and the glaze surface had a black effect and structural coloring characteristics. The results of photothermal performance test showed that the glaze could have the maximum temperature difference of 12.2 °C with the blank color, indicating its good photothermal conversion characteristics and a great potential in the green utilization of solar energy.

Keywords black glaze; ferric oxide; structural color; photothermal performance; micro-nano-structure