

$(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的制备及其呈色特性研究

章文杰¹, 汪其堃¹, 程 龙¹, 陈仁华², 刘华锋², 张小珍¹, 汪永清¹, 常启兵¹

(1. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333403;

2. 江西金环颜料有限公司, 宜春 336000)

摘要:采用燃烧法制备了 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 系绿色色料,系统的研究了钡含量及煅烧温度对其呈色性能的影响。此外, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料在陶瓷釉中的着色性能及机制也进行了深入探究。结果表明:钡的引入能够调节 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的呈色性能。随着钡含量的增大,色料从深绿色逐渐转变为浅绿色,当 $x=0.1$ 时, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的呈色性能最佳。物相分析表明,钡离子并未进入 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 晶格,而是形成了 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5/\text{BaCuY}_2\text{O}_5$ 复相色料。 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料在陶瓷釉中的着色机理为离子着色,钡的引入同样有利于提升色料的着色性能。

关键词: $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$; 绿色色料; 钡; 呈色特性;

中图分类号:TQ174.4⁺5

文献标识码:A

文章编号:1001-9642(2022)8-0059-08

Preparation and Chromatic Properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ Green Pigment

ZHANG Wenjie¹, WANG Qikun¹, CHENG Long¹, CHEN Renhua², LIU Huafeng²,

ZHANG Xiaozhen¹, WANG Yongqing¹, CHANG Qibing¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China;

2.Jiangxi Jinhuan Pigments Co., Ltd, Yichun, Jiangxi 336000, China)

Abstract:In this paper, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ green pigment was prepared by the combustion method. Meanwhile, the influence of barium content and calcination temperature on its color performance was systematically studied. In addition, the coloring properties and mechanism of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigment in ceramic glaze have also been investigated in depth. The results show that the introduction of barium can adjust the color rendering properties of $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigment. With the increase of barium content, the color gradually changes from dark green to light green. The $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigment with the x value of 0.1 shows the best color performance. Phase analysis showed that the barium ions did not enter the $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ crystal lattice, but formed the $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5/\text{BaCuY}_2\text{O}_5$ composite pigment. The coloring mechanism of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigment in ceramic glaze is ion coloring, and the introduction of barium is also beneficial to improve the coloring performance of the pigment.

Key words: $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$; Green pigment; Barium; Color property;

收稿日期:2021-12-26

基金项目:国家自然科学基金(51772136, 21761015)

作者简介:章文杰(1996-)男,硕士。研究方向:陶瓷色料的制备。

通信作者:常启兵,男,教授。研究方向:陶瓷色料的制备与应用。

E-mail:changqb1258@hotmail.com

0 引言

无机陶瓷色料是一种作为陶瓷、玻璃、金属以及搪瓷等的装饰材料。作为基础色之一,绿色色料是一类重要的陶瓷色料。钴和锌的双氧化物($\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$)是最早(18世纪)使用的绿色色料,但其呈色强度较低^[1]。在20世纪60年代,硫化镉被用作绿色色料,但其高温稳定性不佳,且镉组分易造成环境问题。目前,基于 Cr_2O_3 的绿色色料,如 CoCr_2O_4 ^[3]、 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ ^[5]和 $\text{BaCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[6]等,以其低成本、呈色性能突出、高温稳定性优异而成为如今应用最广的绿色色料^[2,4]。即便如此,金属离子铬的毒性及潜在的环境污染性仍是不可忽视的问题^[7,8]。在环境矛盾凸显的背景下,对无毒的绿色无机色料的开发显得极为迫切,且该色料必须具备优异的呈色性能及突出的高温稳定性。

$\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 是近些年发展的一种新型无毒绿色色料,其呈色机理是 Cu^{2+} 发生d-d电子跃迁^[9-12]。目前关于 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的研究较少,伊朗科学家Farbod对比研究了分别采用固相法和溶胶凝胶燃烧法合成的 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的呈色性能^[13]。其研究发现,由溶胶凝胶燃烧法合成的纳米 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料比固相法合成的微米级色料具有更突出的呈色性能。然而, $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料仍有颜色较暗(L^* 较低)和存在蓝色组分导致绿色调不纯正(b^* 不接近0)等不足。此外, $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料在陶瓷釉中的着色性能及机理的研究尚未发现报道。

为了解决上述问题,本文通过引入钡离子,采用燃烧法制备 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 绿色色料,以期获得具有纯正绿色调的亮绿色色料。同时,本文还对 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料在陶瓷釉中的着色性能及机理也进行了深入分析。

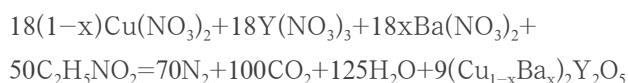
1 实验

1.1 实验原料

实验原料为三水硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、碳酸钡(BaCO_3)、甘氨酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)、六水硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸(HNO_3)均购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。去离子水为实验室自制。所有实验原料均为分析纯(AR, 99.0%),并且在使用前均未进一步纯化。

1.2 样品制备

燃烧法制备 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的理论反应方程式为:



根据上式,首先将一定量的碳酸钡溶于稍过量的硝酸溶液中。溶解完全后,为去除过量的硝酸,通过加热将溶液蒸发至黏稠状。然后,分别将38.30 g六水硝酸钇、20.95 g甘氨酸和一定量的三水硝酸铜溶于200 g去离子水中搅拌均匀。随后将得到的混合溶液倒入耐热煲中,置于可调压的盘式电炉中加热使溶液中水分挥发,直至发生燃烧反应,得到蓬松的初始粉体。以无水乙醇为球磨介质,用行星式球磨机将初始粉体以400 r/min的转速球磨10 min,将球磨后的粉体干燥获得前驱体粉体。最终,将前驱体置于马弗炉进行高温热处理(升温速度为5 °C/min,保温时间为1 h)得到色料,并对其进行相关测试与表征。

为了研究 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料在陶瓷釉料中的着色性能及机理,将制得的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料加入到透明釉料中(加入量为4wt%),经1200 °C煅烧20 min,得到颜色釉样品。

1.3 试样的测试与性能表征

利用WSD-3C型白度色差计测量色料及釉片的色度值(L^* 、 a^* 、 b^*)。采用德国Bruker公司生产的D8-Advance型X射线衍射仪测试色料及颜色釉的物相组成。通过配备有能量色散X射线光谱法(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, SU8010, Hitachi)研究色料及颜色釉的微观组织结构和元素分布。

2 结果和讨论

图1是不同x值(即不同 Ba^{2+} 含量)的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的XRD图谱。显然,钡含量的变化会改变色料的物相组成。当 $x=0$ 时, $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ (PDF-#33-0511)是色料中的唯一晶相,尖锐的衍射峰表明在此工艺条件下可以得到结晶良好的 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料。当引入10%的 Ba^{2+} 后, $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 仍为 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的主晶相,但此时可以检测出微弱的 $\text{BaCu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ (PDF-#38-1434)的衍射峰。随着x值的逐渐增大, $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 的衍

表1 透明釉化学组成

Tab.1 Chemical composition of transparent glaze

Oxide content/%	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ZrO_2	BaO	else	Ig loss
	59.75	12.07	9.86	1.95	2.38	2.33	1.36	4.67	0.93	4.70

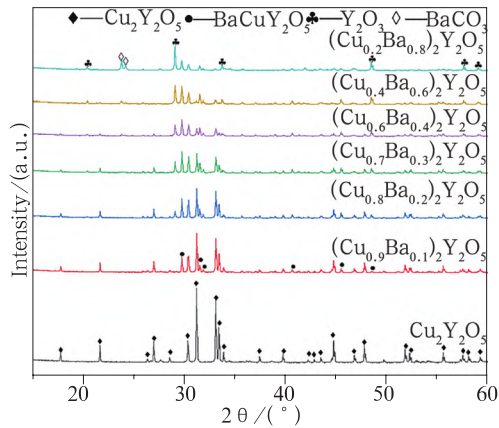


图1 不同 x 值的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的 XRD 图谱
(注：合成温度为 1000°C)

Fig.1 XRD patterns of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigments with different x-values (Note: the synthesis temperature is 1000°C)

射峰强度逐渐降低, $\text{BaCu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 的衍射峰强度逐渐增大。此外, 在 x 大于 0.2 的样品中, 可以检测出 Y_2O_3 (PDF-#41-1105) 和 BaCO_3 (PDF-#41-0373) 晶相。同样, 它们的衍射峰强度随着 x 值逐渐增大。 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的物相演化行为表明, 钡离子并未进入 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 晶格形成固溶体, 而是形成了

$\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5/\text{BaCu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 复相色料。由于 $\text{BaCu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料是呈青绿色, 因此通过 x 值来调整 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料中的 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 和 $\text{BaCu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 的比例, 可以改善 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的呈色性能^[14]。

图 2 展示了不同 x 值的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的色度值。随着 x 值的增大, 色料的 L* 值 (明度值) 和

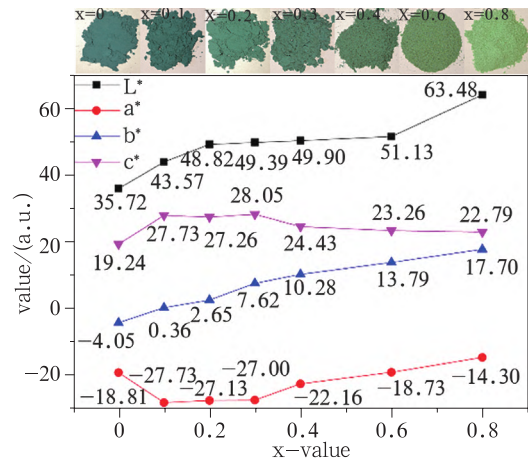


图 2 不同 x 值的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的实物照片及色度值
Fig.2 Chromatic values of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigments with different Ba contents

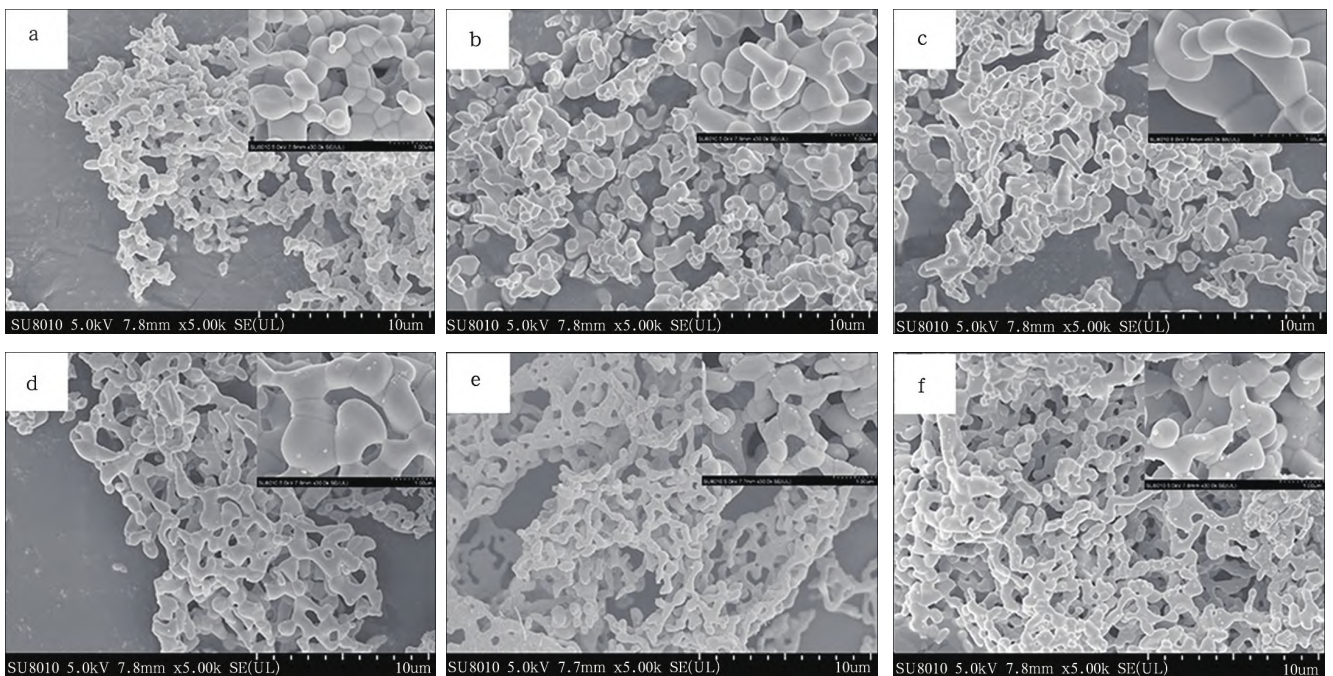


图 3 不同 x 值的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的 SEM 图片:(a)x=0, (b)x=0.1, (c)x=0.2, (d)x=0.3, (e)x=0.4, (f)x=0.6

Fig.3 SEM images of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigments with different x-values:(a)x=0, (b)x=0.1, (c)x=0.2, (d)x=0.3, (e)x=0.4, (f)x=0.6

b* 值 (蓝黄值) 均逐渐增大, a* 值 (红绿值) 则先减小后逐渐增大。当 $x=0.1$ 时, a* 值最小, 为 -27.73 。此时, 色料的色饱和度 (C*) 也达到了一个较高的水平, 为 27.73 。这表明 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料呈现出最为优异的绿色呈色性能。从图 2 中不同 x 值的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的实物照片也可看出, 随着钡含量的增大, 色料的色调由深绿色逐渐向浅绿色转变。当 $x=0.1$ 时, 色料呈现出最鲜艳的绿色调, 与色度值相符。

图 3 为是 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的显微形貌图

像。从图 3 中可以看出, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料均是由尺度约为 $1\ \mu\text{m}$ 的晶粒组成的网络状结构。钡离子含量对色料的微观形貌没有明显的影响。网络状结构的形成归因于采用燃烧法合成前驱体的过程中释放了大量热量和气体 (N_2 、 CO_2 、 H_2O), 在后续的热处理中前驱体的网络状结构仍会得到保留^[15]。特别的, $(\text{Cu}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 样品进行能谱分析表明采用燃烧法合成的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料中各元素分布均匀, 无富集现象。

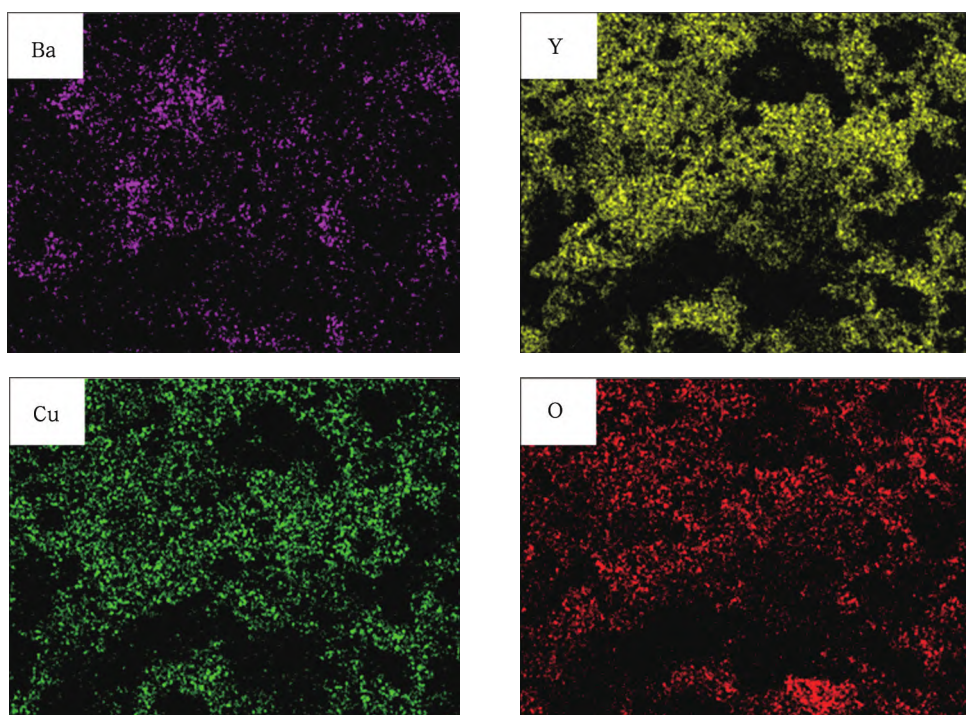


图 4 图 3 (c) 中 $(\text{Cu}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 的 EDS 元素分布图像
Fig.4 EDS spectra of $(\text{Cu}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigment in Fig.3(c)

煅烧是色料合成和晶体生长的主要控制因素, 因此煅烧温度对色料的呈色性能具有重要影响^[16]。图 5 是不同煅烧温度下合成的 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的 XRD 图谱, 可知 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 晶体的初始形成温度为 $800\ ^\circ\text{C}$ 。当煅烧温度达到 $900\ ^\circ\text{C}$ 时, $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 相成为色料的主晶相, 但此时仍然能检测出微弱的 Y_2O_3 和 CuO 的衍射峰。直至煅烧温度升高至 $1000\ ^\circ\text{C}$ 时, Y_2O_3 和 CuO 的衍射峰完全消失。然而, 当温度达到 $1100\ ^\circ\text{C}$ 时, $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 晶相发生分解, Y_2O_3 和 CuO 的衍射峰重新出现。

图 6 是不同煅烧温度下合成的 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的色度值及实物照片。当煅烧温度低于 $800\ ^\circ\text{C}$ 时, 样品的 L* 值小于 35, a* 值和 b* 值均接近于 0, 这表明此时色料呈黑色调。实物图也证明煅烧温度低于 $800\ ^\circ\text{C}$ 的色料呈棕黑色, 结合 XRD 分析结果可知该颜色来自氧化铜。当煅烧温度为 $900\ ^\circ\text{C}$ 时, b* 值降低至 -22.21 , L* 增大至 51.50, 样品呈现明显的绿色调。煅烧温度提高至 $1000\ ^\circ\text{C}$ 时, 样品的绿色调进一步优化, b* 值达到最小值为 -27.73 。当煅烧温度达到 $1100\ ^\circ\text{C}$ 时, 由于 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 分解, 色料再次转变为黑

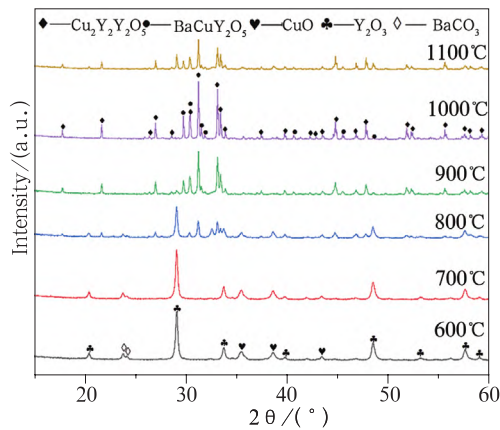


图 5 不同煅烧温度合成的 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigment synthesized at different calcination temperatures

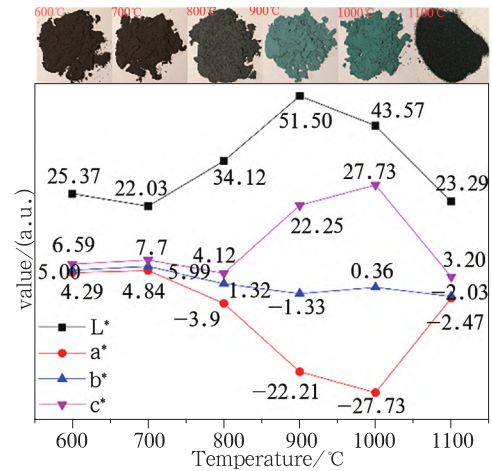


图 6 不同煅烧温度下合成的 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的色度值及实物照片
Fig.6 Chromatic values of $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigments with different calcination temperatures

色。 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的色度值随温度的演变行为表明, $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 晶相是 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的绿色调来源^[17,18]。

综上所述, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的最佳工艺参数是 $x=0.1$, 煅烧温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 。

众所周知, 陶瓷色料的主要应用场景是陶瓷釉, 作为颜色釉的着色剂。因此, 评估 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料在透明釉中的着色性能及其着色机理是必要的。图 7 展示了加入了 4 wt% 不同 x 值的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$

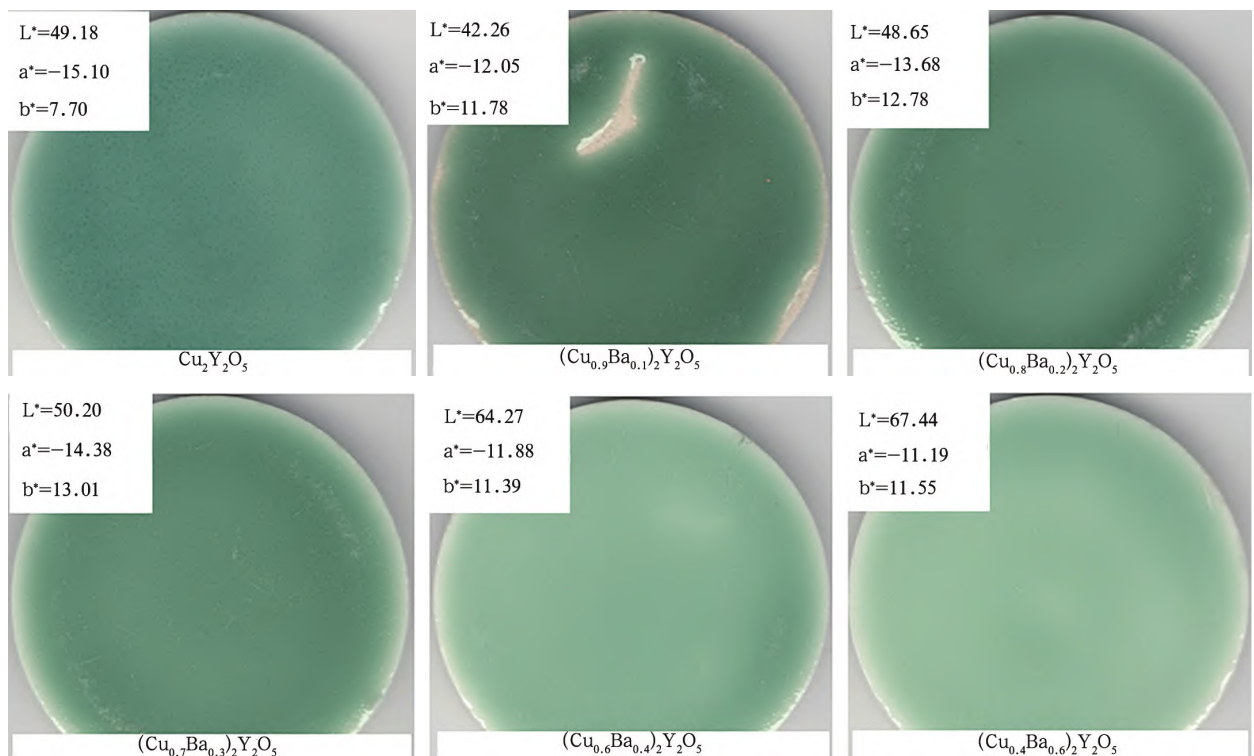


图 7 以不同 x 值的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料着色的颜色釉样品照片
Fig.7 Photographs of color glaze samples colored with $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigments with different x -values

色料的透明釉样品。显然, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的加入赋予了无色透明釉鲜艳绿色。然而, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料随着 x 值的变化呈现出各异的色调。其中, $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料表现出最优异的着色性能, 其颜色釉的色度值为: $L^*=42.26$, $a^*=-12.05$ 和 $b^*=11.78$ 。随着 x 值的增大, 即铜含量的降低, 样品的绿色调逐渐减弱, 这与色料的呈色规律是一致的。但值得注意的是, 以 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料和 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料着色的颜色釉样品的绿色调略有差异, 后者呈现出更加润泽、通透和深沉的绿色呈色效果, 这需要结合 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的着色机理进行分析。

图 8 是加入不同色料的颜色釉样品的 XRD 图谱。根据对照组的 XRD 图谱可知, 透明釉主要是非晶相结构, 但存在少量的石英晶相。加入了 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的样品与空白组具有相同的物相结构。不同的是, 加入了含钡的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的颜色釉样品中石英相消失, 取而代之的是出现了硅酸锆相。随着色料中钡含量的增加, 硅酸锆的衍射峰强度逐渐增大。根据透明釉的化学组成(表 1)可知生成硅酸锆的锆和硅均来自透明釉。此外, 在所有样品的 XRD 图谱中均未检测到色料的物相, 即 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 和 BaCuY_2O_5 , 这表明 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料溶解在透明釉中。因此, 可以确

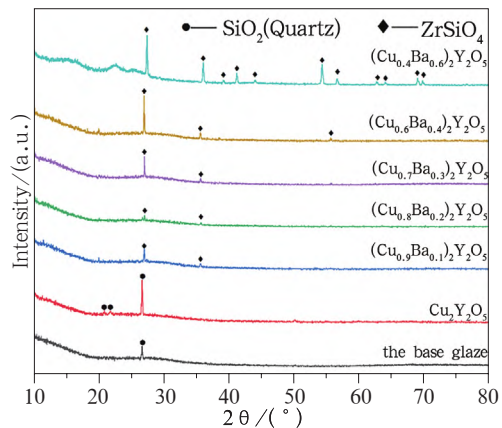


图 8 以不同 x 值的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料着色的颜色釉的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of color glaze samples colored with $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigments with different x -values

定 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料在釉中的着色机理是离子着色, 而且是二价铜离子着色^[15,19]。这也就解释了随着 x 值的增大, 颜色釉样品的绿色调逐渐减弱, 因为颜色釉的绿色调与色料中的铜含量正相关。钡离子同样也会溶于透明釉中, 并在三个方面改变了透明釉的性质:(1)

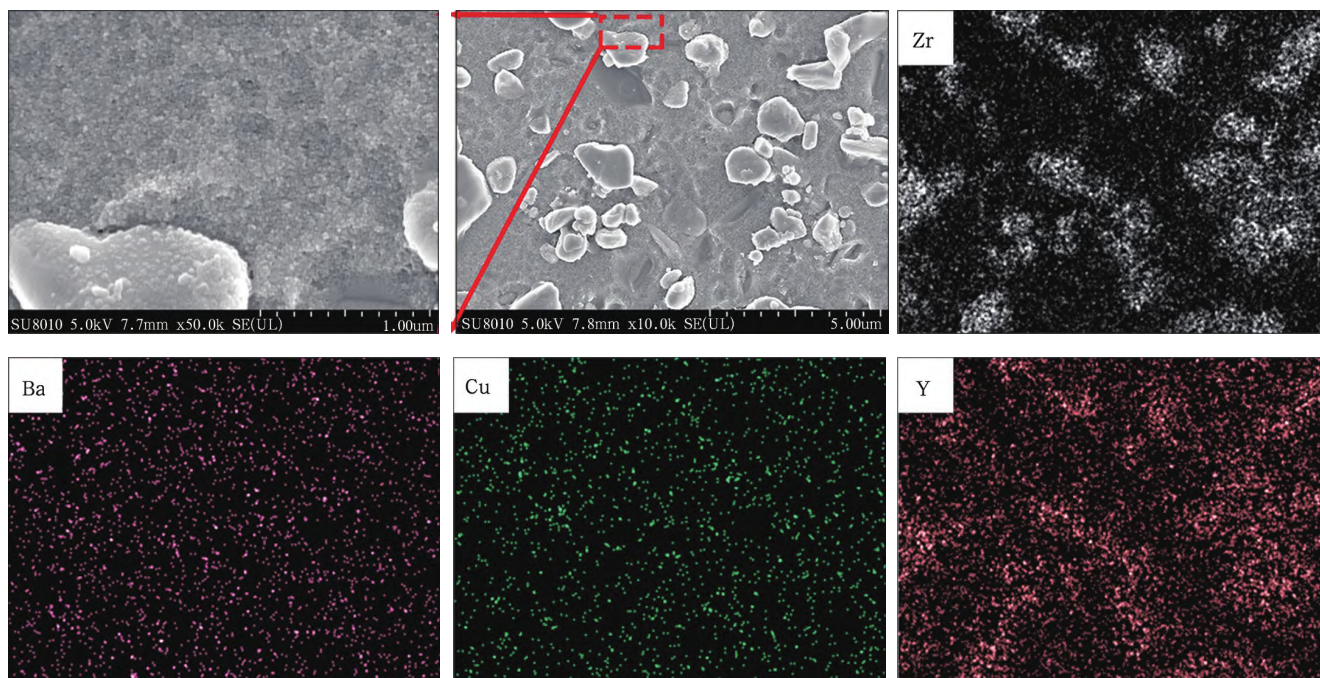


图 9 经 HF 腐蚀后的以 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料着色的颜色釉的 SEM 和 EDS 图像
Fig.9 SEM and EDS images of color glaze colored with $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ pigment after HF corrosion

增加了透明釉的折光率,使得更多的长波长的光(如,红色光,橙色光)得以反射,所以 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料着色的颜色釉样品的红度值(a^* 值)和黄度值(b^* 值)均有所增大,从而明度值(L^* 值)降低,综合表现为呈色性能的提升;(2)作为助熔剂降低了透明釉的熔点,所以石英相因熔融消失;(3)作为矿化剂促进了硅酸锆的形成^[20]。

图 9 展示了以 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料着色的颜色釉的微观结构及元素分布。显然,颜色釉的基质是由纳米颗粒组成,并没有产生结构色的分相结构形成^[21],这与透明釉的结构特点相符^[22]。在基质上观察到许多微米颗粒,根据能谱和 XRD 分析可知是硅酸锆颗粒,除此之外,并未观察到其他颗粒的存在,这也佐证了 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的着色机理为离子着色。钡离子和铜离子在釉中皆是均匀分布,这保证了颜色釉的呈色均匀。有意思的是,钇离子呈现出向硅酸锆颗粒富集分布的趋势。

参考文献:

- [1] P.Sulcova, M.Trojan, New green pigments; ZnO-CoO [J]. *Dyes and Pigments*, 1999 (40): 83-86.
- [2] H.Zhang, S.Liang, M.Luo, et al. Preparation and color performance control of Cr_2O_3 green pigment through thermal decomposition of chromium hydroxide precursor [J]. *Materials Letters*, 2014(117): 244-247.
- [3] E.Chavarriaga, A.Lopera, C.Bergmann, et al. Effect of the substitution of Co^{2+} by Mg^{2+} on the color of the CoCr_2O_4 ceramic pigment synthesized by solution combustion [J]. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2019(59): 1-9.
- [4] L.Ping, H.B.Xu, Y.Zhang, et al. The effects of Al and Ba on the colour performance of chromic oxide green pigment [J]. *Dyes and Pigments*, 2009(80): 287-291.
- [5] V.P.Della, J.A.Junkes, C.R.Rambo, et al. Synthesis of the ceramic pigment Victoria Green ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) from CaCO_3 , Cr_2O_3 and SiO_2 [J]. *Química Nova*, 2008(31): 1004-1007.
- [6] Z.Tao, W.Zhang, Y.Huang, et al. A novel pyrophosphate $\text{BaCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ as green pigment with high NIR solar reflectance and durable chemical stability [J]. *Solid State Sciences*, 2014(34): 78-84.
- [7] H.R.Hedayati, A.S.Alvani, H.Sameie, et al. Synthesis and characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment [J]. *Dyes and Pigments*, 2015(113): 588-595.
- [8] V.A.Rakhmanov. Change of pigment color in the system $\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Glass and Ceramics*, 1991(48): 522-523.
- [9] J.K.Kar, R.Stevens, C.R.Bowen, Rare-earth cuprates

3 结论

本文采用了燃烧法成功制备了 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 系列色料,并研究了色料的呈色性能、着色性能及其着色机理。主要结论如下:

(1) $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料的最佳合成工艺是 x 值为 0.1,合成温度为 1000 °C,得到色料的色度值为: $L^*=51.50$, $a^*=-27.73$, $b^*=0.36$ 和 $C^*=27.73$ 。

(2) 引入的钡离子并非进入 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 晶格形成固溶体,而是形成了 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5/\text{BaCuY}_2\text{O}_5$ 复相色料。 $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 的绿色调较深,而 BaCuY_2O_5 的绿色调较为明亮,通过调整钡离子引入量,可合成一系列不同色调的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 系绿色色料。

(3) $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料在釉中的着色机理是离子着色,其中 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Y}_2\text{O}_5$ 色料具有最为优异的着色性能。

- for ceramic colouring application—an investigation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008(455): 121-129.
- [10] T.Masui, N.Takeuchi, H.Nakado, et al. Novel environment-friendly green pigments based on rare earth cuprate [J]. *Dyes and Pigments*, 2015(113): 336-340.
 - [11] U.Adem, G.Né nert, N.Mufti, et al. Magnetodielectric coupling by exchange striction in $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [J]. *European Physical Journal B*, 2009(71): 393-399.
 - [12] J.Typek, N.Guskos, ESR study of spin dynamics in $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ solid solution [J]. *Material Sciences—Poland*, 2006(24): 901-912.
 - [13] M.Farbod, Z.Rafati. Color parameters of $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ green-blue nanopigments fabricated by sol-gel combustion method and their efficiency for coloring the glazed tiles [J]. *Ceramics International*, 2016: 15732-15738.
 - [14] S.Jose, A.Prakash, S.Laha, et al. Green colored nano-pigments derived from Y_2BaCuO_5 : NIR reflective coatings [J]. *Dyes and Pigments*, 2014(107): 118-126.
 - [15] Y.Wang, Q.Wang, Q.Chang, et al. Effect of particle size on the blue chromate pigment CoAl_2O_4 [J]. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2018(09): 43-46.
 - [16] F.Fernández, C.Colón, A.Durán, et al. The Y_2BaCuO_5 oxide as green pigment in ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998: 750-753.
 - [17] S.Kimura, K.Kaneko, H.Ohta, et al. High field ESR of $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{In}$) [J]. *Physica B Condensed Matter*, 1994(201): 115-118.

- [18] R.D.Adams,J.A.Estrada,T.Datta.Crystal structure analysis of $Y_2Cu_2O_3$ [J].Journal of Superconductivity, 1992(5):33-38.
- [19] 汪永清,杨文静,马继,等.钴蓝色料的超低温合成及性能研究[J].陶瓷学报,2019,40(04):497-502.
- [20] 刘润源.陶瓷喷墨打印墨水用镉黄颜料的研究[D].广州:华南理工大学,2015.
- [21] P.Shi,F.Wang,J.Zhu,et al.Amorphous photonic crystals and structural colors in the phase separation glaze[J].Journal of the European Ceramic Society,2018(38):2228-2233.
- [22] X.Cheng,S.Ke,Q.Wang,et al.Characterization of transparent glaze for single-crystalline anorthite porcelain[J].Ceramics International,2012(38):4901-4908.

中国陶瓷[®] 2022 年征订
CHINA CERAMICS

创刊于1959年

入编《中文核心期刊要目总览》2020年版,连续六次入编;
连续多年被中国科学引文数据库(CSCD)(扩展库)收录;
被科技期刊世界影响力指数(WJCI)报告收录;

“中国学术期刊综合评价数据库来源期刊”
“中国期刊全文数据库来源期刊”
“中国学术期刊(光盘版)”数据库收录

华东地区优秀期刊奖
江西省优秀期刊奖。

先进陶瓷、建筑卫生陶瓷、日用陶瓷、艺术陶瓷等栏目

《中国日用陶瓷年鉴(2021年版)》

陶瓷行业运行态势
2021年中国日用陶瓷发展数据分析
各产值区情况
陶瓷产品,陶瓷文化
集资料、数据、情报为一体的多元化信息工具书。

《中国陶瓷》
CHINA CERAMICS CHINA CERAMICS
联系电话: 0798-8439006/8439093
E-mail: china_cer@cnki.net.cn 163.com
《中国陶瓷》微信公众号