

稀土掺杂 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 的合成及 近红外反射性能

闫峻琳¹, 李晓东¹, 刘东洋², 李明哲³, 张 粟⁴

(1. 吉林建筑大学材料科学与工程学院, 长春 130118;

2. 吉利汽车研究院(宁波)有限公司, 宁波 315336;

3. 浙江吉润汽车有限公司宁波杭州湾分公司, 宁波 315480;

4. 中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022)

摘要 面对全球气候变化与城市热岛效应日益加剧的挑战, 开发兼具高近红外反射性能与热调控能力的节能功能材料已成为研究热点. 传统氧化物材料如 Bi_2MoO_6 在近红外波段的反射性能仍存在一定局限. 近年来, 稀土改性钼酸盐材料因其优异的光学响应特性及结构稳定性, 在近红外反射材料领域得以广泛关注. 本文采用固相合成法制备了 Gd^{3+} 掺杂的近红外反射材料 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$); 利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)、近红外(NIR)反射测试、热重-差热分析(TG-DSC)及隔热性能实验对样品进行了表征. 结果表明, 合成的样品具有良好的结晶度. Gd^{3+} 掺杂引起带隙收缩(2.87 eV 至 2.80 eV), 导致吸收边红移, 增强了样品对 450~600 nm 蓝绿光的吸收, 使其呈现更明显的黄色调, 从而实现了色彩调控. $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 系列样品皆表现出较高的近红外反射率, 均高于 87.68%, 显著高于 TiO_2 (75.66%). 尤其是 $x=0.4$ 时, 样品的近红外反射率达到 90.11%, 近红外太阳反射率为 89.53%, 分别比 TiO_2 高出 14.45% 和 9.24%. 红外线灯照射实验进一步验证了其优异的节能隔热性能. TG-DSC 分析表明, $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 材料具有优异的热稳定性, 可在高温环境下长期使用, 为高效隔热材料提供了新的选择.

关键词 稀土; Bi_2MoO_6 ; 近红外反射性能; Gd^{3+}

中图分类号 O614

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250088

Synthesis and Near-infrared Reflective Properties of Rare-earth-doped $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$

YAN Junlin¹, LI Xiaodong¹, LIU Dongyang², LI Mingzhe³, ZHANG Su^{4*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China;

2. Geely Automobile Research Institute (Ningbo) Co., Ltd., Ningbo 315336, China;

3. Geely Automobile (Ningbo Hangzhou Bay Branch) of Zhejiang Jirun Automobile Co., Ltd., Ningbo 315480, China;

4. State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract In response to the escalating challenges of global climate change and urban heat island effects, the development of energy-efficient functional materials with high near-infrared (NIR) reflectance and effective thermal regulation capabilities has become a research focus. Traditional oxide materials, such as Bi_2MoO_6 , still exhibit certain limitations in NIR reflectance. In recent years, rare-earth-modified molybdate materials have attracted

收稿日期: 2025-03-31. 网络首发日期: 2025-06-30.

联系人简介: 张 粟, 男, 博士, 研究员, 主要从事稀土发光方面的研究. E-mail: zhangsu@ciac.ac.cn

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(批准号: 20230101051JC)资助.

Supported by the Jilin Province Science and Technology Development Plan Project, China(No.20230101051JC).

significant attention in the field of NIR-reflective coatings due to their excellent optical response characteristics and structural stability. In this study, Gd³⁺-doped Bi_{2-x}Gd_xMoO₆ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) NIR reflective materials were synthesized *via* a solid-state reaction method. The obtained samples were systematically characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, near-infrared (NIR) reflectance spectroscopy, thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and thermal insulation performance tests. The results indicated that the synthesized samples exhibited good crystallinity. Gd³⁺ doping induced a bandgap narrowing (from 2.87 eV to 2.80 eV), leading to a redshift of the absorption edge and enhanced absorption in the 450–600 nm blue-green region, resulting in a more pronounced yellow hue and enabling effective color modulation. All Bi_{2-x}Gd_xMoO₆ samples exhibited high NIR reflectance, with values exceeding 87.68%, significantly higher than that of TiO₂ (75.66%). In particular, the sample with $x=0.4$ demonstrated the highest NIR reflectance of 90.11% and a NIR solar reflectance of 89.53%, which are 14.45% and 9.24% higher than those of TiO₂, respectively. Infrared lamp irradiation experiments further confirmed the superior energy-saving and thermal insulation performance of the materials. TG-DSC analysis revealed that Bi_{2-x}Gd_xMoO₆ pigments possess excellent thermal stability, allowing for long-term application in high-temperature environments. These findings offer a new and promising alternative for high-performance thermal insulation materials.

Keywords Rare earth; Bi₂MoO₆; Near-infrared reflectance property; Gd³⁺

随着全球城市化进程加快,城市热岛效应(Urban heat island, UHI)问题日益突出. 人造混凝土、沥青路面以及传统屋顶材料由于具有较低的反射率和较高的热容,能够强烈吸收太阳辐射热能. 同时,居民日常生活、交通运输与工业活动产生的人工热排放也不断加剧城市局部热负荷,导致城市温度普遍高于郊区. 此外,城市密度的不断提高造成空气流动受阻,进一步加剧热量聚集、能源消耗,对全球能源可持续发展构成严峻挑战^[1,2].

最新统计数据显示,建筑能耗已占全国总能耗的30%以上,其中超过20%用于夏季制冷^[3,4]. 因此,开发具有优异热反射性能的节能建筑材料,以降低太阳辐射吸收和建筑表面温度,从而减少空调等制冷设备的能耗,已成为提升建筑节能效率的重要策略. 在太阳光谱中,约52%的太阳辐射分布在近红外区,是造成建筑物温升的主要热源之一. 所以将具有高近红外反射率的功能材料应用于“冷涂料”中,可有效实现节能减排. 太阳热反射涂料作为一种功能性材料,可直接涂覆于建筑外墙、屋顶及交通工具表面^[5-7]. 显著降低建筑表面和内部温度,减少空调使用,节省能源,同时也有助于减轻城市热岛效应,具有显著的经济与环境效益^[8]. 如具有近红外反射性的TiO₂节能涂层已成功应用于汽车表面,在降低车体温度、提升乘坐舒适性的同时,减少了空调负荷和能耗^[9,10]. 目前,已有多种高反射率无机材料被报道. 如, Thongkanluang等^[11]合成的Cr₂O₃-TiO₂-Al₂O₃-V₂O₅绿色材料,近红外反射率可达82.8%,适用于陶瓷基屋顶涂层. Zheng等^[12]在大空隙沥青路面的热反射涂层中加入二氧化钛和漂珠作为功能填料,实现高达9.7℃的降温效果. Chen等^[13]制备了一种包含多种功能填料(二氧化钛、二氧化硅、硅藻土和空心玻璃珠)和添加剂的热反射涂层,使温度降低了约10.4℃. Chen等^[14]制备了环境友好的钒酸铋/氧化铁黄复合热反射涂料,结果表明,最优复合颜料(75%)钒酸铋的光谱性能均衡,近红外反射率为73.78%. 然而,大多数传统高反射颜料主要依赖TiO₂,虽具有高近红外反射率,但在色彩调控、化学稳定性及功能拓展方面仍存在一定局限性^[15]. 因此,开发具备多功能、高反射率且环保的新型无机颜料成为当前研究热点.

近年来,稀土元素(Rare earth elements, REEs)因其丰富的电子能级结构、良好的光学性质及低毒性,在新型近红外反射颜料开发中备受关注^[16-18]. Yu等^[19]采用溶胶-凝胶法制备了Bi³⁺和Bi³⁺/Tb³⁺共掺杂的LaYO₃绿色环保颜料, Bi掺杂的颜料在700~2500 nm范围内近红外太阳反射率超过95%. Chen等^[20]将Ce掺入(Cr, Mg)共掺杂的YAlO₃基质中,以优化铬掺杂YAlO₃红色颜料的颜色和太阳反射性能. 引入的Ce以Ce³⁺和Ce⁴⁺离子的形式存在,当Ce⁴⁺取代Y³⁺时形成异价取代缺陷. 这种取代抑制了

高价镨离子的产生,显著提高了颜料的近红外反射率. 稀土元素钆(Gd)具有稳定的电子组态 $[Xe]4f^75d6s^2$,表现出良好的热稳定性和化学稳定性^[21]. 其天然存在形式为氧化钆(Gd_2O_3),具有低毒性、环境友好等特点^[22],常用于无机材料的掺杂改性. Gd^{3+} 拥有 $4f^7$ 半填轨道,具有电子能级离域性好、跃迁调控能力强的特点,可改善材料的光谱响应行为并提升其近红外反射性能^[21]. Moriimoto等^[23]制备了 $Ce_{1-x}Gd_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0.30$)系列NIR材料, Gd 掺杂显著提升 $CeVO_4$ 基颜料的NIR反射率,其中 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}VO_4$ 样品的反射率高达66.3%,优于多种市售黑色颜料.

Bi_2MoO_6 是一种具有层状Aurivillius结构的铋系钼酸盐氧化物,由交替排列的 $(Bi_2O_2)^{2+}$ 层和 $(MoO_4)^{2-}$ 四面体构成,赋予其优异的光学响应特性和良好的结构稳定性^[24]. 尽管 Bi_2MoO_6 本身具有一定的近红外反射能力,但其相较于传统宽禁带氧化物(如 TiO_2),在可见-近红外波段的光学性能调控方面具有更大的潜力^[25,26]. 此外,与色彩单一、功能受限的传统氧化颜料(如 ZnO)相比, Bi_2MoO_6 具有更高的稀土掺杂兼容性,其层状晶体结构为离子掺杂提供了有利通道,有助于实现能带结构与光谱反射特性的协同调控^[27,28]. 结合其热稳定性高、工艺简便的特点, Bi_2MoO_6 是一种极具潜力的近红外反射基体材料. 因此,根据离子半径和电价相似理论, Gd^{3+} 可取代 Bi^{3+} 进入晶格位点,调控其物理化学性质,实现对近红外反射性能的有效优化. 此外,高温固相法具有经济环保,制备过程中不产生有毒气体等优点^[29,30]. 因此,本研究采用高温固相法制备 Gd^{3+} 掺杂的 $Bi_{2-x}Gd_xMoO_6$ 系列近红外反射材料,系统研究 Gd^{3+} 掺杂量对样品晶体结构、近红外反射性能、颜色特性、热稳定性及隔热性能的影响,以期开发新型节能型近红外功能材料提供理论依据与实验基础.

1 实验部分

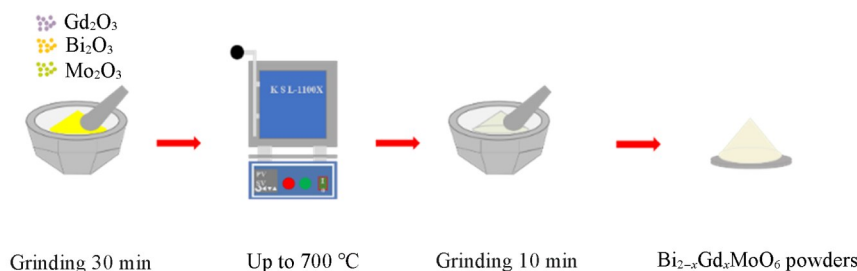
1.1 试剂与仪器

氧化铋(Bi_2O_3),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三氧化钼(MoO_3),纯度99.9%,成都西亚化工股份有限公司;氧化钆(Gd_2O_3),纯度99.99%,济南恒化科技有限公司;二甲苯,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;液体甲基聚硅氧烷,分析纯,湖北隆胜四海新材料股份有限公司;钛白粉706(TiO_2),纯度99%,美国杜邦公司. 实验所用原料均为商业试剂,且未经过进一步纯化处理.

SmartLab型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;S-4800型扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;INVENIO-R型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;LabRAM HR Evolution型拉曼光谱仪(Raman),法国HORIBA France SAS公司;UV-3600 plus型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR),日本Shimadzu公司;STA 449 F3型热重-差热分析仪(TG-DSC),德国NETZSCH GmbH公司;CS-821N型高稳定性台式分光测色仪(D65光源),杭州Caipu Instrument Equipment公司.

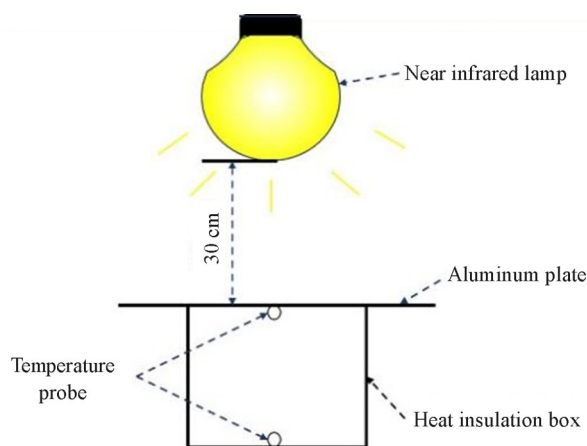
1.2 实验过程

1.2.1 $Bi_{2-x}Gd_xMoO_6$ 的合成 通过高温固相法合成 $Bi_{2-x}Gd_xMoO_6$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)系列样品(见Scheme 1). 按化学计量比,精确称取各原料后,在玛瑙研钵中充分研磨30 min,确保混合均匀. 混合粉末随后装入刚玉坩埚中,置于箱式电阻炉内. 样品在空气气氛下,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $700\text{ }^\circ\text{C}$,保温4 h. 冷却至室温后,取出样品进一步研磨成粉末,得到最终样品.



Scheme 1 Schematic illustration of the experimental procedure

1.2.2 隔热性能测试 为测试 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 样品在实际应用中的隔热效果,采用模拟箱体法进行温度变化测试.流程如下:将制备好的样品与液体甲基聚硅氧烷和溶剂(二甲苯)以质量比1:1:2混合均匀,加入固化剂,充分搅拌.混合后的颜料均匀涂覆在 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的铝板上,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥48 h,然后在阴凉干燥处静置6 h,最终得到所需样品涂层.实验采用自制隔热测试装置,如Scheme 2所示.具体实验条件如下,室温稳定 $21\text{ }^\circ\text{C}$,将275 W的近红外灯固定在铝板正上方30 cm处,打开近红外灯对样品进行持续照射,照射过程中每隔5 min记录一次铝板表面和箱体内部的温度变化,直至温度达到稳定状态.3次重复实验求平均值以减小误差.



Scheme 2 Schematic diagram of the experimental setup for evaluating the thermal insulation performance of pigment coatings

将 TiO_2 , Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_6$ 样品涂到铝板上作为测试对象, TiO_2 颜料作为对照组.使用涂层测厚仪在铝板表面的不同位置取9个点测量,取平均值得到厚度值.

假定实验过程中环境温度保持不变,那么传到箱体内部的热流量 q 可由斯蒂芬-玻尔兹曼公式进行计算^[31]:

$$q = \frac{A\sigma(T_1^4 - T_2^4)}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1}\right) + \left(\frac{1}{\varepsilon_2}\right) - 1} \quad (1)$$

式中: q 为热流量(W/m^2); A 为常数1; σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, $\sigma=5.67\times 10^{-8}\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{k}^2)$; ε_1 和 ε_2 分别代表铝板表面与箱体内壁的表面发射率, $\varepsilon_1=\varepsilon_2=0.9$ ^[32]; T_1 和 T_2 分别为铝板温度和箱体内部温度($^\circ\text{C}$).

2 结果与讨论

2.1 结构与光谱分析

图1(A)显示了 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)系列样品的X射线衍射谱图.可见,未掺杂样品($x=0$)的特征衍射峰与单斜晶系 Bi_2MoO_6 的标准衍射峰完全吻合,标准卡片为PDF#97-2326,所属空间群为 $\text{P}21/c(14)$.狭窄而尖锐的特征峰表明所制备样品具有较高的结晶度.随着 Gd^{3+} 掺杂浓度的增加,XRD谱图中峰的位置出现轻微偏移,且逐渐出现了新的衍射峰,尤其在 $2\theta=28.023^\circ, 28.551^\circ, 32.932^\circ, 46.922^\circ, 47.603^\circ$ 等处明显可见.通过对比标准卡片,这些新增衍射峰与六方晶系的 $(\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{1.8})\text{O}_{4.5}$ 相吻合,标准卡片为PDF#97-3914.表明 Gd^{3+} 掺杂诱导了新相生成.随着掺杂浓度的进一步提高($x\geq 0.6$),主要衍射峰形状发生变化, $(\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{1.8})\text{O}_{4.5}$ 的衍射峰强度逐渐增强,同时, Bi_2MoO_6 的衍射峰依然存在.说明 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 系列样品在 $x\leq 0.4$ 时仍以单斜 Bi_2MoO_6 为主相; $x\geq 0.6$ 时,样品中形成了明显的由单斜相的 Bi_2MoO_6 (PDF#97-2326)和六方相 $(\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{1.8})\text{O}_{4.5}$ (PDF#97-3914)组成的混合相结构.这一现象可能源于多因素的协同作用:一方面,可能源于 Gd^{3+} 的离子半径

(0.0938 nm) 小于 Bi^{3+} (0.103 nm), 掺杂引发的晶格畸变促使新相形成; 另一方面, 当掺杂浓度超过体系的固溶极限时, 体系能量倾向于形成新的稳定晶相, 最终逐渐形成稳定的混合相结构^[28].

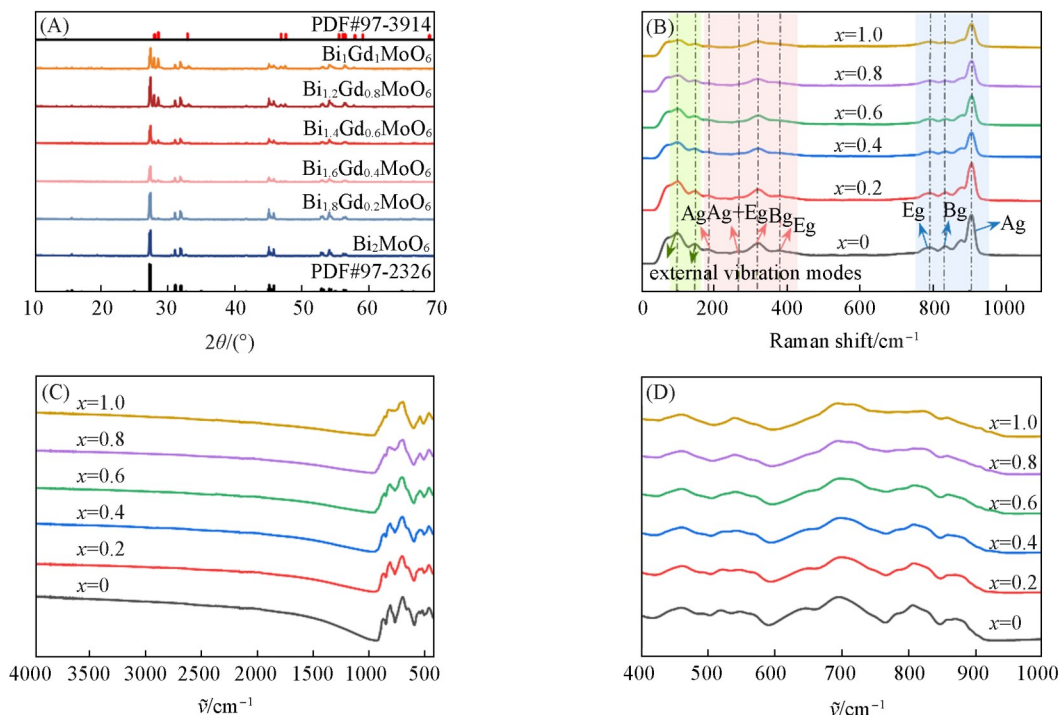


Fig. 1 XRD patterns(A), Raman spectra(B) and Fourier transform infrared spectra(C, D) of $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ series samples

为进一步获得样品的表面化学信息, 图1(B)展示了 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 系列样品在 $0\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼光谱图. 根据文献报道, 白钨矿结构包含 26 种振动模式, 其中 13 种是拉曼激活模式 (3Ag, 5Bg 和 5Eg), 8 种是红外激活模式 (4Au 和 4Eu)^[33,34]. 对于钨酸盐的拉曼光谱, 其振动模式可进一步分为 7 种内部模式和 6 种外部模式. 内部振动模式主要由 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 基团的振动引起, 包括 3 种伸缩振动 [$\nu_1(\text{Ag})$, $\nu_2(\text{Bg})$ 和 $\nu_3(\text{Bg})$] 和 4 种弯曲振动 [$\nu_2(\text{Ag})$, $\nu_2(\text{Bg})$, $\nu_4(\text{Bg})$ 和 $\nu_4(\text{Eg})$]. 外部振动模式则包括 2 种旋转模式 (Ag+Eg) 和 4 种平移模式 (2Bg+2Eg)^[35]. 单斜相的 Bi_2MoO_6 属于畸变的白钨矿结构. 从图1(B)可以观察到, 样品的拉曼光谱中主要包含 9 种振动模式. 在较高波数区域 ($790\sim 907\text{ cm}^{-1}$) 处, 出现了 3 个较强的拉曼峰, 对应于 Ag (907 cm^{-1}), Bg (835 cm^{-1}) 和 Eg (790 cm^{-1}) 模式. 这些振动主要来源于 $\text{Mo}=\text{O}$ 伸缩振动. 在较低波数区域 ($187\sim 379\text{ cm}^{-1}$) 处, 特征峰分别归属于 Eg (379 cm^{-1}), Bg (323 cm^{-1}), Ag+Eg (265 cm^{-1}) 和 Ag (187 cm^{-1}) 模式. 此外, 位于 98 和 147 cm^{-1} 处的弱峰可归因于外部振动模式. 值得注意的是, 掺杂 Gd^{3+} 后样品的拉曼光谱中只观察到峰强度的变化, 峰位置基本保持不变, 反映出主要晶体结构未发生根本变化, 仅伴随局部畸变^[28]. 这一现象说明 Gd^{3+} 取代 Bi^{3+} 进入主晶相晶格, 而非完全形成新结构.

图1(C)和1(D)显示了 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 系列样品的红外光谱图. 未掺杂和掺杂粉末的 FTIR 光谱均集中在 $400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 反映了样品内部特定化学键的振动特性. 419 cm^{-1} 处的小吸收峰归因于 BiO_6 八面体的伸缩和弯曲振动^[36]. 在 591 cm^{-1} 处的吸收峰主要对应于 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 键的弯曲振动, 而 767 cm^{-1} 处的吸收峰主要与 $\text{Mo}=\text{O}$ 的伸缩振动相关, 同时可能也包含 $\text{Bi}-\text{O}$ 的伸缩振动. 848 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 $\text{Mo}=\text{O}$ 的对称和反对称拉伸振动^[37]. 此外, 在高波数区域, 3654 cm^{-1} 处的吸收峰可归因于水分子中 $-\text{OH}$ 基团的不对称伸缩振动和弯曲^[38]. 随着 Gd^{3+} 掺杂量的增加, $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 和 $\text{Mo}=\text{O}$ 的拉伸峰强度逐渐减弱, 且 848 cm^{-1} 处的 $\text{Mo}=\text{O}$ 振动峰向低波数方向移动. 这可能是因为 Gd^{3+} 的离子半径比 Bi^{3+} 的离子半径更小, 掺杂导致 Bi_2MoO_6 晶格发生畸变, 破坏了 MoO_6 八面体的对称性, 削弱了化学键的振动活性; 此外, 随着掺杂浓度的增加, 较小的离子半径可能促使次相 $(\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{1.8})\text{O}_{4.5}$ 生成, 进一

步降低主要化学键的振动强度. 这一分析与XRD数据一致, 表明 Gd^{3+} 掺杂导致 Bi_2MoO_6 晶格发生畸变并伴随次相生成, 而非主相结构彻底改变.

2.2 样品形貌分析

测试样品的SEM照片如图2所示, 为增强导电性, 所有样品在测试前进行了喷金处理. 未掺杂 Gd^{3+} 的 Bi_2MoO_6 样品表面较为光滑, 颗粒尺寸分布较为均匀, 形貌完整. 随着 Gd^{3+} 掺杂量的增加, 样品表面逐渐呈现出较多粗糙结构. 在 $x \leq 0.4$ 时, 颗粒逐渐聚集, 尺寸变大且形貌趋于不规则; 而在高掺杂量($x \geq 0.6$)时, 样品表面结构更加复杂无序, 颗粒间界限模糊, 团聚现象显著增强. 值得注意的是, 样品表面适度粗糙结构可增强表面光散射, 提升反射能力, 而当团聚严重、粗糙度过大则会导致反射率下降^[23,39]. 为验证 Gd^{3+} 在 Bi_2MoO_6 基质中掺杂的均匀性, 采用EDS光谱对 $Bi_{1.8}Gd_{0.2}MoO_6$ 样品进行元素分布分析. Bi(红色)、Mo(蓝色)、O(绿色)和Gd(紫色)均均匀分布于样品表面, 未观察到明显的Gd元素富集区域, 表明Gd成功并均匀地掺杂进入 Bi_2MoO_6 主晶格, 而非形成独立的富集相.

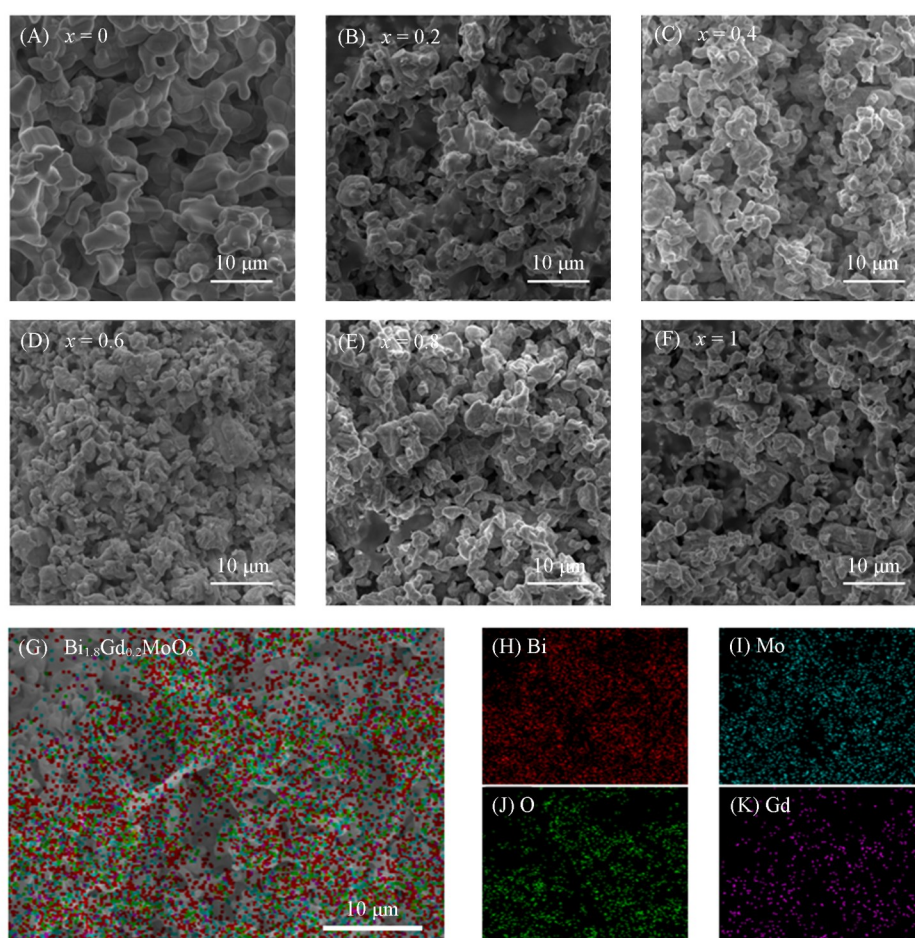


Fig. 2 SEM images of $Bi_{2-x}Gd_xMoO_6$ series samples(A—F) and corresponding elemental mapping of Bi(H), Mo(I), Gd(K) and O(J) for the $Bi_{1.8}Gd_{0.2}MoO_6$ sample(G)

x : (A) 0; (B) 0. 2; (C) 0. 4; (D) 0. 6; (E) 0. 8; (F) 1.

2.3 颜色分析

颜色变化可通过CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色度坐标来定量表征. 表1详细列出了样品在D65光源下的 L^* , a^* , b^* , C^* 以及 h 值. 样品在自然光下和D65光源下的照片如图3所示. 根据光学照片可以观察到, $x=0$ 的样品呈现偏白色, 带有黄色调($h \approx 105^\circ$). 随着 Gd^{3+} 掺杂浓度的增加, 颜色逐渐加深, L^* 值略有降低, 从95.77降到93.71, 但整体仍保持较高亮度, 说明样品仍接近白色. a^* 值作为红-绿分量, 从-3.02增加到-1.04, 意味着绿色分量逐渐减少, 颜色向黄色偏移. b^* 值为黄-蓝分量, 从11.45增加到17.75,

Table 1 CIE $L^*a^*b^*$ parameters of $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)

$\text{Bi}_{2-x}\text{MoO}_6: x\text{Gd}$	L^*	a^*	b^*	C^*	h
$x=0$	95.77	-3.02	11.45	11.84	104.79
$x=0.2$	95.24	-2.53	14.27	14.49	100.06
$x=0.4$	94.34	-2.16	14.37	14.53	98.56
$x=0.6$	94.22	-1.56	15.40	15.48	95.77
$x=0.8$	94.01	-1.53	15.96	16.03	95.46
$x=1.0$	93.71	-1.04	17.75	17.78	93.36

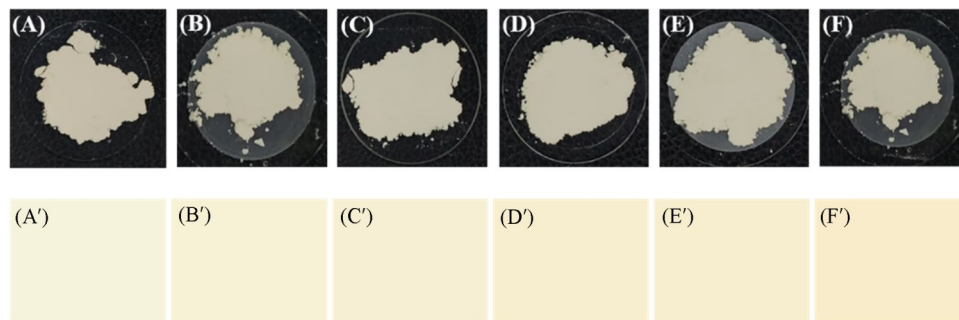


Fig. 3 Optical photographs of $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ series samples under natural light(A—F) and D65 illumination(A'—F')

x : (A, A') 0; (B, B') 0.2; (C, C') 0.4; (D, D') 0.6; (E, E') 0.8; (F, F') 1.

表明黄色成分显著增强, 导致样品颜色更加偏向黄色. h 色相角从 104.79° 降至 93.36° , 进一步支持了颜色向黄色方向变化(h 角接近 90° , 即纯黄色). 这些变化趋势如图4所示. 说明随着 Gd^{3+} 掺杂量的增加, 样品颜色从浅黄白色($x=0$) 逐渐过渡为明显的奶油黄($x=0.2\sim 0.6$), 最终在 $x=1.0$ 时呈现米黄色, 颜色由原始白色调向暖色系发展.

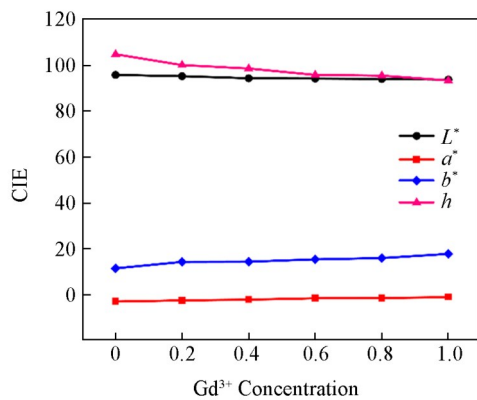


Fig. 4 Chromaticity values of $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ series samples at different doping concentrations

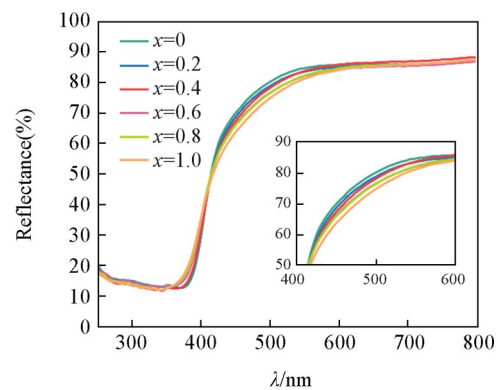


Fig. 5 UV-Vis DRS of $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ series samples
Inset: enlarged UV-Vis DRS spectra of $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ samples from 400 to 600 nm.

2.4 紫外-可见光谱分析

为了说明不同浓度 Gd^{3+} 掺杂对 Bi_2MoO_6 颜色性能的影响, 本文测试了样品的漫反射光谱. 物质的颜色表现本质来源于光的选择性吸收和反射, 其根本机制涉及电子能级跃迁, 比如 $d-d$ 跃迁、电荷转移跃迁 (CT) 等^[40]. 图5展示了 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 样品在 $200\sim 800$ nm 区间的漫反射光谱. 从图中可以看出, 在紫外区 ($300\sim 390$ nm), 所有样品的反射率均较低且接近, 表明该波段的光大部分被样品吸收. 然而, 在 $400\sim 800$ nm 的可见光波段, 所有样品的反射率显著上升, 且随着波长增加趋于稳定. 插图进一步放大了 $400\sim 600$ nm 区域, 曲线在 $400\sim 500$ nm 处的反射率上升趋势清晰可见. 且随着掺杂量 x 的增加, 样

品的吸收边逐渐向长波长方向移动, 发生红移, 这一现象可能与掺杂引起的电子结构变化相关. 吸收边的红移表明样品对蓝色光(450~500 nm)和蓝绿色光(500~600 nm)的吸收增强, 从而使样品呈现出更明显的黄色调. 这一变化趋势与CIE- $L^*a^*b^*$ 色度坐标的数据变化相符.

2.5 近红外反射性能分析

为进一步探讨 Gd^{3+} 掺杂对 Bi_2MoO_6 电子结构的影响, 本研究基于 Tauc 方程计算了样品的光学带隙^[41]:

$$[F(R)hv]^n = B(E_g - hv) \quad (2)$$

式中: h 和 ν 分别表示普朗克常数和光频率; B 为比例常数; E_g 为光学带隙(eV); n 取决于电子跃迁的类型. 对于间接跃迁, $n=1/2$; 对于直接跃迁, $n=2$. 采用 Kubelka-Munk(K-M)方法来计算吸收系数:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

式中: R 是样品在确定波长下的反射率; $F(R)$ 为 K-M 转换得到的吸收系数. 以光子能量 hv 为横坐标, $[F(R)hv]^{1/2}$ 作为纵坐标作图, 将曲线的切线延长至 $F(R)=0$, x 轴的截距即为带隙值 E_g . 图 6 显示了 $Bi_{2-x}Gd_xMoO_6$ 样品的光学带隙随 Gd^{3+} 掺杂浓度的变化趋势. 由图可知, 当 Gd^{3+} 的浓度为 0 时, Bi_2MoO_6 的禁带宽度值为 2.87 eV, 这一数值与已有文献报道的带隙宽度值基本一致^[26]. 随着掺杂浓度增加, 带隙逐渐减小, 当 $x=1.0$ 时, 带隙值降至 2.80 eV, 表现出带隙收缩现象. 带隙收缩与样品的紫外-可见漫反射光谱(图 5)中吸收边红移相对应, 进一步表明 Gd^{3+} 的掺杂影响了 Bi_2MoO_6 的电子结构^[42]. 尽管掺杂使带隙逐渐减小, 但所有样品的禁带宽度仍远高于近红外光范围(0.5~1.8 eV), 意味着所有合成样品仍具有优异的近红外反射性能.

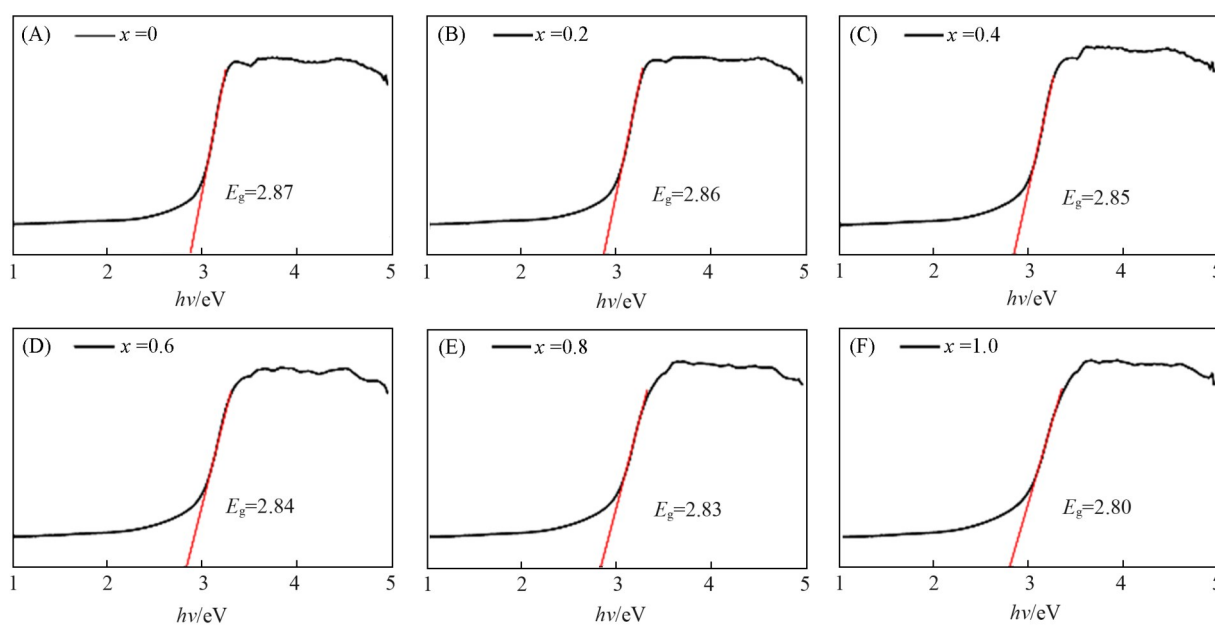


Fig. 6 Kubelka-Munk transformed reflectance spectra of $Bi_{2-x}Gd_xMoO_6$ series samples

x : (A) 0; (B) 0.2; (C) 0.4; (D) 0.6; (E) 0.8; (F) 1.0.

图 7(A) 显示了 $Bi_{2-x}Gd_xMoO_6$ 样品在 780~2500 nm 波长范围内的近红外反射光谱, 皆表现出较高的反射率. 当 $x=0$ 时, 未掺杂样品的近红外反射率大约为 88.18%. 随着钆离子掺杂浓度的增加, 近红外反射率呈现先升高-后降低-再升高的变化趋势. 当 $x=0.4$ 时, 近红外反射率达到最高, 约为 90.11%, 略高于未掺杂样品. 尤其在 1000~2500 nm 波段, 该样品的近红外反射率(90.29%)相较于 Bi_2MoO_6 (88.26%) 显著增加了近 2.03%, 说明 Gd^{3+} 的掺杂对该波段的光学性能产生了优化作用.

根据 ASTM 标准编号 G173-03 计算 780~2500 nm 波长范围内的近红外太阳反射率^[43]:

$$R^* = \frac{\int_{780}^{2500} r(\lambda)i(\lambda)d(\lambda)}{\int_{780}^{2500} i(\lambda)d(\lambda)} \quad (4)$$

式中： $r(\lambda)$ 为样品的反射率($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)； $i(r)$ 为标准太阳光辐射强度($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$)。

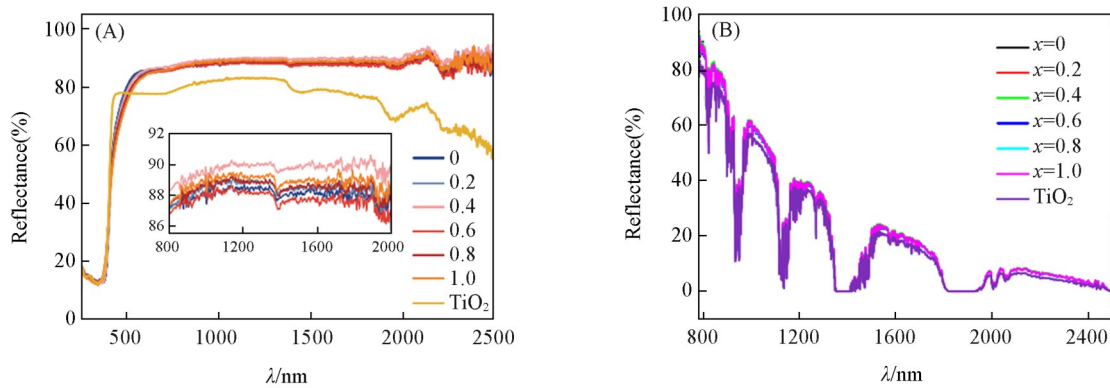


Fig. 7 NIR reflectance spectra(A) and NIR solar reflectance spectra(B) of $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ series samples

Inset of (A): NIR reflectance spectra of the $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ series samples.

图7(B)展示了 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 系列样品及 TiO_2 的近红外太阳反射光谱, 通过加权平均数法计算的近红外太阳反射率见表2.

Table 2 Near-infrared reflectance and NIR solar reflectance of $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ samples

$\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$	R	R^*	$\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$	R	R^*
$x=0$	88.18	88.00	$x=0.8$	88.58	88.42
$x=0.2$	88.57	88.33	$x=1.0$	89.00	88.74
$x=0.4$	90.11	89.53	TiO_2	75.66	80.29
$x=0.6$	87.68	87.75			

由表2可知, 随着掺杂浓度增加, 样品的太阳反射率呈现先增加-后减小-再增加的趋势, 与近红外反射率变化趋势一致. 所有 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 样品的近红外太阳反射率均 $\geq 87.75\%$, $x=0.4$ 时的太阳反射率最高(89.53%), 比 TiO_2 高出约9.24%. 即便是最低值 $x=0.6$ (87.75%), 也仍比 TiO_2 高7.46%. 具体变化趋势如图8所示. 这表明, Gd^{3+} 掺杂的 Bi_2MoO_6 样品在近红外太阳反射方面显著优于传统 TiO_2 颜料, 具有更强的节能隔热效果, 有潜力成为一种新型环保节能“冷颜料”.

材料的近红外反射率受诸多因素影响, 包括粒径、晶相结构、化学组成、折射率、自由载流子浓度以及表面形貌等^[42,44,45]. 因此推断, $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 系列样品在 $x=0.4$ 时表现出最高的反射率, 主要源于此时主相结构稳定、 Gd^{3+} 掺杂分布均匀, 晶格畸变适度, 形成了良好的能带结构调控能力. 同时, 适度粗糙的表面形貌增强了光的多重散射效应, 实现了电子结构调控与光学反射增强的协同作用, 从而赋予该样品最优的近红外反射性能.

2.6 实际隔热性能分析

图9显示了涂覆 Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_6$ 和 TiO_2 样品后, 箱体底部温度[图9(A)]和铝板底部温度[图9(B)]随时间的变化情况. 由图9(A)可以观察到, 所有样品在0~12 min内温度上升迅速, 随后升温

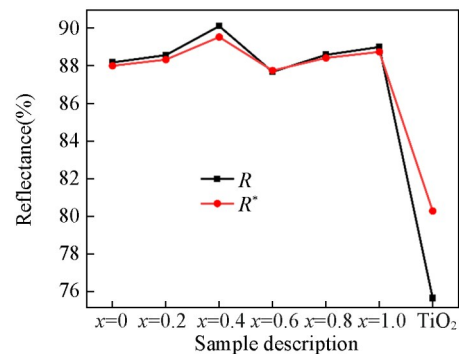


Fig. 8 Trend graph of the near-infrared reflectance and near-infrared solar reflectance of the $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ samples

速率逐渐减缓, 在 15 min 后进入平台期, 30 min 时温度基本趋于稳定. 稳定温度的高低顺序与近红外反射光谱的趋势一致, 其中 $x=0.4$ 颜料涂层的箱体温度最低. 从图 9(B) 中曲线趋势可以知, 所有样品在 0~15 min 期间温度迅速上升, 随后升温速率降低, 至 30 min 时温度基本稳定. 涂有所制备颜料的铝板温度均低于 TiO_2 对照组, 最佳掺杂浓度 $x=0.4$ 的铝板温度最低, 相比 TiO_2 涂层低约 $1.4\text{ }^\circ\text{C}$, 表明该系列样品在近红外波段具有更好的热反射能力.

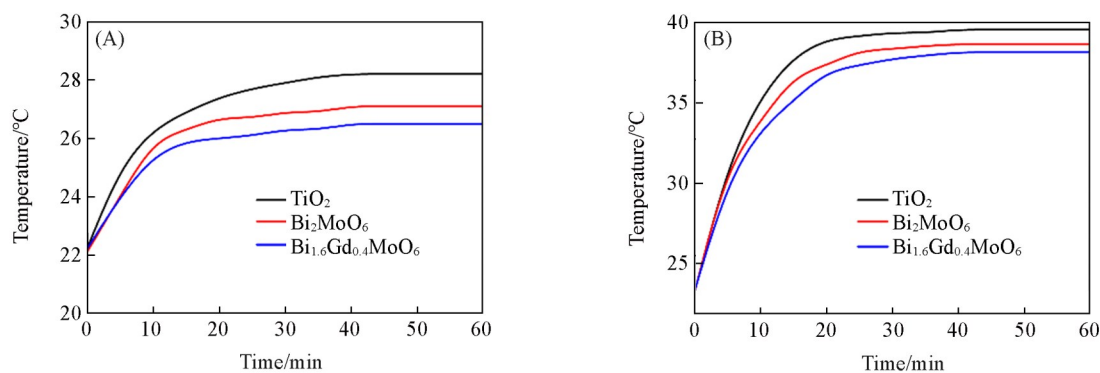


Fig. 9 Temperature variations at the bottom of the enclosure(A) and aluminum plate(B) for samples coated with Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_6$ and TiO_2

表 3 详细列出了涂覆 Bi_2MoO_6 、 $\text{Bi}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_6$ 和 TiO_2 的样品涂层厚度、铝板底部温度、箱体内部温度及热通量, 热通量由式(1)计算. 从表 3 中可以看出, 所有样品的涂层厚度在 $207\sim 210\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 其中最大厚度为 $209.6\text{ }\mu\text{m}$, 最小厚度为 $207.3\text{ }\mu\text{m}$, 厚度差值仅 $2.3\text{ }\mu\text{m}$, 表明样品涂层制备均匀, 且厚度变化对温度和热流量的影响可忽略不计. 因此, 可大致将铝板底部和箱体内部温度变化归结为涂层样品本身的反射和吸收所导致的. 由表中热流量数据变化可以看出, 涂有制备样品的涂层热流量均小于 TiO_2 , 最佳掺杂浓度 $x=0.4$ 样品的热流量最低, 为 51.5 W/m^2 , 比未掺杂 Bi_2MoO_6 低 1.3 W/m^2 , 表明 Gd^{3+} 掺杂降低了热传递, 提高了隔热性能.

Table 3 Coating thickness, bottom temperature of the aluminum plate, internal temperature of the enclosure, and heat flux for $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ samples and TiO_2 coatings

$\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$	TiO_2	$x=0$	$x=0.4$
Thickness/ μm	209.6	207.8	207.3
Bottom temperature of aluminum plate/ $^\circ\text{C}$	39.5	38.6	38.1
Internal temperature of the enclosure/ $^\circ\text{C}$	28.2	27.1	26.5
Heat flux/ $(\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$	52.8	52.1	51.5

除了室内模拟箱体保温试验外, 本研究还在吉林长春进行了室外阳光照射实验(环境温度 $16\sim 18\text{ }^\circ\text{C}$, 西南风 4 级, 相对湿度 34%), 以评估材料在实际气候条件下的隔热性能. 如图 10 所示, 分别记录了涂覆 Bi_2MoO_6 、 $\text{Bi}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_6$ 和 TiO_2 样品后, 铝板表面[图 10(A)]和箱体内部[图 10(B)]的温度变

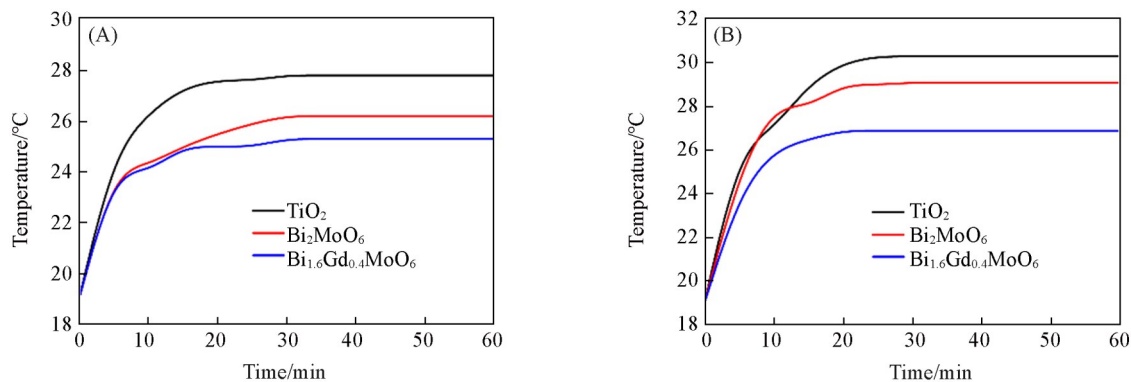


Fig. 10 Temperature distribution under outdoor sunlight surface of the aluminum plate(A) and interior of the box(B)

化情况。由图可知, 3种样品的变化趋势与室内模拟结果基本一致, 其中 $\text{Bi}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_6$ 样品表现出最低的温度, 表面和内部温度相较于 TiO_2 分别降低了 3.4°C 和 2.5°C , 表明具有更优异的太阳热辐射抑制力。该结果进一步凸显出其作为建筑外墙等应用场景中高效隔热涂层材料的潜在价值。

2.7 样品的热稳定性分析

为了评估样品的热稳定性, 对 $\text{Bi}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_6$ 进行了TG-DSC热分析测试。实验在空气气氛下进行, 测试温度范围为 $25\sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率为 10.0 K/min , 样品质量为 36.437 mg 。TG曲线显示, 在整个测试温度区间内, 样品质量保持稳定, 质量损失仅为 0.05% ($< 1\%$), 表明样品体系在高温下具有良好的热稳定性。同时, DSC曲线未出现明显的吸热或放热峰, 说明样品在 800°C 以内未发生显著的相变、分解或重组过程, 进一步验证了材料的耐热性和化学稳定性^[46]。

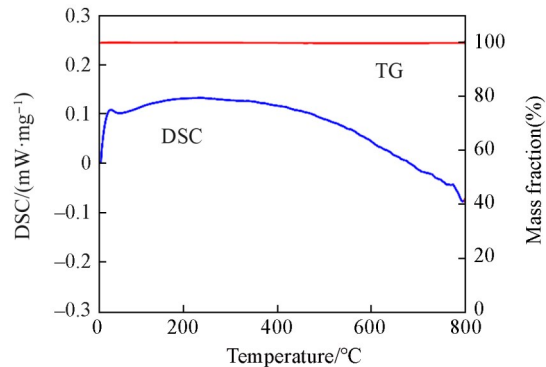


Fig. 11 TG-DSC curve of $\text{Bi}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_6$ powder sample

3 结 论

采用固相合成法制备了一系列新型环保米黄色近红外反射材料 $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MoO}_6$ 。表征结果表明, 所制备样品结晶性良好, 随着 Gd^{3+} 掺杂浓度增加, 样品颜色逐渐由浅黄向鲜黄色转变。所有样品在近红外波段均表现出优异的反射性能, 特别是在 $x=0.4$ 时, 样品的近红外反射率最高, 达到 90.11% , 较未掺杂 Bi_2MoO_6 显著提升。保温隔热实验中, 涂有 $\text{Bi}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{MoO}_6$ 样品的铝板相较于 TiO_2 颜料的铝板, 底部温度显著降低了 3°C , 进一步验证了该材料的节能隔热性能, 表明其在高效近红外反射领域具有良好的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] Deilami K., Kamruzzaman M., Liu Y., *Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf.*, **2018**, *67*, 30—42
- [2] Carlosena L., Ruiz-Pardo Á., Feng J., Irulegi O., Hernández-Minguillón R. J., Santamouris M., *Sol. Energy*, **2020**, *208*, 430—444
- [3] Ta L., Wang L. L., Gao H., *Adv. Mater. Res.*, **2014**, *926*, 4369—4372
- [4] Ali A. A., El Fadaly E., Ahmed I. S., *Dyes Pigm.*, **2018**, *158*, 451—462
- [5] Wang Q. Y., Wang Z. W., Qi M. H., Zhao H., Xin X., Verma A., Siritanon T., Ramirez A. P., Subramanian M. A., Jiang P., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2024**, *12*(14), 5522—5532
- [6] Su Y. J., Chen C., Wang J. Y., Han A. J., Ye M. Q., *Ceram. Int.*, **2024**, *50*(11), 18169—18176
- [7] Xie P. Y., Wang H., *Appl. Therm. Eng.*, **2021**, *191*, 116883
- [8] Fedel M., Rosati A., Rossi S., Picollo M., Parrino F., *Ceram. Int.*, **2024**, *50*(9), 15952—15964
- [9] Lv K., Liang X., Zhang L. M., Zhang Z. T., Gao Y. F., *Ceram. Int.*, **2024**, *50*(10), 16901—16908
- [10] Ianoş R., Rus I., Lazău R., Ciutan R., *Appl. Mater. Today*, **2024**, *39*, 102301
- [11] Thongkanluang T., Kittiauchawal T., Limsuwan P., *Ceram. Int.*, **2011**, *37*(2), 543—548
- [12] Zheng N. X., Lei J. A., Wang S. B., Li Z. F., Chen X. B., *Coatings*, **2020**, *10*(11), 1065
- [13] Chen Y. Z., Li Z. X., Ding S. Q., Yang X. L., Guo T. T., *Int. J. Pavement Eng.*, **2022**, *23*(13), 4455—4464
- [14] Chen Y. J., Sha A. M., Jiang W., Lu Q., Du P. D., Hu K., Li C., *Constr. Build. Mater.*, **2025**, *470*, 140645
- [15] Cai C., Wu Y., Sun K. Z., Fang Q. L., Li P. Z., Cui S., Zhang Y., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *511*, 162195
- [16] Ding C., Tian M. M., Han A. J., Ye M. Q., Chen X., *Sol. Energy*, **2020**, *195*, 660—669
- [17] Feng L., Li L. Q., Zhang M. Q., Yang Y. J., Sun X. Q., *Ceram. Int.*, **2022**, *48*(20), 30630—30639
- [18] Minagawa K., Nishiguchi Y., Oka R., Masui T., *ACS Omega*, **2021**, *6*(4), 3411—3417
- [19] Xiao Y., Huang B., Chen J. Q., Sun X. Q., *J. Alloys Compd.*, **2018**, *762*, 873—880
- [20] Zhu H., Bai M. M., Guo W. Y., Li W. X., *China Ceramics*, **2025**, *61*(1), 50—57, 64(朱海, 白明敏, 郭文渊, 李伟信. 中国陶瓷, **2025**, *61*(1), 50—57, 64)
- [21] Reid M. F., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, **2016**, *50*, 47—64
- [22] Zhao S., Huo Z. P., Zhong G. Q., Zhang H., Hu L. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(6), 20220039(赵盛, 霍志鹏, 钟国)

- 强, 张宏, 胡立群. 高等学校化学学报, 2022, 43(6), 20220039)
- [23] Morimoto T., Oka R., Minagawa K., Masui T., *RSC Adv.*, 2022, 12(26), 16570—16575
- [24] Zhang X. R., Wen Y. Q., Lu F., Hao X. K., Zhang C. X., Liu J. R., Qi Y. Q., Li X. F., Li L., Zhang G. R.. *Chinese Rare Earths*, 2023, 44(4), 108—124(张秀荣, 温永清, 鲁飞, 郝先库, 张呈祥, 刘金荣, 祁雅琼, 李雪菲, 李璐, 张光睿. 稀土, 2023, 44(4), 108—124)
- [25] Li Y. J., Cao T. P., Mei Z. M., Xi X. T., Wang X., *Chem. J. Chinese Universities*, 2017, 38(12), 2313—2319(李跃军, 曹铁平, 梅泽民, 席啸天, 王霞. 高等学校化学学报, 2017, 38(12), 2313—2319)
- [26] Jia X. X., Xu M. J., Ai L. L., Guo N. N., Wang L. X., *Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English)*, 2023, 40(5), 600—609(贾欣欣, 徐梦姣, 艾礼莉, 郭楠楠, 王鲁香, 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2023, 40(5), 600—609)
- [27] Wu X. L., *Bi₂MoO₆-Based Semiconductor for Photocatalytic Water Oxidation: Strategies for Improving the Performance*, the University of New South Wales, Sydney, 2018
- [28] Liu S., Zhang S., Li X. D., Wang S., Li C. Y., *Ceram. Int.*, 2023, 49(3) 5456—5465
- [29] Wei J. W., Cai C., Xu S. Q., Zhang Y., *Ceram. Int.*, 2024, 50(4), 6606—6614
- [30] Wei X. L., Zou X. Y., Deng Z. F., Bao W. W., Ai T. T., Zhang Q., *Front. Mater.*, 2022, 9, 850115
- [31] Uemoto K. L., Sato N. M. N., John V. M., *Energy Buildings*, 2010, 42(1), 17—22
- [32] Fairey P. W., *Florida Solar Energy Center*, University of Florida, Gainesville, 1986
- [33] Han Y. Y., Wang L. Y., Wang D., Liang D. Y., Wang S. Q., Lu G. X., Di Z. Y., Jia G., *J. Alloys Compd.*, 2017, 695, 3018—3023
- [34] Kunzel R., Umisedo N. K., Okuno E., Yoshimura E. M., Marques A. P. D., *Ceram. Int.*, 2020, 46(10), 15018—15026
- [35] Jayaraman A., Wang S. Y., Shieh S. R., Sharma S. K., Ming L. C., *J. Raman Spectrosc.*, 1995, 26(6), 451—455
- [36] Phuruangrat A., Putdum S., Dumrongrojthanath P., Thongtem S., Thongtem T., *J. Nanomater.*, 2015, 2015, 135735
- [37] Liu S., Zhang S., Li X. D., Wang S., Han M., Li C. Y., *Opt. Mater.*, 2022, 133, 112921
- [38] Deng J. G., Zhang L., Dai H. X., He H., Au C. T., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, 299(1/2), 60—67
- [39] Liu Y. P., Yang J. X., Hao Y. M., Qu S. N., *Chem. J. Chinese Universities*, 2025, 46(6), 20240070(刘钰鹏, 杨钧翔, 郝一鸣, 曲松楠. 高等学校化学学报, 2025, 46(6), 20240070)
- [40] Mansour S. A., Farha A. H., *Crystals*, 2025, 15(3), 271
- [41] Tauc J., Grigorovici R., Vanacu A., *Phys. Status Solidi A*, 1966, 15(2), 627—637
- [42] Xu S. Q., Zhang J., Zhang Y., Zhu W., Wang A. P., Zhuang S. X., *Ceram. Int.*, 2022, 48(10), 14406—14413
- [43] Thara T. R. A., Rao P. P., Raj A. K. V., Sreena T. S., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2019, 200, 110015
- [44] Meenaksh P., Selvaraj M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2018, 174, 530—537
- [45] Chen C. L., Han A. J., Ye M. Q., Wang J. Y., Chen X., *J. Alloys Compd.*, 2021, 886, 161257
- [46] Cao H. W., Tang Q. F., Qu B., Huo H., Zheng Q. L., Cao Y. L., Li J. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, 2024, 45(2), 20230398(曹华文, 唐秋凡, 屈蓓, 霍欢, 郑启龙, 曹意林, 李吉祯. 高等学校化学学报, 2024, 45(2), 20230398)

(Ed.: L, V, K)