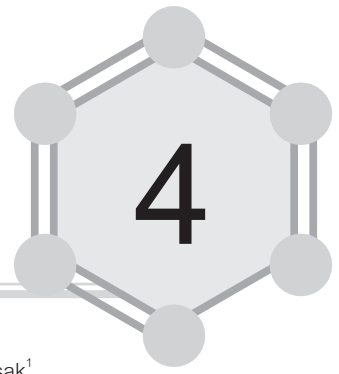


การสังเคราะห์สีผงเซรามิกสีแดงสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้

The synthesis of near-infrared reflective red ceramic pigment



พัฒนารักความสุข¹ สิทธิสุนทร สุโพธิณะ² ดตา พันธุ์สุขุมธนา³ธีรศักดิ์ ตั้งกิตติมงคล¹
Pattana Rakkwamsuk¹, Sitthisuntorn Supothina², Lada Pansukhumthana³, Teerasak Tangkittimasak¹

บทคัดย่อ

บทความนี้นำเสนอผลการสังเคราะห์สีผงเซรามิกสีแดงด้วยปฏิกิริยาของเซรามิกจากความร้อน (Solid state reaction) จากเซอร์คอน (Zircon) ที่เจือด้วยเหล็กออกไซด์ (Iron(III)oxide) อลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide) และ ซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide) เพื่อเกิดเป็นผงสีสารประกอบอนินทรีย์เชิงซ้อน (Complex Inorganic Compound Pigment, CICP) ที่ให้สีแดงปะการัง และมีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ (near infrared) ผงสีที่สังเคราะห์ได้สามารถประกอบเป็นผลิตภัณฑ์สีทาอาคารเพื่อสะท้อนรังสีอาทิตย์ และลดปริมาณความร้อนที่สะสมบนแผ่นหลังคา ส่งผลต่อการประหยัดพลังงานของระบบปรับอากาศ และช่วยเพิ่มสภาพสบายเชิงอุณหภูมิ (Thermal comfort) ภายในอาคาร

การสังเคราะห์สีทำโดยการบดผสม $ZrSiO_4$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 และ SiO_2 ที่สัดส่วนต่าง ๆ เพื่อเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบอนินทรีย์ โดยใช้สัดส่วน $ZrSiO_4:Fe_2O_3:Al_2O_3:SiO_2$ ที่ 45:25:(30-x):x โดย x มีค่าระหว่าง 0 – 30 wt% แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,100 1,200 และ 1,300 องศาเซลเซียส แล้วนำมาล้าง อบ และบดจนได้เป็นผงสีเซรามิกสีแดง สีของผงสี ซึ่งคำนวณจากระบบ $CIE L^* a^* b^*$ ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่ออุณหภูมิเผาเปลี่ยนแปลง สีแดงปะการังจะมีความสว่างมากขึ้นเมื่อปริมาณ SiO_2 เพิ่มขึ้น เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ พบว่าผงสีเซรามิกสีแดงที่มีสัดส่วน $ZrSiO_4:Fe_2O_3:Al_2O_3:SiO_2$ ที่ 45:25:20:10 ที่เผาอุณหภูมิ 1,100°C จะได้ผงสีแดงที่มีค่าการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้สูงสุด เท่ากับ 65.9%

Abstract

This paper presents the research and development of red ceramic pigment synthesized by solid-state reaction of zircon doped with iron oxide, aluminium oxide and silicon dioxide that formed complex inorganic compound pigment. The pigment offered shades of coral red and high reflectivity in the near-infrared (NIR) region. The pigment can be used as a vehicle for a high solar reflective coating that reduces heat absorbed by building structures, promotes energy conservation in an air-conditioning system, and enhance human thermal comfort in the building.

The synthesis was performed by ball-milling raw materials composed of $ZrSiO_4$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2 . The compound of $ZrSiO_4$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2 at the ratio of 45:25:(30-x):x, where x varied between 0 and 30 wt%, was calcined at 1,100, 1,200 and 1,300°C. The calcined compound was then washed, oven-dried and ground, that yielded powdered pigment with the shade of brown. The color of pigments, measured and computed in compliance with $CIE L^* a^* b^*$, did not alter as the calcining temperature changed but had a brighter shade of coral red as the quantity of SiO_2 increased. It was found that the pigment synthesized from $ZrSiO_4:Fe_2O_3:Al_2O_3:SiO_2$ at 45:25:20:10 and calcined at 1,100°C offered the highest NIR reflectance at 65.9 %

คำสำคัญ : ผงสีสีแดง ผงสีสะท้อนรังสีอาทิตย์ ผงสีสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ สารประกอบอนินทรีย์เชิงซ้อน

Keywords : Coral red pigment, Solar reflective pigment, Near-infrared reflective pigment, Complex Inorganic Compound Pigment

¹ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ

² ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

³ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

* Corresponding author e-mail address: pattana.rak@kmutt.ac.th

1. บทนำ (Introduction)

ในภูมิภาคที่มีความเข้มรังสีอาทิตย์สูง เช่นประเทศที่อยู่ในใกล้เส้นศูนย์สูตร อาคารและที่พักอาศัยต่าง ๆ จะสิ้นเปลืองพลังงานไปกับ การปรับอากาศซึ่งอาจมีสัดส่วนสูงถึงร้อยละ 50-60 ของพลังงานที่ใช้ทั้งหมดในอาคาร [1] แนวทางการลดการใช้พลังงาน อาจทำได้หลายวิธี แต่การใช้วัสดุเปลือกอาคารที่มีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ ได้รับการพิสูจน์ว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิผลสูง เพราะลดการสะสมความร้อนภายในโครงสร้างอาคาร ส่งผลโดยตรงต่อการลดการใช้พลังงานกับการปรับอากาศ [2-4] เป็นประโยชน์โดยตรงต่อการอนุรักษ์พลังงาน และลดปัญหาการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกที่เป็นสาเหตุสำคัญของปัญหามลภาวะของโลกลดลง

จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า เปลือกอาคารที่เคลือบด้วยสีที่มีค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ (Solar reflectance) ได้ถึง 94% สามารถลดการใช้พลังงานลงได้ไม่น้อยกว่า 20% [5] สีดังกล่าวส่วนใหญ่เป็นสีในกลุ่มโทนสีอ่อน ซึ่งอาจจะไม่ตอบสนองของความพึงพอใจของเจ้าของอาคาร อย่างไรก็ตาม การใช้สีโทนเข้มทั่วไปจะมีค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์น้อยกว่าหรือมีการดูดกลืนรังสีอาทิตย์ในปริมาณมากกว่า [6] ดังนั้นโจทย์สำคัญของสีสะท้อนรังสีอาทิตย์จึงได้แก่ การที่สียังคงให้สีสันในโทนสีต่าง ๆ ได้ แต่ยังคงมีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ในย่านรังสีอินฟราเรดใกล้ (Near infrared) ได้ดี

บทความนี้นำเสนอผลงานวิจัยและพัฒนาผงสีที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ (NIR) ได้ดี การคิดค้นผลิตผงสีเซรามิกสีแดงจากออกไซด์ต่าง ๆ โดยใช้สูตรสารประกอบต่าง ๆ [7-13] อาทิเช่น $Ce_{25}Pr_{0.2}Mo_xO_y$, $Sm_{21}Ce_{2-x}Mo_xO_{77}$, $Y_2Ce_{2-x}Tb_xO_{77}$ เป็นต้น ผงสีเซรามิกสีแดงแต่ละชนิด ที่ผลิตได้ก็มีค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับปริมาณสัดส่วนและอุณหภูมิในการเผา

สำหรับงานวิจัยนี้จะเป็นการสังเคราะห์สีผงเซรามิกสีแดงด้วยปฏิกิริยาของเซรามิกจากความร้อน (Solid state reaction) โดยใช้สารประกอบ เซอร์คอน เหล็กออกไซด์ และ อลูมิเนียมออกไซด์เป็นสารตั้งต้นและลดปริมาณ อลูมิเนียมออกไซด์แทนที่ด้วย ซิลิกอนไดออกไซด์ เพื่อเกิดเป็นสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน (Complex Inorganic Compound Pigment, CICP) ที่ให้สีแดงและมีความสามารถในการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 ขั้นตอนการเตรียมผงสีสีแดง

การสังเคราะห์สีผงสีแดงในงานวิจัยนี้ ทำโดยการบดผสม Zircon (100%, Mine Chem) iron(III)oxide (99%, Fluka) และ Alumina oxide (99.5%, Sigma-Aldrich) เพื่อเป็นวัตถุดิบฐาน (Based raw material) และมีการลดปริมาณ Alumina oxide ด้วยการแทนที่ด้วย Silicon dioxide (98%, Fluka) ในปริมาณต่าง ๆ

ตามแผนการเตรียมตัวอย่างแสดงดังตารางที่ 1 แล้วจึงนำสารประกอบแต่ละสูตรผสมทำการเผาที่อุณหภูมิ 1,100 1,200 และ 1,300 องศาเซลเซียส ด้วยเตาเผา (Modu Temp รุ่น SC96BV-N) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ใช้อัตราเพิ่มอุณหภูมิเตาเผาที่ 5°C/นาที่ จากนั้นนำไปบดละเอียด ด้วยเครื่อง Planetary Ball Mill (Retsch รุ่น PM200) ด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำผงสีไปล้างด้วยน้ำ และอบแห้งด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ จะได้ตัวอย่าง 21 ตัวอย่าง แบ่งเป็น กลุ่มที่ 1 ตัวอย่าง S1-S7 เผาที่ 1,100°C กลุ่มที่ 2 ตัวอย่าง S8-S14 เผาที่ 1,200°C และกลุ่มที่ 3 ตัวอย่าง S15-S21 เผาที่ 1,300°C ซึ่งจะนำไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ต่อไป

ตารางที่ 1 ชื่อตัวอย่างที่อัตราส่วนผสม และอุณหภูมิเผาต่าง ๆ

อัตราส่วน (%)				อุณหภูมิเผา (°C)		
ZrSiO ₄	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1,100	1,200	1,300
				ชื่อตัวอย่าง		
45	25	30	0	S1	S8	S15
45	25	25	5	S2	S9	S16
45	25	20	10	S3	S10	S17
45	25	15	15	S4	S11	S18
45	25	10	20	S5	S12	S19
45	25	5	25	S6	S13	S20
45	25	0	30	S7	S14	S21

2.2 การวัดและคำนวณค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ของผงสีสีแดงและค่าพิกัดสี

การวิเคราะห์การสะท้อนรังสีอาทิตย์ของผงสีที่สังเคราะห์ได้ ทำด้วยการวัดค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ ด้วยเครื่อง UV-VIS-NIR spectrophotometer (Shimadzu, 3,100) และนำค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่ความยาวคลื่น 780 ถึง 2,500 นาโนเมตร มาคำนวณค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ ตามมาตรฐาน ASTM E903 และทำการวิเคราะห์ค่าพิกัดสี ด้วยโปรแกรมวิเคราะห์สีที่อ้างอิงระบบพิกัด CIE L* a* b*

2.3 การศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึก

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกทำด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ด้วยรังสี Cu K α , 40 kV, 20 mA ในช่วงมุม 2 θ ระหว่าง 10–80 องศา จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ชนิดโครงสร้างผลึก โดยเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล (Peak matching) มุมที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างมาตรฐานในฐานข้อมูล

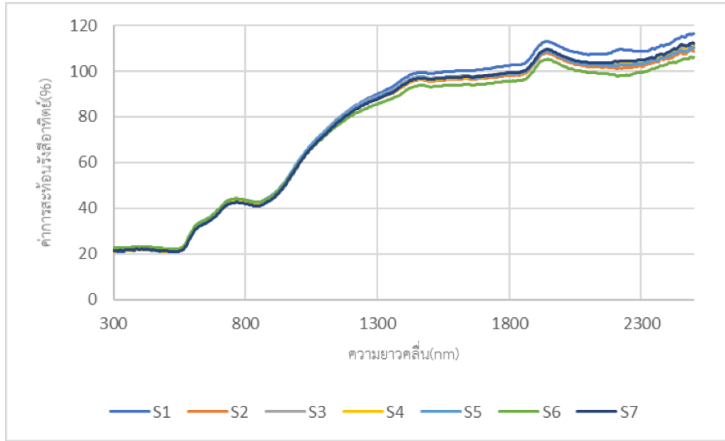
2.4 การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบของธาตุ

วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบของธาตุที่เกิดขึ้น ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ที่มีโหมด Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

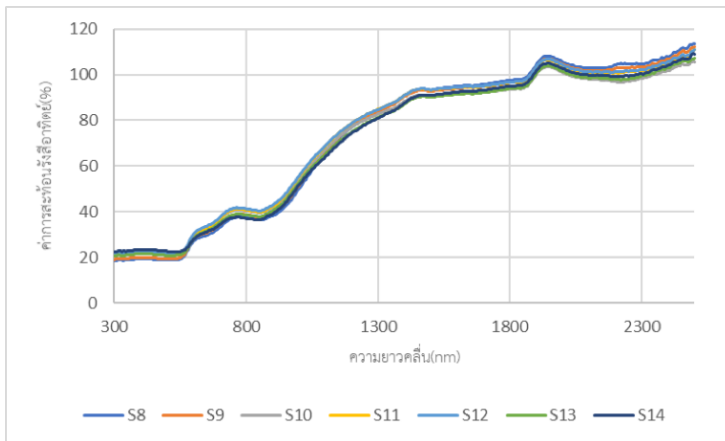
3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ของผงสีสีแดงและค่าฟักดสี

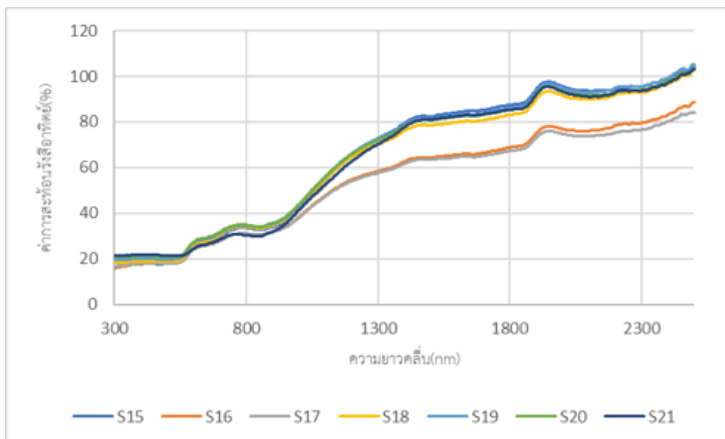
ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 2,500 นาโนเมตรของตัวอย่างผงสีสีแดง S1 – S21 ที่วัดได้จากเครื่อง Spectrophotometer แสดงในรูปที่ 1-3 และเมื่อนำมาคำนวณค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้ ตามมาตรฐาน ASTM E903 และค่าวิเคราะห์สี ตามหลัก CIE L* a* b* จะได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2 และรูปที่ 4



รูปที่ 1 การสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่ความยาวคลื่น 300 ถึง 2,500 นาโนเมตรของตัวอย่าง S1 – S7 (อุณหภูมิเผา 1,100°C)



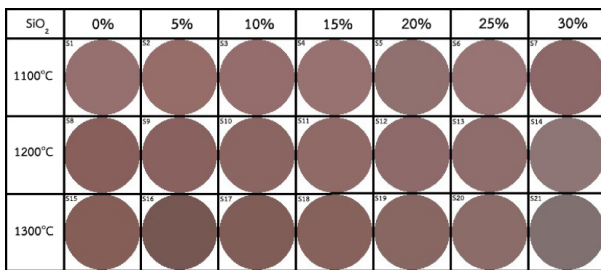
รูปที่ 2 การสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่ความยาวคลื่น 300 ถึง 2,500 นาโนเมตร ของตัวอย่าง S8 - S14 (อุณหภูมิเผา 1,200°C)



รูปที่ 3 การสะท้อนรังสีอาทิตย์ที่ความยาวคลื่น 300 ถึง 2,500 นาโนเมตร ของตัวอย่าง S15 – S21 (อุณหภูมิเผา 1,300°C)

ตารางที่ 2 ค่าพิกัดสีที่คำนวณได้ตามระบบ CIE L* a* b* และ ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ในช่วงอินฟราเรดใกล้ (RNIR) ของผงสีสีแดงที่สังเคราะห์ได้

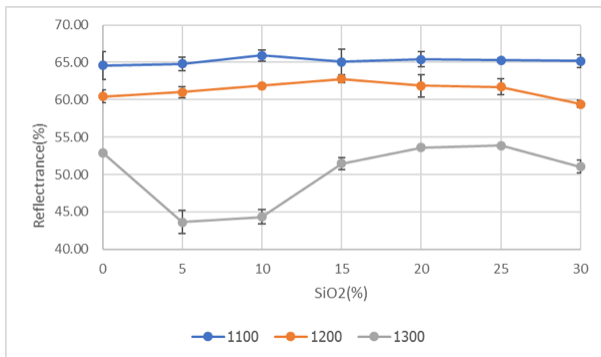
อัตราส่วน (%)				1,100°C				1,200°C				1,300°C			
ZrSiO ₄	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	L*	a*	b*	R _{NIR} (%)	L*	a*	b*	R _{NIR} (%)	L*	a*	b*	R _{NIR} (%)
45	25	30	0	51.10	15.04	6.84	64.6	45.25	16.24	8.62	60.5	44.33	14.49	9.91	52.9
45	25	25	5	50.13	16.31	7.83	64.8	45.35	15.77	7.85	61.0	40.73	12.72	7.84	43.6
45	25	20	10	50.15	15.16	6.15	65.9	47.00	15.34	7.41	61.9	42.69	13.56	8.40	44.3
45	25	15	15	51.90	15.04	6.22	65.1	48.36	15.00	6.73	62.8	45.25	14.01	8.35	51.5
45	25	10	20	50.88	13.98	5.46	65.4	50.77	13.45	5.53	61.9	46.81	13.06	7.21	53.6
45	25	5	25	53.38	13.60	5.19	65.3	50.53	12.49	5.39	61.7	48.96	11.84	6.22	53.9
45	25	0	30	49.13	14.09	4.94	65.2	52.15	9.44	2.53	59.4	49.18	6.66	1.64	51.0



รูปที่ 4 ลักษณะสีของตัวอย่าง S1 - S21

จากรูปที่ 4 ที่อุณหภูมิเผา 1,100°C ตัวอย่างที่ S1 ที่อัตราส่วน Zr:Fe:Al ที่ 45:25:30 ผงสีมีสีแดงปะการัง และเมื่อลดปริมาณ Aluminium oxide ลง ด้วยการแทนที่ด้วย Silicon dioxide จะเห็นได้ว่าสีของผงสีเริ่มเปลี่ยนมีความสว่างเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของ Silicon dioxide โดยสามารถเปรียบเทียบได้จกค่า L* สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิเผา 1,200°C และ 1,300°C ก็ให้ผลการวิเคราะห์เป็นไปในแนวทางเดียวกัน

สำหรับค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ในช่วงอินฟราเรดใกล้ที่แสดงในตารางที่ 2 เมื่อนำผลมาแสดงเป็นกราฟ จะได้ผลดังแสดงได้ในรูปที่ 5 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรด



รูปที่ 5 ค่าการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ที่มีสัดส่วนของ SiO₂ ระหว่าง 0% ถึง 30% ที่อุณหภูมิเผา 1,100 1,200 และ 1,300°C

ใกล้ของผงสีที่สังเคราะห์ได้มีค่าไม่แตกต่างกันมากที่อุณหภูมิเผา 1,100°C และ 1,200°C แต่ที่อุณหภูมิเผา 1,300°C มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

3.2 ลักษณะโครงสร้างผลึก

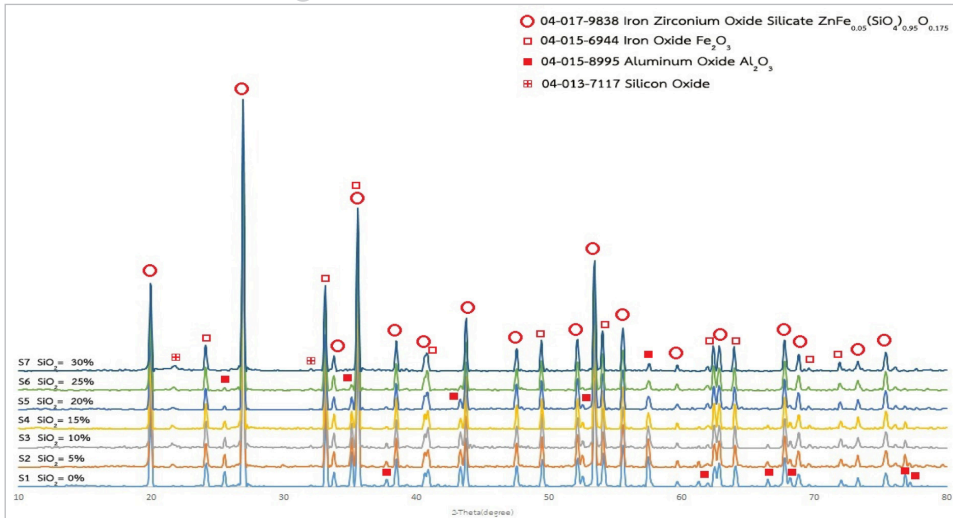
กราฟเปรียบเทียบผล XRD ของผงสีแดงปะการังที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิเผา 1,100 1,200 และ 1,300°C แสดงดังรูปที่ 6-8 ตามลำดับ ซึ่งจะพบโครงสร้างของ Iron Zirconium Oxide Silicate (04-017-9838) เป็นโครงสร้างหลัก และมี Iron Oxide (04-015-6944) เป็นส่วนประกอบที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ส่วน Aluminum Oxide (04-015-8995) ที่เติมเข้าไปไม่ทำปฏิกิริยา เกิดเป็นโครงสร้างใหม่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผา ทำให้ Silicon Oxide (04-013-7117) ไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ จึงอาจส่งผลให้ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ช่วงอินฟราเรดใกล้มีค่าลดต่ำลง

3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบของธาตุ

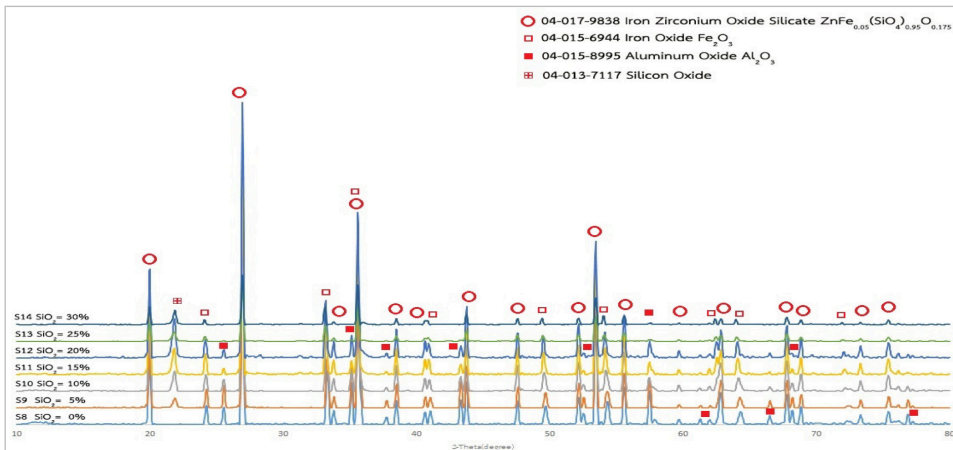
เมื่อนำตัวอย่าง S3 ที่เผาที่อุณหภูมิ 1,100°C ทำการวิเคราะห์ภาพสัณฐานของผงสีที่ผ่านการอบที่มีลักษณะดังรูปที่ 8 และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย EDS โดยกำหนดให้ทำการวิเคราะห์ 3 ตำแหน่ง (กรอบสี่เหลี่ยมในรูปที่ 8) แล้วหาค่าเฉลี่ย จะได้ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุแบบเฉลี่ยแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ ของตัวอย่าง S3 ที่เผาที่อุณหภูมิ 1,100°C

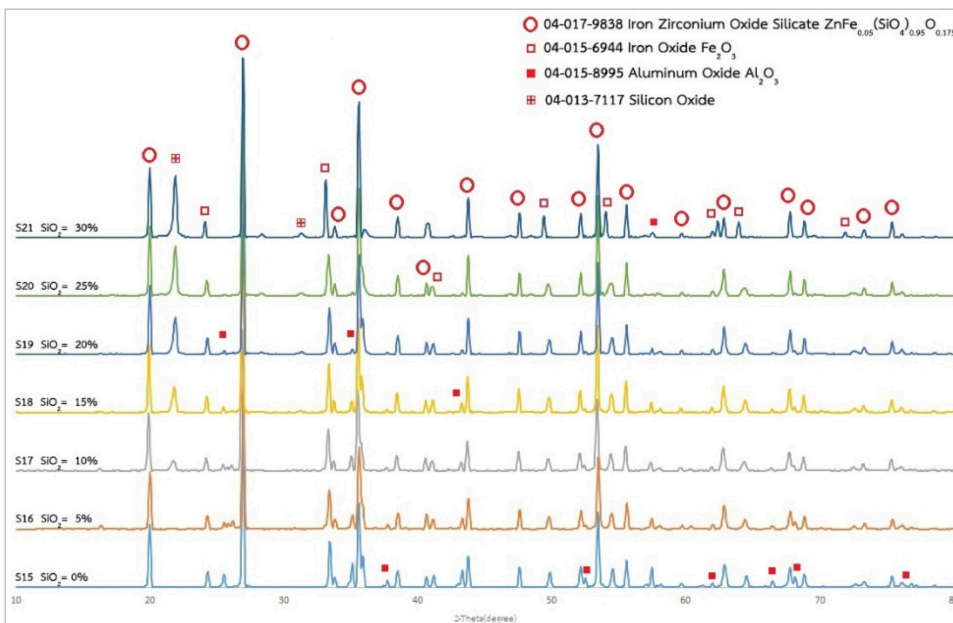
ตัวอย่าง	อุณหภูมิเผา (°C)	องค์ประกอบของธาตุ (%)				
		Fe	Zr	Al	Si	O
S3	1,100	49.83	16.32	1.01	5.39	27.47



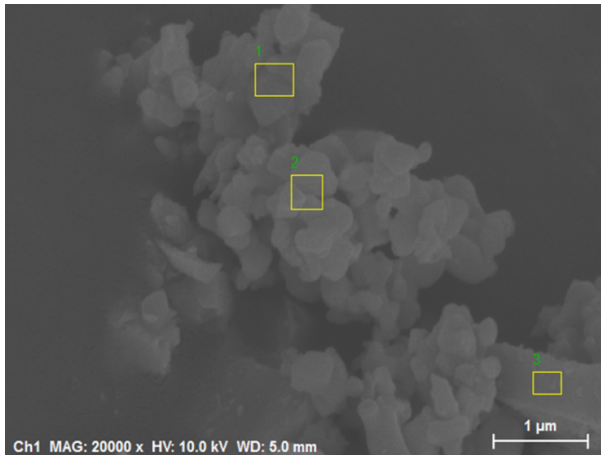
รูปที่ 6 เปรียบเทียบผล XRD ของตัวอย่าง S1 – S7



รูปที่ 7 เปรียบเทียบผล XRD ของตัวอย่าง S8 – S14



รูปที่ 8 เปรียบเทียบผล XRD ของตัวอย่าง S15 – S21



รูปที่ 9 โครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่าง S3 เเผาที่ 1,100°C ที่ผ่านการบดละเอียด

4. สรุป (Conclusions)

ผงสีเซรามิกของสารประกอบอนินทรีย์ สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยปฏิกิริยาของเซรามิกจากความร้อน (Solid state reaction) ของเซอร์คอน (zircon) ที่เจือด้วยไอรอนออกไซด์ (Iron(III)oxide) อลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide) และซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide โดยใช้สัดส่วน $ZrSiO_4:Fe_2O_3:Al_2O_3$ ที่ 45:25:30 เป็นพื้นฐาน แทนที่ Al_2O_3 ด้วย SiO_2 เกิดปฏิกิริยาเป็นผงสีเซรามิกสีแดงปะการังที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ สีของผงสีซึ่งคำนวณจากระบบ CIE L* a* b* ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่ออุณหภูมิเผาเปลี่ยนแปลง แต่สีแดงปะการังจะมีความสว่างมากขึ้นเมื่อปริมาณ SiO_2 เพิ่มขึ้น

เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าการสะท้อนรังสีอาทิตย์ พบว่าผงสีเซรามิกสีแดงที่มีสัดส่วน $ZrSiO_4:Fe_2O_3:Al_2O_3:SiO_2$ ที่ 45:25:20:10 ที่เผาอุณหภูมิ 1,100°C จะได้ผงสีแดงที่มีค่าการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้สูงสุด เท่ากับ 65.9% ผล XRD พบโครงสร้างของ Iron zirconium oxide silicate เป็นโครงสร้างหลัก และมี Iron oxide เป็นส่วนประกอบที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ส่วน Aluminum oxide ที่เติมเข้าไป ไม่ทำปฏิกิริยาเกิดเป็นโครงสร้างใหม่ และที่อุณหภูมิเผา 1,300°C พบ Silicon oxide ไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้

5. เอกสารอ้างอิง (References)

[1] PEREZ-LOMBARD, LUIS, JOSE ORTIZ and ISMAEL R. MAESTRE. The map of energy flow in HVAC system. *Applied Energy*. 2011, **88**(12), 5020 – 5031.

[2] SYNNEFA, A., M. SANTAMOURIS and K. APOSTOLAKIS. On the development, optical properties and thermal performance of cool colored coatings for the urban environment. *Solar Energy*. 2007, **81**(4), 488-497.

[3] TAKEBAYASHI, H. and M. MORIYAMA. Surface heat budget on green roof and high reflection roof for mitigation of urban heat island. *Building and Environment*. 2007, **42**(8), 2971-2979.

[4] LEVINSON, R.H. A. KBARI and J.C. REILLY. Cool tile-roofed buildings with near-infrared-reflective non-white coatings. *Building and Environment*. 2007. **42**(7), 2591-2605.

[5] GANGUL, ARNA, DEBASHISH CHOWDHURY and SUBHASIS NEOGI. Performance of building roofs on energy efficiency-a review. *Energy Procedia*. 2016, **90**, 200–208.

[6] LEVINSON, RONNEN, PAUL BERDAHL and HASHEM AKBARI. Solar spectral optical properties of pigments- Part II : survey of common colorants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2005, **89**(4), 351–389.

[7] HAJJAJI, W. Cr-doped perovskite and rutile pigments derived from industrial by-products. *The Chemical Engineering Journal*. 2011, **171**(3), 1178–1184.

[8] KUMARI, L.S. Synthesis and optical properties of $CeO_2:95Pr_{0.05-x}MxO_2$ (M=Mn, Si) as potential ecological red pigments for coloration of plastics. *Ceramics International*. 2012, **38**(5), 4009-4016.

[9] SREERAM, K. J., C. P. Aby, B. U. Nair, T. Ramasami. Colored cool colorants based on rare earth metal ions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008, **92**(11), 1462-1467.

[10] VISHNU, V. S., G. George and M. L. P. Reddy. Effect of molybdenum and praseodymium dopants on the optical properties of $Sm_2Ce_2O_7$: Tuning of band gaps to realize various color hues. *Dyes and Pigments*. 2010, **85** (3), 117-123.

[11] RAO, P.P. and M. L. P. Reddy. Synthesis and characterisation of $(BiRE)_2O_3$ (RE: Y, Ce) pigments. *Dyes and Pigments*. 2004, **63**(2), 169-174.

[12] RAJ, A. K. V, P. PRABHAKARRAO, S. SAMEERA and S. Divya. Pigments based on terbium-doped yttrium cerate with high NIR reflectance for cool roof and surface coating applications. *Dyes and Pigments*. 2015, **122**, 116-125.

[13] JOVANI, M., A. Sanz, H. Beltrán-Mir and E. Cordoncillo. New red-shade environmental-friendly multifunctional pigment based on Tb and Fe doped $Y_2Zr_2O_7$ for ceramic applications and cool roof coatings. *Dyes and Pigments*. 2016. **133**, 33-40.