



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09C 1/0009 (2024.08); C01F 17/241 (2024.08); C01F 17/235 (2024.08); C01F 17/10 (2024.08); C04B 41/85 (2024.08); B82Y 40/00 (2024.08); C01P 2002/70 (2024.08); C01P 2004/03 (2024.08); C01P 2006/60 (2024.08); Y02P 20/10 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2024105007, 28.02.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.02.2024Дата регистрации:
07.10.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.02.2024

(45) Опубликовано: 07.10.2024 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

620108, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская,
91, ФГБУН Институт химии твёрдого тела
УРО РАН, Кузнецов Михаил Владимирович

(72) Автор(ы):

Красильников Владимир Николаевич (RU),
Бакланова Инна Викторовна (RU),
Тютюнник Александр Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого
тела Уральского отделения Российской
академии наук (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ARUNA S.T. et al. Combustion
synthesis and properties of Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} red
ceramic pigments, International Journal of
Inorganic Materials, 2001, vol. 3, pp. 387-392. CN
101439986 B, 23.11.2011. CN 101445397 B,
09.11.2011. RU 2790555 C1, 22.02.2023. US
11584658 B2, 21.02.2023. MASO N. et al.
Optimization of Praseodymium-Doped Cerium
Pigment (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРАСНОГО ПИГМЕНТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ПРАЗЕОДИМОМ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении пигментов для керамических глазурей. Для получения красного пигмента на основе диоксида церия, допированного празеодимом, раствор смеси нитрата церия шестиводного и нитрата празеодима шестиводного, взятых в соотношении в пересчете на металлы, мол.: Ce⁺³:Pr⁺³ = 0,99–0,50:0,01–0,50, в 99,7% муравьиной кислоте при соотношении в

пересчете на металлы, мол.: (Ce⁺³+Pr⁺³):НСООН = 1:4, выдерживают при комнатной температуре до самопроизвольного начала реакции. Полученный порошок отжигают на воздухе при температуре 500–600°C в течение 0,5–1 ч. Изобретение позволяет получить красный пигмент в виде допированного празеодимом диоксида церия состава Ce_xPr_{1-x}O₂, где 0,01 ≤ x ≤ 0,40, широкого спектра оттенков простым и экологически безвредным способом. 3 ил., 4 пр.

(56) (продолжение):

Synthesis Temperature, Journal American Ceramic Society, 2003, vol. 86, pp. 425-430.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09C 1/00 (2006.01)
C01F 17/241 (2020.01)
C01F 17/235 (2020.01)
C01F 17/10 (2020.01)
C04B 41/85 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09C 1/0009 (2024.08); *C01F 17/241* (2024.08); *C01F 17/235* (2024.08); *C01F 17/10* (2024.08); *C04B 41/85* (2024.08); *B82Y 40/00* (2024.08); *C01P 2002/70* (2024.08); *C01P 2004/03* (2024.08); *C01P 2006/60* (2024.08); *Y02P 20/10* (2024.08)

(21)(22) Application: **2024105007, 28.02.2024**(24) Effective date for property rights:
28.02.2024Registration date:
07.10.2024

Priority:

(22) Date of filing: **28.02.2024**(45) Date of publication: **07.10.2024** Bull. № 28

Mail address:

**620108, g.Ekaterinburg, GSP, ul.Pervomajskaya,
91, FGBUN Institut khimii tverdogo tela UrO
RAN, Kuznetsov Mikhail Vladimirovich**

(72) Inventor(s):

**Krasilnikov Vladimir Nikolaevich (RU),
Baklanova Inna Viktorovna (RU),
Tiutiunnik Aleksandr Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii tverdogo tela
Uralskogo otdeleniia Rossiiskoi akademii nauk
(RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING RED PIGMENT BASED ON CERIUM DIOXIDE DOPED WITH PRASEODYMIUM**

(57) Abstract:

FIELD: ceramics.

SUBSTANCE: invention can be used in making pigments for ceramic glazes. To obtain a red pigment based on cerium dioxide doped with praseodymium, a solution of a mixture of cerium nitrate hexahydrate and praseodymium hexahydrate nitrate, taken in ratio in terms of metals, mol: $Ce^{+3}:Pr^{+3}=0.99-0.50:0.01-0.50$, in 99.7% formic acid at a ratio in terms of metals, mol: $(Ce^{+3}+Pr^{+3}):HCOOH=1:4$, held at room temperature

until spontaneous start of reaction. Obtained powder is annealed in air at temperature of 500–600 °C for 0.5–1 hours.

EFFECT: invention enables to obtain a red pigment in the form of praseodymium-doped cerium dioxide of the composition $Ce_xPr_{1-x}O_2$, where $0,01 \leq x \leq 0,40$, a wide range of shades using a simple and environmentally safe method.

1 cl, 3 dwg, 4 ex

Изобретение относится к получению неорганических пигментов, которые в отличие от органических пигментов характеризуются высокой химической и термической стабильностью, насыщенным цветом и большой укрывистостью (P. Sulcova, M. Trojan. Study of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ pigments. *Thermochim. Acta* 395 (2002) 251-255. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00218-6)), пригодных для приготовления всех типов керамических глазурей (M. Heidenreich, C. Kaps, A. Simon, F. Schulze-Kuppers, S. Baumann. Expansion behaviour of (Gd, Pr)-substituted CeO_2 in dependence on temperature and oxygen partial pressure. *Solid State Ionics* 283 (2015) 56-67, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.001>). Разработка способов получения пигментов на основе допированного празеодимом диоксида церия ($Ce_{1-x}Pr_xO_2$), окраска которых в зависимости от способа получения и концентрации празеодима изменяется от желтой до красно-коричневой, имеет важное значение для промышленного применения (L.A. Gonzaga, V.T. Santana, M.I.B. Bernardi, J. Hruby, P. Neugebauer, A. Mesquita, CeO_2 and $CeO_2:Pr$ nanocrystalline powders prepared by the polymeric precursor method: Yellow and red pigments with tunable color, *J. Amer. Ceram. Soc.* 103 (2020) 6280-6288, <https://doi.org/10.1111/jace.17339>). Также данные красители считаются экологически безопасными в отличие от большинства неорганических пигментов, содержащих тяжелые токсичные металлы такие как кадмий, свинец и хром, негативно влияющие на окружающую среду и здоровье людей.

Известен твердофазный способ получения пигментов состава $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, где $x = 0,005, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075$ и $0,1$. Исходные смеси, содержащие оксиды CeO_2 и Pr_6O_{11} , взятые в стехиометрических количествах, механически гомогенизировали. Затем полученные смеси помещали в корундовые тигли, нагревали в электропечи сопротивления со скоростью $10^\circ C/мин$ до $1400^\circ C$ или $1500^\circ C$ и выдерживали при этих температурах в течение 7,5 часов и 5 часов соответственно (N. Maso, H. Beltran, R. Munoz, V. Julian, J.B. Carda, P. Escribano, E. Cordocillo, Optimization of Praseodymium-Doped Cerium Pigment Synthesis Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 425-430, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03316.x>).

Недостатками известного способа являются: необходимость гомогенизации смеси реагентов и температура отжига не ниже $1400^\circ C$, необходимая для образования пигмента в виде однофазного твердого раствора состава $Ce_{1-x}Pr_xO_2$.

Известен способ получения пигментов состава $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0,1$ и $0,15$), включающий следующие операции. Оксид празеодима Pr_6O_{11} растворяли в концентрированной HCl при $60^\circ C$, непрерывно перемешивая до полного растворения. Этот раствор добавляли к предварительно растворенному в воде $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, а затем осаждали раствором концентрированного аммиака, при pH8. Полученный сопреципитат высушивали в печи при $110^\circ C$, а затем смешивали с флюсом ($BaF_2/MgF_2, Na_3AlF_6, NaF/Na_2SiF_6, NaF/NaCl$) в ацетоновой среде с помощью шаровой мельницы и нагревали при температуре $1150^\circ C$ в течение 6 часов. Поскольку при этой температуре керамические образцы остаются не однофазными и бесцветными, для достижения необходимого уровня цветности их нагревали при $1300^\circ C$ в течение 6 ч. (A. Garcia, M. Llusar, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monros, Low-toxicity red ceramic pigments for porcelainised stoneware from lanthanide-cerianite solid solutions, *Green Chemistry* 3 (2001) 238-242, <https://doi.org/10.1039/B105830B>.)

Недостатками известного способа являются: сложная процедура предварительной стадии синтеза, для получения красных пигментов требуется добавление флюсов и относительно высокие температуры отжига композиций ($1300^\circ C$), что, однако, не приводит к образованию стабильных пигментов.

Известен способ получения пигментов состава $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$, согласно которому шестиводные нитраты церия и празеодима смешивались с гидроксидом натрия в фарфоровой ступе, а затем выдерживались на воздухе в течение 3 часов. Для удаления NaNO_3 всю смесь диспергировали в воде и промывали на центрифуге при 3000 об/мин в течение 10 мин. Процедуру проводили трижды с дистиллированной водой и дважды с этанолом. Отсутствие NaNO_3 было подтверждено титрованием порошка по Na с использованием ЭДТА в качестве титранта. После сушки при 100°C в течение 24 ч порошки подвергали термической обработке при 600, 900 и 1200°C в течение 15 мин. Оптимальная температура отжига для образования пигмента составляла 1200°C (D. Micovic, M.C. Pagnacco, P. Bankovic, J. Maletaskic, B. Matovic, V.R. Djokic, M. Stojmenovic, The influence of short thermal treatment on structure, morphology and optical properties of Er and Pr doped ceria pigments: Comparative study, Processing and Application of Ceramics 13 (2019) 310-321, <https://doi.org/10.2298/PAC1903310M>).

Недостатками известного способа являются: длительная и сложная процедура приготовления прекурсора, включающая твердофазную реакцию нитратов церия и празеодима с гидроксидом натрия, многократная промывка продукта в воде и этаноле с использованием центрифугирования для удаления нитрата натрия, длительная сушка и высокая температура отжига.

Недостатками известного способа являются: высокая температура синтеза пигмента (1400°C) с использованием фторида натрия в качестве флюса, длительность стадии высокотемпературного отжига.

Известен способ получения красного керамического пигмента со структурой ядро-оболочка путем синтеза *in situ*, который имеет оболочку из SiO_2 снаружи ядра состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ и включает следующие стадии: смешивание TritonX-100, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, C_6H_{12} и H_2O в соответствии с массовым соотношением 2-3:1-2:5-7:2-3 для получения микроэмульсионной системы; добавление водного раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и водного раствора $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в микроэмульсионную систему для получения микроэмульсии А; добавление $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в микроэмульсионную систему для получения микроэмульсионной системы В; смешивание микроэмульсионной системы А и микроэмульсионной системы В и добавление тетраэтоксисилана (ТЕОС) в смесь для гидравлического разрушения эмульсии с образованием осадка; его промывка, отделение центрифугированием, сушка и прокаливание при температуре $700 - 1200^\circ\text{C}$ (патент CN 101439986; МПК C04D 41/85; 2011 год)(прототип).

Недостатком известного способа является его сложность за счет сложной многоходовой методики приготовления микроэмульсий на основе водных растворов нитратов Ce и Pr и токсичных органических соединений: Тритона X-100, этилпропилового эфира $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, циклогексана C_6H_{12} и водного аммиака с выделением токсичных органических остатков при термической обработке микроэмульсий на воздухе; необходимости нанесения кремнезема на поверхность частиц путем гидролиза тетраэтилортосиликата $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с последующим отжигом при температуре 1200°C .

Таким образом, перед авторами стояла задача разработать простой и технологичный способ получения пигмента состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, обеспечивающий широкий спектр цветовых оттенков от пурпурно-оранжевого до красно-бурого, без использования большого количества вредных органических соединений и при более низких температурах отжига.

Поставленная задача решена в предлагаемом способе получения пигмента на основе

диоксида церия, допированного празеодимом, включающем получение смеси нитрата церия шестиводного и нитрата празеодима шестиводного в органическом соединении с последующим отжигом, отличающийся тем, что раствор смеси нитрата церия шестиводного и нитрата празеодима шестиводного, взятых в соотношении (в пересчете на металлы), мол. : $Ce^{+3} : Pr^{+3} = 0,99 \div 0,60 : 0,01 \div 0,40$, в 99,7% муравьиной кислоте при соотношении (в пересчете на металлы), мол.: $(Ce^{+3} + Pr^{+3}) : HCOOH = 1 : 4$ выдерживают при комнатной температуре до самопроизвольного начала реакции, а полученный порошок отжигают на воздухе при температуре 500 - 600°C в течение 0,5 - 1 часа.

В настоящее время из патентной и научно-технической литературы не известен способ получения пигмента на основе диоксида церия, допированного празеодимом, включающий обработку раствора смеси нитрата церия шестиводного и нитрата празеодима шестиводного, взятых в предлагаемом соотношении, в муравьиной кислоте путем выдержки раствора до начала спонтанной реакции и отжигом полученного порошка в предлагаемых условиях.

Известные способы характеризуются плохой воспроизводимостью и трудностью масштабирования. Предлагаемый прекурсорный способ синтеза сложного оксида, основанный на использовании индивидуальных химических соединений для получения прекурсора смешанного формиата церия - празеодима, интересен тем, что наряду с получением широкого спектра цветовых оттенков от пурпурно-оранжевого до красно-бурого, отсутствия использования большого количества вредных органических соединений и снижения температуры отжига обеспечивает хорошую воспроизводимую и возможность масштабирования, что делает перспективным его промышленное использование. Сборка основных элементов в структурной матрице прекурсора обеспечивает их однородное распределение в образующемся вследствие его термолитического разложения сложного оксида состава $Ce_xPr_{1-x}O_2$, где $0,01 \leq x \leq 0,40$. В ходе исследований, проведенных авторами, было установлено, что использование муравьиной кислоты в качестве одного из исходных реагентов в способе получения пигмента на основе диоксида церия, допированного празеодимом, позволяет не только снизить температуру отжига промежуточного продукта и временные затраты способа в целом, но главное - обработка смеси шестиводных нитратов муравьиной кислотой позволяет значительно увеличить диапазон концентраций допирующего элемента празеодима, что в свою очередь обеспечивает возможность получения широкого спектра цветовых оттенков от пурпурно-оранжевого до красно-бурого, поскольку цветность, как было известно из литературы и подтверждено авторами экспериментально, находится в прямой зависимости от количества допанта. Возможность внедрения празеодима в решетку диоксида циркония в широком диапазоне (1 - 50 мол%) обусловлена близостью ионных радиусов, составляющих при КЧ = 8 (структура флюорита) для иона $Ce^{+4} - 0,97 \text{ \AA}$ и для иона $Pr^{+4} - 0,96 \text{ \AA}$ (R.D. Shanon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, Acta Cryst. A32 (1976) 751-767, DOI: 10.1107/S0567739476001551). При этом имеет значение молярное соотношение муравьиной кислоты и металлов, так как концентрированная муравьиная кислота обеспечивает при молярном соотношении $(Ce^{+3} + Pr^{+3}) : HCOOH = 1 : 4$ протекание спонтанно возникающей реакции в растворе нитратов без дополнительно нагрева, временные затраты в этом случае составляют несколько минут. В качестве прекурсора получают смешанный формиат состава $Ce_xPr_{1-x}(HCOO)_3$ в виде светло-зеленого порошка. Отжиг

прекурсора обеспечивает получение красного пигмента в виде допированного празеодимом диоксида церия состава $Ce_xPr_{1-x}O_2$, где $0,01 \leq x \leq 0,40$.

Предлагаемый способ может быть осуществлен следующим образом. В качестве исходных реагентов используют нитрат церия $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и нитрат празеодима $Pr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 99,7% муравьиную кислоту $HCOOH$. Осуществляют обработку раствора смеси нитрата церия шестиводного и нитрата празеодима шестиводного, взятых в соотношении (мол.): $Ce^{+3} : Pr^{+3} = 0,99 \div 0,60 : 0,01 \div 0,40$, в 99,7% муравьиной кислоте, при соотношении (мол)(в пересчете на металлы): $(Ce^{+3} + Pr^{+3}) : HCOOH = 1 : 4$ путем выдержки раствора до начала спонтанной реакции с получением после окончания реакции прекурсора светло-зеленого порошка $Ce_xPr_{1-x}(HCOO)_3$, затем порошок прекурсора отжигают при температуре 500 - 600°C в течение 0,5 - 1 часа. Получают порошок пигмента состава $Ce_{1-x}Pr_xO$, где $0,01 \leq x \leq 0,40$ цветом от пурпурно-оранжевого до красновато-бурого. Продукты аттестуют методами РФА, электронной микроскопии и спектрального анализа.

На Фиг. 1 приведены рентгенограммы порошков красного пигмента $Ce_{1-x}Pr_xO$, где $x = 0,01$ (а), 0,1 (б), 0,2 (в) и 0,4 (г).

На Фиг. 2. Представлены СЭМ изображения морфологии пигментов $Ce_{1-x}Pr_xO$, где $x = 0,01$ (а), 0,1 (б), 0,2 (в) и 0,4 (г).

На Фиг. 3 приведены UV-Vis-NIR спектры $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, где $x = 0,01$ (а), 0,1 (б), 0,2 (в), 0,4 (г).

Предлагаемый способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. К смеси нитратов церия $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и празеодима $Pr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, взятых в количестве 4,299 г и 0,0435 г, что соответствует соотношению (мол): $Ce^{+3} : Pr^{+3} = 0,99 : 0,01$, добавляли 2,5 г (2,05 мл) 99,7% муравьиной кислоты, что соответствует соотношению (мол)(в пересчете на металлы): $(Ce^{+3} + Pr^{+3}) : HCOOH = 1 : 4$, и перемешивали стеклянной палочкой до образования гомогенного раствора. Затем приготовленный раствор выдерживали при комнатной температуре до начала самопроизвольной реакции, которая протекает с сильным разогревом и через 20-30 секунд завершается с образованием светло-зеленого порошка $Ce_{0,99}Pr_{0,01}(HCOO)_3$.

Полученный порошок помещали в фарфоровый тигель и нагревали в муфельной печи на воздухе до 600°C. После выдержки при 600°C в течение 0,5 ч нагревание печи прекращали и охлаждали до комнатной температуры. В результате получен материал в виде сыпучего порошка пурпурно-оранжевого цвета, который согласно данным РФА (фиг. 1а) представлял собой оксид состава $Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_2$, имеющий структуру флюорита с параметрами кубической решетки: $a = 5.4225 \text{ \AA}$, $V = 159.44 \text{ \AA}^3$ и размером частиц, оцененным рентгенографически составляет 11 нм. На фиг. 2а показано СЭМ изображение морфологии агрегатов порошка, спектр поглощения порошка, записанный для УФ-видимого диапазона (фиг. 3а), соответствует его пурпурно-оранжевой окраске.

Пример 2. Нитраты $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и празеодима $Pr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, взятые в количестве 3,908 г и 0,435 г, что соответствует соотношению (мол): $Ce^{+3} + Pr^{+3} = 0,9 : 0,1$ растворяли в добавляли 2,5 г (2,05 мл) 99,7% муравьиной кислоты, что соответствует соотношению (мол)(в пересчете на металлы): $(Ce^{+3} : Pr^{+3}) : HCOOH = 1 : 4$. и перемешивали стеклянной палочкой до образования гомогенного раствора. Затем приготовленный раствор

выдерживали при комнатной температуре до начала самопроизвольной реакции, и продолжали перемешивать до образования светло-зеленого порошка $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}(\text{HCOO})_3$. Полученный порошок помещали в фарфоровый тигель и нагревали в муфельной печи на воздухе до 600°C . После выдержки при 600°C в течение 0,5 ч нагревание печи прекращали и охлаждали до комнатной температуры. Полученный сыпучий порошок оранжево-красного цвета, согласно данным РФА (фиг. 1б) представлял собой оксид состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}$, имеющий структуру флюорита с параметрами решетки: $a = 5,4287 \text{ \AA}$, $V = 159,99 \text{ \AA}^3$ и оцененным рентгенографически средним размером частиц 11 нм. На фиг. 2а показано СЭМ изображение морфологии агрегатов порошка, спектр поглощения порошка, записанный для УФ-видимого диапазона (фиг. 3а), соответствует его красной окраске.

Пример 3. К смеси нитратов церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и празеодима $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятых в количестве 3,474 г и 0,870 г, что соответствует соотношению (мол): $\text{Ce}^{+3} : \text{Pr}^{+3} = 0,8 : 0,2$, добавляли 2,5 г (2,05 мл) 99,7% муравьиной кислоты, что соответствует соотношению (мол)(в пересчете на металлы): $(\text{Ce}^{+3} + \text{Pr}^{+3}) : \text{HCOOH} = 1 : 4$, и перемешивали стеклянной палочкой до образования гомогенного раствора. Затем приготовленный раствор выдерживали при комнатной температуре до начала самопроизвольной реакции, и продолжали перемешивать до образования светло-зеленого порошка $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}(\text{HCOO})_3$. Полученный порошок помещали в фарфоровый тигель и нагревали в муфельной печи на воздухе до 500°C . После выдержки при 500°C в течение 1 ч нагревание печи прекращали и охлаждали до комнатной температуры. В результате получен материал в виде сыпучего порошка вишнево-красного цвета, который согласно данным РФА (фиг. 1в) представлял собой оксид состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_2$, имеющий структуру флюорита с параметрами кубической решетки: $a = 5,4488 \text{ \AA}$, $V = 161,77 \text{ \AA}^3$ и размером частиц 10 нм. На фиг. 2в показано СЭМ изображение морфологии агрегатов порошка, спектр поглощения порошка (3в), записанный для УФ-видимого диапазона спектра, соответствует его вишнево-красной окраске.

Пример 4. К смеси нитратов церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и празеодима $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятых в количестве 1,602 г и 1,740 г, что соответствует соотношению (мол.): $\text{Ce}^{+3} : \text{Pr}^{+3} = 0,6 : 0,4$, добавляли 2,5 г (2,05 мл) 99,7% муравьиной кислоты, что соответствует соотношению (мол)(в пересчете на металлы): $(\text{Ce}^{+3} + \text{Pr}^{+3}) : \text{HCOOH} = 1 : 4$, и перемешивали стеклянной палочкой до образования гомогенного раствора. Затем приготовленный раствор выдерживали при комнатной температуре до начала самопроизвольной реакции, и продолжали перемешивать до образования светло-зеленого порошка $\text{Ce}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}(\text{HCOO})_3$. Полученный порошок помещали в фарфоровый тигель и нагревали в муфельной печи на воздухе до 500°C . После выдержки при 500°C в течение 1 ч нагревание печи прекращали и охлаждали до комнатной температуры. В результате получен материал в виде сыпучего порошка красновато-бурого цвета, который согласно данным РФА (фиг. 1г) представлял собой оксид состава $\text{Ce}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{O}$, имеющий структуру флюорита с параметрами кубической решетки: $a = 5,4522 \text{ \AA}$, $V = 162,08 \text{ \AA}^3$ и размером частиц 10 нм. На фиг. 2г показано СЭМ изображение морфологии агрегатов порошка записанный для УФ-видимого диапазона спектра (фиг. 3г), соответствует его красновато-бурой окраске.

Таким образом, авторами предлагается простой и экологически безвредный способ

получения красного пигмента на основе оксида церия, допированного празеодимом, обеспечивающий возможность получения широкого спектра оттенков красного (от светло-красного до темно-красного) за счет расширения диапазона концентраций празеодима.

5

(57) Формула изобретения

Способ получения красного пигмента на основе диоксида церия, допированного празеодимом, включающий получение смеси нитрата церия шестиводного и нитрата празеодима шестиводного в органическом соединении с последующим отжигом, отличающийся тем, что раствор смеси нитрата церия шестиводного и нитрата празеодима шестиводного, взятых в соотношении в пересчете на металлы, мол.: $Ce^{+3}:Pr^{+3} = 0,99-0,50:0,01-0,50$, в 99,7% муравьиной кислоте при соотношении в пересчете на металлы, мол.: $(Ce^{+3}+Pr^{+3}):HCOOH=1:4$, выдерживают при комнатной температуре до самопроизвольного начала реакции, а полученный порошок отжигают на воздухе при температуре 500–600°C в течение 0,5–1 ч.

20

25

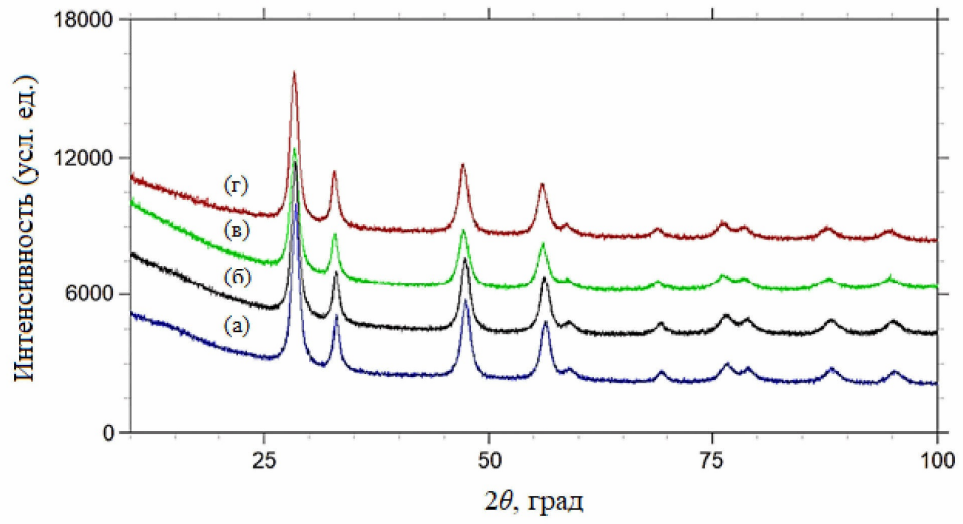
30

35

40

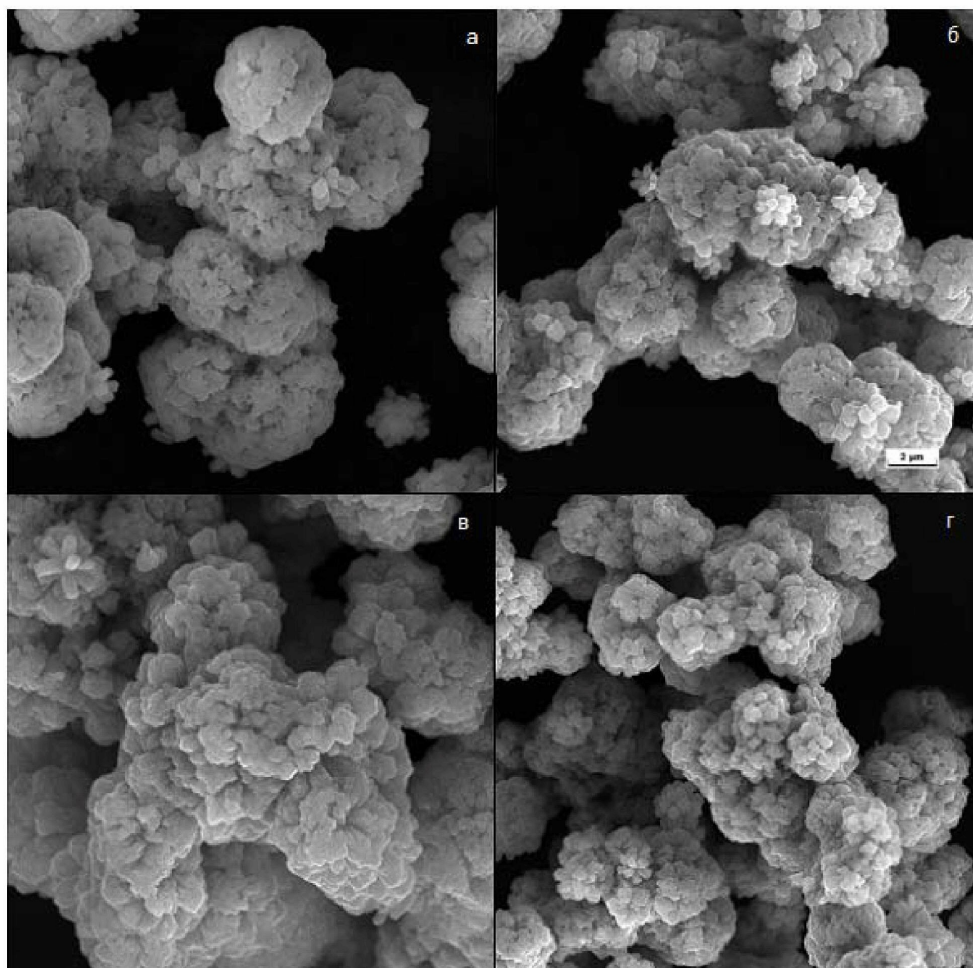
45

1

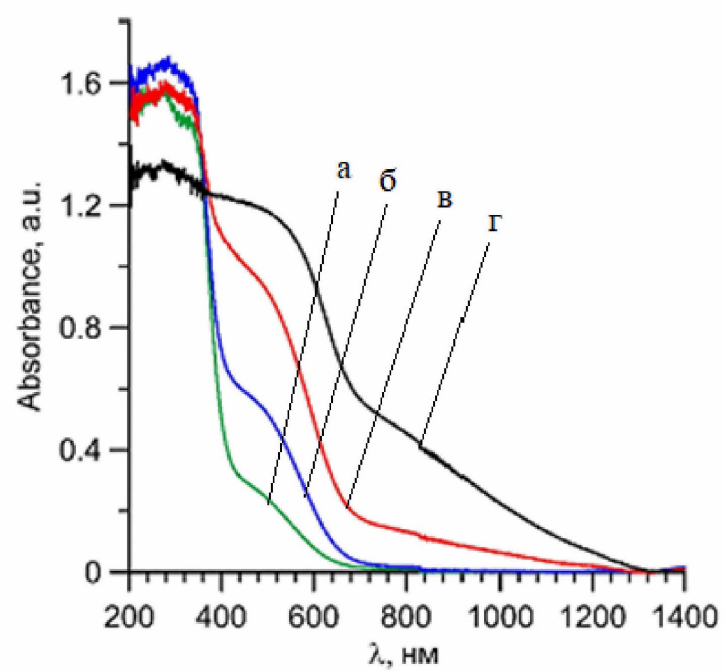


Фиг. 1

2



Фиг. 2



Фиг. 3