



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 29/006 (2022.08); C30B 29/32 (2022.08); C30B 29/34 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022127578, 24.10.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.10.2022

Дата регистрации:
24.01.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.10.2022

(45) Опубликовано: 24.01.2023 Бюл. № 3

Адрес для переписки:

660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский
рабочий, 95, СФУ, 3-я площадка, отдел
правовой охраны и защиты интеллектуальной
собственности, Пономаревой Л.В.

(72) Автор(ы):

Бермешев Тимофей Владимирович (RU),
Бундин Михаил Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Сибирский федеральный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Sam Chehab et al. Solid-state reaction
pathways of Sillenite-phase formation studied by
high-temperature X-ray diffractometry and
differential thermal analysis // Materials Research
Bulletin. - 2003. N38. - С. 875-897. RU 2724760
C1, 25.06.2020. RU 2753672 C1, 19.08.2021. RU
2669677 C1, 12.10.2018. CN 102011187 A,
13.04.2011.

(54) Способ получения германата-силиката висмута со структурой силленита

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и может быть использовано для получения поликристаллического тройного соединения со структурой силленита ($\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$), которое может применяться в качестве исходной шихты для монокристаллов. Предложен способ получения германата-силиката висмута со структурой силленита, включающий предварительное механическое смешивание исходных порошков оксидов висмута (Bi_2O_3), германия (GeO_2) и кремния (SiO_2), нагревание полученной смеси в платиновом тигле до заданной температуры, согласно изобретению

смешивают исходные порошки Bi_2O_3 - 85,7 мол. %, GeO_2 - 0,3-13,3 мол. % и SiO_2 - 1-14 мол. %, нагревают до температуры 1060-1160°C с выдержкой в данном температурном интервале 20-60 мин, после чего полученный расплав выливают на платиновую подложку. Технический результат – предложенный способ позволяет обеспечить получение соединений с кристаллической структурой силленита $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, лишенных посторонних примесных фаз, а также сократить время синтеза без введения дополнительных компонентов реакции. 8 ил., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01G 29/00 (2006.01)
C30B 29/32 (2006.01)
C30B 29/34 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01G 29/006 (2022.08); *C30B 29/32* (2022.08); *C30B 29/34* (2022.08)(21)(22) Application: **2022127578, 24.10.2022**(24) Effective date for property rights:
24.10.2022Registration date:
24.01.2023

Priority:

(22) Date of filing: **24.10.2022**(45) Date of publication: **24.01.2023** Bull. № 3

Mail address:

**660025, g. Krasnoyarsk, pr-t Krasnoyarskij
rabochij, 95, SFU, 3-ya ploshchadka, otdel pravovoj
okhrany i zashchity intellektualnoj sobstvennosti,
Ponomarevoj L.V.**

(72) Inventor(s):

**Bermeshev Timofej Vladimirovich (RU),
Bundin Mikhail Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sibirskij federalnyj universitet"
(RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF BISMUTH GERMANATE-SILICATE WITH SILLENITE STRUCTURE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of chemistry; it can be used for the production of a polycrystal triple compound with a sillenite structure ($\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$), which can be used as a source charge for monocrystals. A method for the production of bismuth germanate-silicate with a sillenite structure is proposed, including preliminary mechanical mixing of initial powders of oxides of bismuth (Bi_2O_3), germanium (GeO_2), and silicon (SiO_2), heating of the resulting mixture in a platinum crucible to a set temperature. According to the invention, initial powders

of Bi_2O_3 – 85.7 mol.%, GeO_2 – 0.3-13.3 mol.%, and SiO_2 – 1-14 mol.% are mixed, heated to a temperature of 1060-1160°C with exposure at this temperature range for 20-60 min, after which the resulting melt is poured onto platinum substrate.

EFFECT: proposed method allows for provision of the production of compounds with a crystal sillenite structure $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, deprived of side impurity phases, as well as reduction in synthesis time without introduction of additional reaction components.

1 cl, 8 dwg, 2 ex

Способ относится к области химии и может быть использован для получения поликристаллического тройного соединения со структурой силленита ($\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$), которое может применяться в качестве исходной шихты для монокристаллов.

Тройному соединению $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$ посвящено относительно мало работ. Большая часть из них носит исследовательский характер.

В работе [Z.M. Fu, W.X. Li, Guisuanan Xuebao (J. Chin. Ceram. Soc), 11 (2), 189-192, 1983] образцы получали из монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, спекая при 800-840°C в течение 100-200 часов.

Однако, данный способ получения носит исследовательский характер и не обеспечивает быстрого получения $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, т.к. использует в качестве исходных материалов уже заранее полученные монокристаллы (дорогие материалы, получение которых занимает значительное время). Время же спекания в 100-200 часов еще больше увеличивает время синтеза.

Наиболее близкой по совокупности существенных признаков к предполагаемому способу является исследовательская работа [S. Chehab, P. Conflant, M. Drache, J.-C. Boivin, G. McDonald. Solid-state reaction pathways of Sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry and differential thermal analysis // Materials Research Bulletin. 2003. 38. P. 875-897]. В ней исходные оксиды перемешивали в пасту в агатовой ступке с добавлением дистиллированной/деионизированной воды и органического диспергатора. Затем сушили при температуре около 100°C в течение нескольких часов. При нагревании полученной смеси до 850°C удается получить соединение $\gamma\text{-Bi}_{12}\text{SiO}_{15}\text{GeO}_{15}\text{O}_{20}$, скорость нагрева - 10°C/мин.

Данный способ получения также носит исследовательский характер. Он требует довольно большого времени на выполнение, состоит из нескольких технологических операций (перетирание, сушка, нагрев) и в нем используются дополнительные вещества (вода, органический диспергатор).

Основная задача изобретения состоит в том чтобы:

1. определить границы составов, до которых оксид кремния можно вводить в исходную шихту при получении твердого раствора $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$ без изменения кристаллической структуры последнего;

2. повысить эффективность процесса получения твердого раствора $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$ с частичным замещением германия на кремний, а также снизить временные затраты на его получение.

Для достижения поставленной задачи, заявляемый «Способ получения германата-силиката висмута со структурой силленита» содержит следующую совокупность существенных признаков, сходных с прототипом:

1. использование в качестве исходных реагентов чистых Bi_2O_3 , GeO_2 и SiO_2 ;
2. требование предварительного механического смешивания исходных реагентов.

По отношению к заявляемому способу указанный прототип имеет следующие отличительные признаки и недостатки:

1. более длительное время синтеза;

2. синтез состоит из большего количества технологических операций (смешивание, сушка, нагрев);

3. в прототипе в исходную смесь оксидов вводятся дополнительные вещества (вода, органический диспергатор).

Между отличительными признаками и решаемой задачей существует следующая

причинно-следственная связь:

1. значительное время синтеза в прототипе занимает перетирание исходных реагентов и их сушка (последнее - несколько часов). При использовании качественных реагентов и синтеза через плавление такого длительного времени не требуется;

2. использование расплавной технологии синтеза с некоторым перегревом позволяет существенно сократить время синтеза, т.к. оксид висмута - чрезвычайно химически активен в жидком состоянии и прекрасно взаимодействует со всеми известными веществами кроме чистой платины;

3. различные примеси, могут ухудшать свойства получаемых из исходной шихты монокристаллов со структурой силленита. Поэтому, при получении такой шихты, лучше всего работать только с исходными компонентами (Bi_2O_3 , GeO_2 , SiO_2), без привлечения различных дополнительных веществ.

В двойных системах Bi_2O_3 - SiO_2 и Bi_2O_3 - GeO_2 соединения со структурой силленита ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) имеют соотношение исходных реактивов 6:1 (85,7 мол. % Bi_2O_3 и 14,3 мол. % MO_2 , где $\text{M} = \text{SiO}_2$, GeO_2).

Выбор граничных параметров SiO_2 (1-14 мол. %) и GeO_2 (0,3-13,3 мол. %) при постоянном количестве Bi_2O_3 (85,7 мол. %) обусловлен этим составом и показывает возможность получения тройного соединения $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$ в широкой области составов (соотношения $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$).

Выбор граничных параметров температуры начала охлаждения расплава при литье (1060-1160°C) обусловлен температурами границ высокотемпературных областей расплавов в этой системе, каждая из которых имеет свои свойства и строение (фиг.1, 2). Известно, что на фазовых диаграммах систем Bi_2O_3 - GeO_2 [Zhereb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorganic Materials. 2003. Vol.39. Suppl. 2. P.S121-S145] и Bi_2O_3 - SiO_2 [Каргин В.П. Жереб В.П., Скориков В.М. Стабильное и метастабильное равновесия в системе Bi_2O_3 - SiO_2 // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36. №10. С.2611-2616] область расплава может быть разделена на 3 температурные зоны А, В и С (фиг.1, 2). Зона «С» обладает целым рядом неоспоримых преимуществ: низкая вязкость, высокая подвижность атомов, тонкие особенности строения расплава. Все эти факторы обеспечивают максимально быстрое взаимодействие реагентов между собой и предоставляют идеальные условия для литья.

Получая соединение $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, мы имеем дело с системой Bi_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 . Известно, что в ней, соединения со структурой силленита образуют непрерывный ряд твердых растворов [Z.M. Fu, W.X. Li, Guisuan Yan Xuebao (J. Chin. Ceram. Soc), 11 (2), 189-192, 1983], однако, о виде температурных зон расплава в тройной системе, нам неизвестно. Поэтому, диапазон температур начала охлаждения расплава подбирался экспериментально и ориентируясь на более высокие температуры зоны С германатной системы (по сравнению с силикатной системой).

В работах [ПАТЕНТ №2753672; ПАТЕНТ №2669677] также было показано, что чистые соединения $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ возможно получать ускорено при помощи метода литья. При повышении температуры нагрева расплава также падает растворимость платины [Воскресенская Е.Н. Взаимодействие платины с расплавленными висмутсодержащими оксидами // Автореферат диссертации... к.х.н. - М.: Академия наук СССР, Ордена Ленина Институт общей и неорганической физики им. Н.С., Курнакова. 1983. - 24 с]. Нагрев выше верхней границы диапазона температур возможен, но является

нецелесообразным в виду более высоких энергетических затрат. Нагрев ниже 1060°C может привести к более высокой скорости растворения платины (материала тигля) и, следовательно, к большему износу тигля и большему загрязнению платиной получаемого материала. Также при снижении температуры начала охлаждения, увеличивается

вязкость расплава, что ухудшает литейные свойства.

Выбор граничных параметров выдержки при заданном интервале температур (20-60 минут), должен обеспечивать полное взаимное растворение исходных компонентов друг в друге, а также обеспечивать переход расплава в однородное и жидкотекучее состояние. Более длительное время выдержки нецелесообразно экономически. Меньшее время выдержки может привести к неполному взаимодействию исходных реагентов между собой.

Выбор материала подложки (чистая платина) обусловлен тем, что Bi_2O_3 чрезвычайно химически активное соединение в жидком состоянии и очень быстро взаимодействует практически со всеми известными материалами, кроме чистой платины. Поэтому именно использование чистой платины, обеспечивает получение чистого соединения $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, без риска загрязнения его материалом подложки.

Сущность изобретения поясняется диаграммами, а также результатами рентгенофазового и микроструктурного анализа.

На Фиг. 1 изображена двойная диаграмма стабильного равновесия системы Bi_2O_3 - GeO_2 (2), содержащая сведения о расположении трех температурных зон А, В и С в области жидкого состояния (1).

Фиг. 2 - изображена двойная диаграмма стабильного равновесия системы Bi_2O_3 - SiO_2 (2), содержащая сведения о расположении трех температурных зон А, В и С в области жидкого состояния (1).

Фиг. 3 - Фото микроструктуры образца соединения $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, состава: 85,7 мол. % Bi_2O_3 , 7,15 мол. % GeO_2 и 7,15 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 4 - Фото микроструктуры образца соединения $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, состава: 85,7 мол. % Bi_2O_3 , 10,725 мол. % GeO_2 и 3,575 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 5 - Фото микроструктуры образца соединения $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, состава: 85,7 мол. % Bi_2O_3 , 3,575 мол. % GeO_2 и 10,725 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 6 - Дифрактограмма образца ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), состава: 85,7 мол. % Bi_2O_3 , 7,15 мол. % GeO_2 и 7,15 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 7 - Дифрактограмма образца ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), состава: 85,7 мол. % Bi_2O_3 , 10,725 мол. % GeO_2 и 3,575 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 8 - Дифрактограмма образца ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), состава: 85,7 мол. % Bi_2O_3 , 3,575 мол. % GeO_2 и 10,725 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Нами было установлено, что при использовании в качестве исходных реагентов Bi_2O_3 (85,7 мол. %), GeO_2 (0,3-13,3 мол. %) и SiO_2 (1-14 мол. %), нагревании исходных компонентов до температуры плавления (1060-1600°C), выдержке в этом диапазоне температур 20-60 минут с последующим литьем на платиновую подложку, обеспечивается надежное получение твердого раствора германата-силиката Bi_{12}

$(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$ со структурой силленита. Это объясняется тем, что оба соединения $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ имеют кристаллическую структуру силленита.

Полученные результаты подтверждаются анализом изображений микроструктуры образцов (фиг.3-6), на которых ясно видно однофазное строение полученного материала в виде выросших в направлении теплоотвода зерен. Существование именно однофазного материала с формулой $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$ без каких либо посторонних примесей и других фаз подтверждает также рентгенофазовый анализ, приведенный на фиг.6-8.

По результатам анализов, представленным на фиг.3-8, можно сделать вывод о том, что главным условием для кристаллизации однофазного соединения $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, является метод литья. Он создает в расплаве экстремально высокие градиенты температуры, обеспечивающие переход системы в состояние стабильного равновесия. Выливание расплава на платиновую подложку (метод литья) является термическим "ударом", инициирующим образование и рост зародышей стабильных фаз. При этом, также изменяется взаимодействие расплава с оксидными слоями на поверхности платины, часть из которых изоструктурны образующимся из расплава метастабильным фазам и способны обеспечить их зарождение и стабилизацию при охлаждении.

Заявляемый «Способ получения германата-силиката висмута со структурой силленита» может быть реализован с помощью следующих материальных объектов:

1. печь - нагревательное устройство с рабочей камерой, обеспечивающее нагревание до заданной температуры (1160°C);
2. платиновый тигель и платиновая подложка (тигель);
3. исходные реагенты: Bi_2O_3 , GeO_2 и SiO_2 .

Пример конкретного выполнения 1:

1. в качестве исходных компонентов берем порошки Bi_2O_3 , GeO_2 и SiO_2 в соотношении: 85,7:10,725:3,575 мол. %;
2. исходные реагенты помещаем в платиновый тигель и перемешиваем платиновым шпателем или металлической ложкой;
3. нагреваем полученную смесь до 1160°C ;
4. выдерживаем полученную смесь при данной температуре 20 минут;
5. выливаем расплав на платиновую подложку (тигель). Пример конкретного выполнения 2:

1. в качестве исходных компонентов берем порошки Bi_2O_3 , GeO_2 и SiO_2 в соотношении: 85,7:7,15:7,15 мол. %;
2. исходные реагенты помещаем в платиновый тигель и перемешиваем платиновым шпателем или металлической ложкой;
3. нагреваем полученную смесь до 1060°C ;
4. выдерживаем полученную смесь при данной температуре 60 минут;
5. выливаем расплав на платиновую подложку (тигель).

Как показали результаты экспериментальной проверки, при использовании заявляемого способа обеспечивается достижение следующих результатов:

1. получены соединения с кристаллической структурой силленита $\text{Bi}_{12}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_{20}$, лишенные посторонних примесных фаз;
2. заявляемый способ требует меньше времени на синтез, чем аналог и прототип, а также не требует дополнительных компонентов реакции.

(57) Формула изобретения

Способ получения германата-силиката висмута со структурой силленита,

включающий предварительное механическое смешивание исходных порошков оксидов висмута (Bi_2O_3), германия (GeO_2) и кремния (SiO_2), нагревание полученной смеси в платиновом тигле до заданной температуры, отличающийся тем, что смешивают исходные порошки Bi_2O_3 - 85,7 мол. %, GeO_2 - 0,3-13,3 мол. % и SiO_2 - 1-14 мол. %, нагревают до температуры 1060-1160°C с выдержкой в данном температурном интервале 20-60 мин, после чего полученный расплав выливают на платиновую подложку.

10

15

20

25

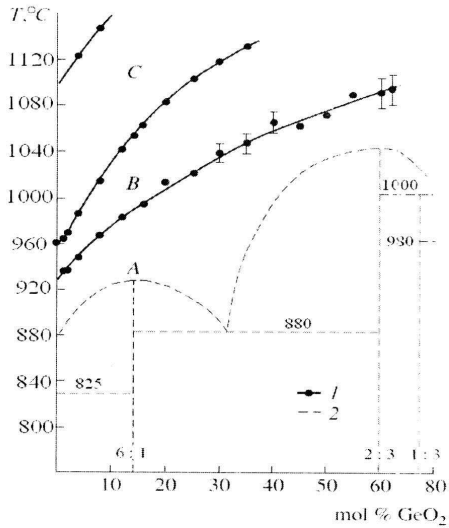
30

35

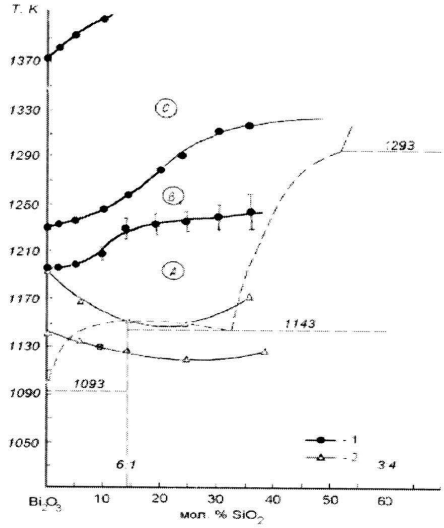
40

45

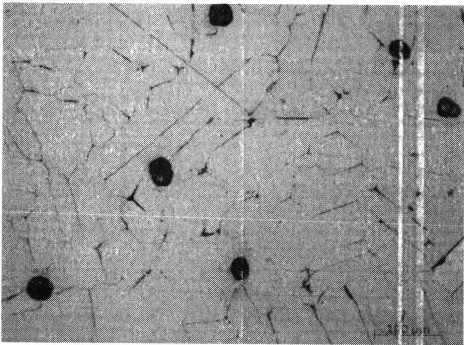
1



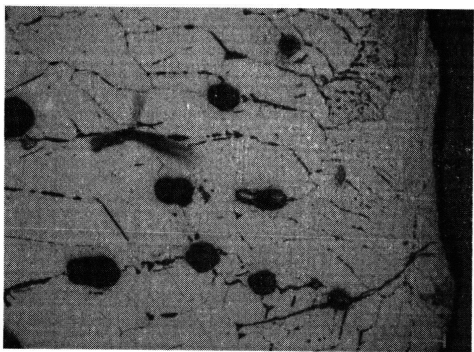
Фиг. 1



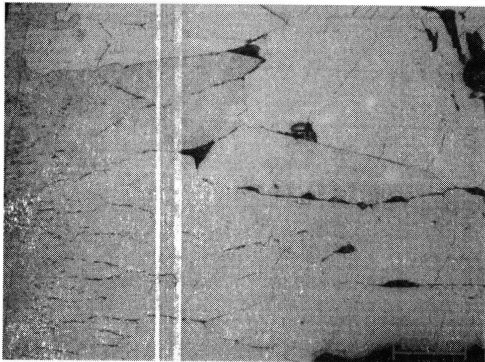
Фиг. 2



Фиг. 3

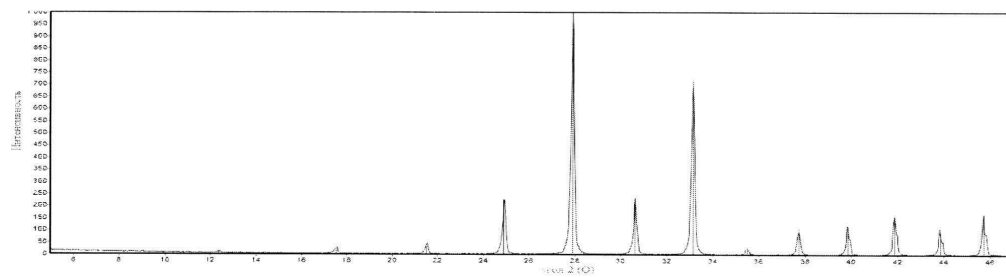


Фиг. 4

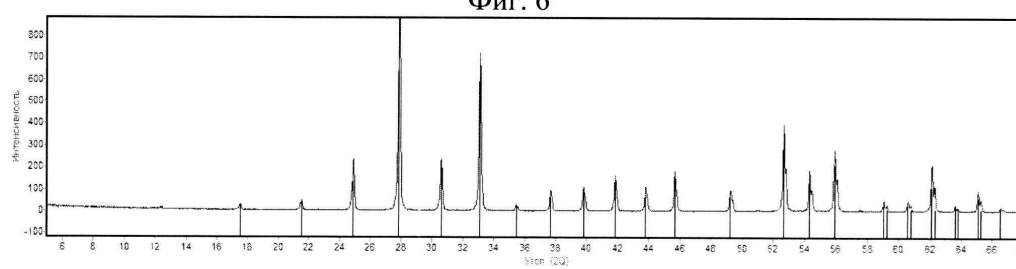


Фиг. 5

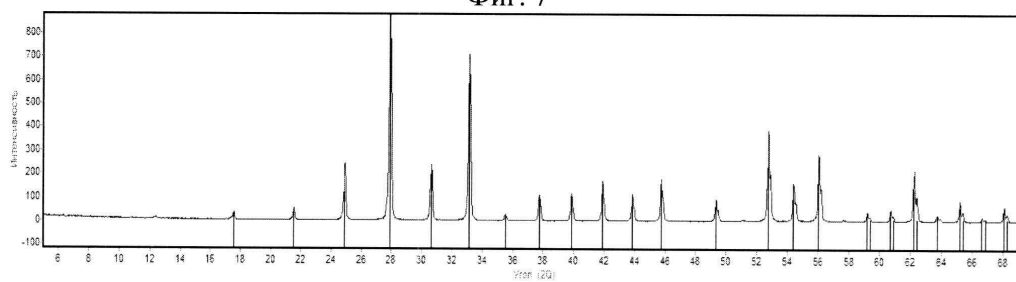
2



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8