



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C30B 29/32 (2006.01)

C30B 29/34 (2006.01)

C30B 29/68 (2006.01)

C04B 35/493 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

C01G 17/00 (2006.01)

C01G 29/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C30B 29/32 (2020.02); C30B 29/34 (2020.02); C30B 29/68 (2020.02); C04B 35/453 (2020.02); C04B 35/62645 (2020.02); C04B 2235/3298 (2020.02); C01G 17/00 (2020.02); C01G 29/00 (2020.02); C01P 2002/50 (2020.02); C01P 2002/72 (2020.02); C01P 2004/02 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2020105807, 06.02.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.02.2020

Дата регистрации:
25.06.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.02.2020

(45) Опубликовано: 25.06.2020 Бюл. № 18

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),
Жереб Владимир Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: BENEVENTI P. et al., Raman study
of Bi₂O₃-GeO₂-SiO₂ glasses, "Journal of Non-
Crystalline Solid", 1995, Vol.192-193, pp 258-262.
RU 2636090 C1, 20.11.2017. CN 0102011187 B,
21.11.2012.

(54) Способ получения германата-силиката висмута

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и может быть использовано для получения метастабильного соединения с кристаллической структурой Bi₂GeO₅ с добавлением оксида кремния (SiO₂) без изменения кристаллической структуры материала. Способ получения германата-силиката висмута включает предварительное механическое смешивание исходных порошков: оксида висмута Bi₂O₃ - 50

мол. %, оксида германия GeO₂ - 10-49 мол. % и оксида кремния SiO₂ - 10-40 мол. %, нагревание полученной смеси в платиновом тигле до 1100-1200°C с выдержкой в данном температурном интервале 15-60 минут, после чего полученный расплав в тигле извлекают из печи и охлаждают на воздухе. Получены слоистые материалы с кристаллической структурой Ауревиллиуса, лишенные посторонних примесных фаз. 10 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C30B 29/32 (2006.01)*C30B 29/34* (2006.01)*C30B 29/68* (2006.01)*C04B 35/493* (2006.01)*C04B 35/626* (2006.01)*C01G 17/00* (2006.01)*C01G 29/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C30B 29/32 (2020.02); *C30B 29/34* (2020.02); *C30B 29/68* (2020.02); *C04B 35/453* (2020.02); *C04B 35/62645* (2020.02); *C04B 2235/3298* (2020.02); *C01G 17/00* (2020.02); *C01G 29/00* (2020.02); *C01P 2002/50* (2020.02); *C01P 2002/72* (2020.02); *C01P 2004/02* (2020.02)

(21)(22) Application: **2020105807, 06.02.2020**

(24) Effective date for property rights:
06.02.2020

Registration date:
25.06.2020

Priority:

(22) Date of filing: **06.02.2020**(45) Date of publication: **25.06.2020** Bull. № 18

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),
Zhereb Vladimir Pavlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) BISMUTH GERMANATE-SILICATE PRODUCTION METHOD

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemistry and can be used to produce a metastable compound with Bi_2GeO_5 crystal structure with the addition of silicon oxide (SiO_2) without changing the crystal structure of the material. Method of producing germanate-silicate of bismuth involves preliminary mechanical mixing of initial powders: bismuth oxide Bi_2O_3 – 50 mol%, germanium oxide GeO_2 – 10–49 mol% and silicon

oxide SiO_2 – 10–40 mol%, heating the obtained mixture in a platinum crucible to 1,100–1,200 °C is cured in this temperature range for 15–60 minutes, after which the obtained melt in the crucible is removed from the furnace and cooled in air.

EFFECT: laminar materials with a crystal structure of Auervillius are obtained, free from extraneous impurity phases.

1 cl, 10 dwg

Способ относится к области химии и может быть использован для получения метастабильного соединения с кристаллической структурой Bi_2GeO_5 типа Ауревиллиуса с добавлением оксида кремния (SiO_2), без изменения кристаллической структуры материала.

В патенте №2636090 для получения соединения Bi_2GeO_5 осуществляют предварительное механическое смешивание исходных порошков оксида висмута Bi_2O_3 и оксида германия GeO_2 , нагревание полученной смеси в платиновом тигле 1050-1160°C, затем изотермическую выдержку в расплавленном состоянии в тигле не менее 15 мин с последующим охлаждением также в тигле.

Однако данный способ не рассчитан на получение соединения, где часть оксида германия будет заменена оксидом кремния. То есть он рассчитан в первую очередь только на синтез чистой фазы Bi_2GeO_5 .

В патенте №2654968 для получения соединения Bi_2SiO_5 осуществляют предварительное механическое смешивание исходных порошков оксида висмута Bi_2O_3 и оксида кремния SiO_2 непосредственно в тигле не более 1 мин, затем нагревание полученной смеси в платиновом тигле до 1020-1200°C, далее следует изотермическая выдержка в расплавленном состоянии в тигле не менее 15 мин с последующим охлаждением в печи вместе с тиглем со скоростью охлаждения не выше 15°C/мин.

Однако данный способ также рассчитан только на получение чистого соединения с формулой Bi_2SiO_5 .

Общий вывод по аналогам: указанные аналоги рассчитаны только на синтез чистых соединений (Bi_2GeO_5 и Bi_2SiO_5) и не предполагают в ведение в расплав или в исходную смесь других оксидов, или же частично замещающих исходные реагенты компонентов.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков к предполагаемому способу является работа (Бермешев Т.В., Тас-оол Р.Н. Метастабильное равновесие в системе Bi_2GeO_5 - Bi_2SiO_5 // Материалы науч. конф., 15-25 апреля 2016 г. [Электронный ресурс] / отв. ред. А.Н. Тамаровская. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2016. С. 11-12). В ней исходные компоненты: Bi_2O_3 и SiO_2 квалификации ОСЧ, а также GeO_2 полупроводниковой чистоты тщательно смешивали, нагревали до 1100°C (время выдержки не указано), после чего медленно охлаждали (6-10 град/мин) до комнатной температуры, что приводило к формированию метастабильного твердого раствора. При этом исходное соотношение компонентов было: 50 мол. % Bi_2O_3 , 25 мол. % SiO_2 и 25 мол. % GeO_2 .

Однако, при использовании данного способа не достигается:

1. быстрое получение метастабильного твердого раствора в связи с тем, что охлаждением расплава происходит медленно (с печью), а также требуется тщательное смешивание исходных реагентов между собой;

2. в прототипе указан лишь один состав, при котором работает данный способ синтеза и не раскрыта возможность замещения германия кремнием в большую сторону (мол. %), или же, наоборот - в меньшую.

Основная задача изобретения состоит в том чтобы:

1. определить границы составов, до которых оксид кремния можно вводить в исходную шихту при получении твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_5$ без изменения кристаллической структуры (КСА) последнего;

2. повысить эффективность процесса получения твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_5$ с частичным замещением германия на кремний, а также снизить временные затраты на его получение.

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

1. использование в качестве исходных реагентов чистых Bi_2O_3 , GeO_2 и SiO_2 ;
2. температура, указанная в прототипе, входит в диапазон температур заявки;
3. требование предварительного механического смешивания исходных реагентов.

Достигается это тем, что в способе получения германата-силиката висмута, включающем предварительное механическое смешивание исходных порошков оксида висмута Bi_2O_3 , оксида германия GeO_2 и оксида кремния SiO_2 , нагревание полученной смеси в платиновом тигле до заданной температуры, при этом, осуществляют предварительное механическое смешивание исходных порошков: оксида висмута Bi_2O_3 - 50 мол. %, оксида германия GeO_2 - 10-49 мол. % и оксида кремния SiO_2 - 10-40 мол. %, нагревание полученной смеси в платиновом тигле до 1100-1200°C с выдержкой в данном температурном интервале 15-60 минут, после чего полученный расплав в тигле извлекают из печи и охлаждают на воздухе.

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

1. невозможно быстрое получение искомой фазы, т.к. указанный способ подразумевает медленное охлаждение с печью;
2. в прототипе не указано конкретное время выдержки;
3. прототип подразумевает лишь один конкретный пример возможного замещения оксида германия на оксид кремния (25 мол. %/25 мол. %) и при этом не рассматривает весь возможный диапазон составов, до которого это замещение можно производить.

Между отличительными признаками и решаемой задачей существует следующая причинно-следственная связь:

1. охлаждение с печью - довольно длительный процесс и не способствует быстрому получению необходимого соединения. Наиболее оптимальным, является охлаждение на воздухе, которое является более быстрым, чем охлаждение с печью и не требует закалочного бака с жидкостью, как при закалке в воду;

2. время выдержки - это очень важный фактор для формирования нужной структуры расплава перед последующим охлаждением и, соответственно, один из основных факторов, влияющих на фазовый состав конечного продукта;

3. указание всего возможного диапазона составов (минимальный и максимальный мольный процент), до которого можно замещать оксид германия оксидом кремния при получении германата-силиката $\text{Bi}_2(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_5$ - имеет огромную значимость для экономии дорогостоящего оксида германия, и, соответственно, для существенного удешевления себестоимости конечного продукта.

Выбор граничных параметров введения оксида кремния (SiO_2) 1-40 мол. %. Учитывая, что в соединении Bi_2GeO_5 оксида висмута и оксида германия поровну в мольных процентах (50/50 мол. %), замена даже одного мольного процента оксида германия на оксид кремния уже несет в себе существенную экономическую выгоду, особенно, если процесс синтеза сопровождается получением больших объемов материала. Замена же GeO_2 на SiO_2 более, чем на 40 мол. % неактуальна, так как при таком высоком

содержании оксида кремния в фазе, проще полностью перейти к использованию чистого соединения Bi_2SiO_5 .

Выбор граничных параметров температуры начала охлаждения расплава (1100-1200°C) обусловлен температурами границ высокотемпературных областей расплавов в этой системе, каждая из которых имеет свои свойства и строение.

Известно, что на фазовой диаграмме системы Bi_2O_3 - GeO_2 область расплава может быть разделена на 3 температурные зоны А, В и С (фиг. 1) [Zhareb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorganic Materials. 2003. Vol.39. Suppl. 2. P. S121-S145]. В работе [ПАТЕНТ №2636090] было показано, что соединение Bi_2GeO_5 может быть получено при кристаллизации метастабильного расплава, охлаждаемого от температур, лежащих в любой из трех зон, выделенных на фазовой диаграмме этой системы, однако, чем ниже температурная зона, тем больше времени требуется на полное взаимное растворение компонентов и гомогенизацию расплава. В работе [В.П. Жереб, Т.В. Бермешев, Ю.Ф. Каргин, Е.В. Мазурова, В.М. Денисов. Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава Bi_2O_3 - GeO_2 при различных условиях охлаждения // Неорганические материалы, 2019, том 55, №6, с. 1-11.] экспериментально установлено, что именно нагревание расплава до температур, лежащих в зонах «С» и «В» способствуют быстрому получению соединения Bi_2GeO_5 , в то время как охлаждение расплава от температур, лежащих в зоне «А», затрудняет быстрое получение данного соединения.

Также известно, что на фазовой диаграмме системы Bi_2O_3 - SiO_2 область расплава около 50 мол. % SiO_2 может быть разделена только на 2 температурные зоны В и С [Каргин В.П. Жереб В.П., Скориков В.М. Стабильное и метастабильное равновесия в системе Bi_2C_3 - SiO_2 // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36. №10. С. 2611-2616]. При этом в патенте №2654968 было экспериментально установлено, что соединение Bi_2SiO_5 , в связи с высокой склонностью расплава состава соединения к стеклообразованию, надежно может быть получено только с довольно медленными скоростями охлаждения.

Однако, в нашем случае, заменяя часть оксида германия на оксид кремния в сплаве, мы переходим к тройной системе Bi_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 , условия метастабильного фазообразования в которой исследованы недостаточно.

Сплавление исходных реагентов предлагается вести в указанных выше пределах, учитывающих экспериментально установленные для каждой из двойных систем оптимальные температуры взаимодействия. Наилучшими, являются температуры зоны «С», при которых взаимодействие между исходными компонентами в расплаве идет наиболее интенсивно. Нижняя граница температурного интервала выбрана чуть выше, зоны «А» для германатной системы и чуть выше зоны «В» для силикатной системы (1100°C). При нагревании ниже этой температуры скорость синтеза идет несколько медленнее, поэтому нагревать ниже этой температуры - не рекомендуется. Нагревание же свыше 1200°C, возможно, но нецелесообразно, т.к. это влечет дополнительные энергетические и экономические затраты, а также способствует более интенсивному износу тигля.

Выбор граничных значений интервала времени выдержки при заданной температуре (15-60 минут), обеспечивает полное взаимное растворение исходных компонентов и гомогенизацию расплава.

Выбор граничных параметров охлаждения - охлаждение на воздухе с тиглем,

объясняется тем, что слишком высокие скорости охлаждения при высоком содержании оксида кремния в навеске, могут привести к частичному стеклованию получаемого материала, что нам не требуется, а также влечет за собой затраты на дополнительное оборудование (закалочные баки) и охлаждающие жидкости. Медленное же охлаждение с печью просто является нецелесообразным, так как существенно удлиняет процесс синтеза.

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 , содержащая сведения о расположении трех температурных зон А, В и С в области жидкого состояния.

На Фиг. 2 представлен вид температурной зоны 1 в области расплава на фазовой диаграмме стабильного равновесия 2 системы Bi_2O_3 - SiO_2 . На Область жидкого состояния фазовой диаграммы стабильного равновесия системы Bi_2O_3 - SiO_2 может быть разделена также на три температурные зоны А, В и С.

Фиг. 3 - Фото микроструктуры образца соединения Bi_2GeO_5 , состава: 50 мол. % Bi_2O_3 , 40 мол. % GeO_2 и 10 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 4 - Фото микроструктуры образца соединения Bi_2GeO_5 , состава: 50 мол. % Bi_2O_3 , 30 мол. % GeO_2 и 20 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 5 - Фото микроструктуры образца соединения Bi_2GeO_5 , состава: 50 мол. % Bi_2O_3 , 20 мол. % GeO_2 и 30 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 6 - Фото микроструктуры образца соединения Bi_2GeO_5 , состава: 50 мол. % Bi_2O_3 , 10 мол. % GeO_2 и 40 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 7 - Дифрактограмма рентгенофазового анализа ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) порошка образца состава: 50 мол. % Bi_2O_3 , 40 мол. % GeO_2 и 10 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 8 - Дифрактограмма рентгенофазового анализа ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) порошка образца состава: 50 мол. % Bi_2O_3 , 30 мол. % GeO_2 и 20 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 9 - Дифрактограмма рентгенофазового анализа ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) порошка образца состава: 50 мол. % Bi_2O_3 , 20 мол. % GeO_2 и 30 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

Фиг. 10 - Дифрактограмма рентгенофазового анализа ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) порошка образца состава: 50 мол. % Bi_2O_3 , 10 мол. % GeO_2 и 40 мол. % SiO_2 , полученного заявляемым способом.

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

Нами было установлено, что при замене оксида германия (GeO_2) на оксид кремния (SiO_2) в диапазоне 1-40 мол. %, нагревании исходных компонентов до температуры плавления (1100-1200°C), выдержке в этом диапазоне температур 15-60 минут с последующим охлаждением на воздухе, обеспечивается надежное получение твердого раствора германата-силиката. Это объясняется тем, что оба соединения Bi_2GeO_5 и Bi_2SiO_5 имеют одинаковую слоистую кристаллическую структуру типа Ауривиллиуса, поэтому замена оксида германия на оксид кремния не влияет на структуру

синтезируемого материала. Единственным отличием является небольшое уширение пиков между углами 35 и 36 градусов на дифрактограмме (фиг. 10), что объясняется высоким содержанием кремния в структуре твердого раствора и приближением его состава к соединению Bi_2SiO_5 , имеющим тройной пик в данной области. Похожие

отличия наблюдаются и в микроструктуре. Если оксида германия в сплаве больше, чем оксида кремния, то структура более соответствует соединению Bi_2GeO_5 , если же наоборот - оксида кремния больше, чем оксида германия, то структура приобретает общий вид, похожий на Bi_2SiO_5 , однако при этом особенной субструктуры внутри пластин, присущей только соединению Bi_2SiO_5 наблюдаться не будет.

Полученные данные 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 однофазной области с формулой Bi_2GeO_5 без каких либо посторонних примесей и других фаз

подтверждает также рентгенофазовый анализ, приведенный на фиг. 7-10.

По результатам анализов, представленным на фиг. 3-10, можно сделать вывод о том, что условиями формирования однофазного твердого раствора, являются изоструктурность соединений Bi_2GeO_5 и Bi_2SiO_5 и термическая обработка расплава, обеспечивающая перевод расплава в метастабильное состояние.

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

1. печь - нагревательное устройство с рабочей камерой, обеспечивающее нагревание материала до заданной температуры (1100°C и выше);

2. платиновый тигель;

3. исходные реагенты: Bi_2O_3 , GeO_2 и SiO_2 .

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

1. получены слоистые материалы с кристаллической структурой Ауревиллиуса, лишенные посторонних примесных фаз, т.е. частичная замена дорогостоящего оксида германия на дешевый оксид кремния.

2. заявляемый способ требует меньше времени на синтез, чем прототип и сравним по скорости с аналогом [ПАТЕНТ №2636090], приведенными выше. Однако в отличие от аналога, является более экономичным, в связи с частичном замещением оксида германия на дешевый оксид кремния. Также в аналоге есть возможность использовать закалку, что не рекомендуется делать для нашего способа при высоком проценте введения оксида кремния в сплав (SiO_2 - отличный стеклообразователь и может привести к частичному или полному стеклованию расплава при высоких скоростях охлаждения). Однако для нашего способа (охлаждение на воздухе) не требуется закалочных баков и жидкостей;

(57) Формула изобретения

Способ получения германата-силиката висмута, включающий предварительное механическое смешивание исходных порошков оксида висмута Bi_2O_3 , оксида германия GeO_2 и оксида кремния SiO_2 , нагревание полученной смеси в платиновом тигле до заданной температуры, отличающийся тем, что осуществляют предварительное механическое смешивание исходных порошков: оксида висмута Bi_2O_3 - 50 мол. %, оксида германия GeO_2 - 10-49 мол. % и оксида кремния SiO_2 - 1-40 мол. %, нагревание

полученной смеси в платиновом тигле до 1100-1200°C с выдержкой в данном температурном интервале 15-60 минут, после чего полученный расплав в тигле извлекают из печи и охлаждают на воздухе.

5

10

15

20

25

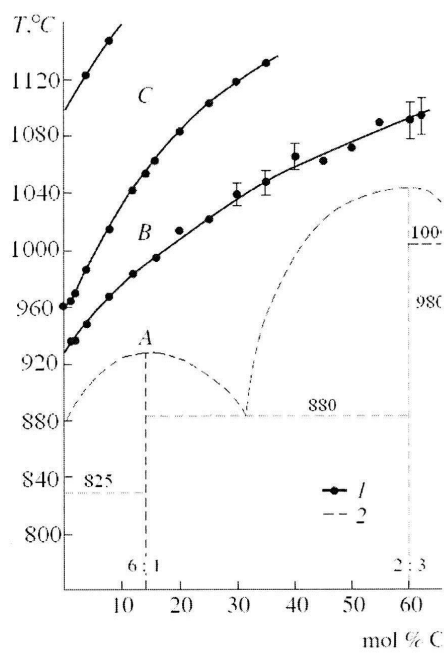
30

35

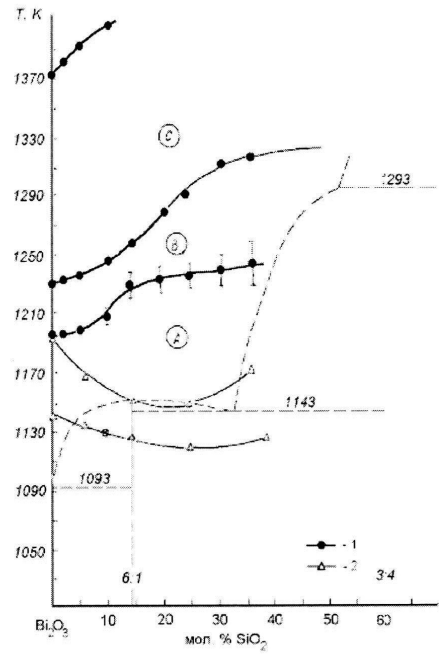
40

45

1

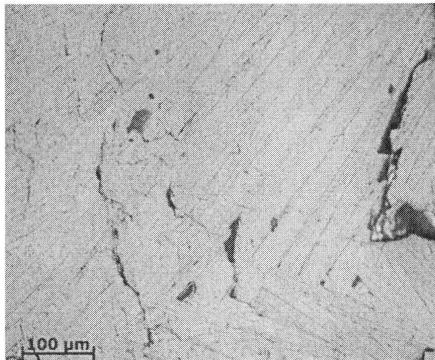


Фиг. 1

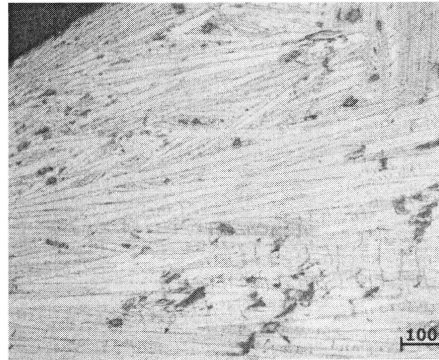


Фиг. 2

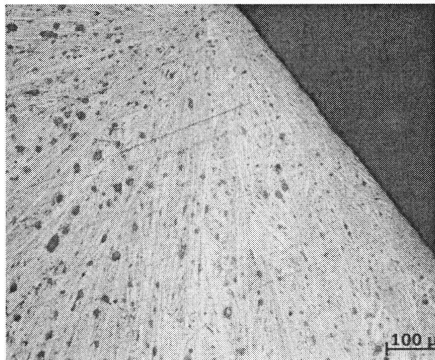
2



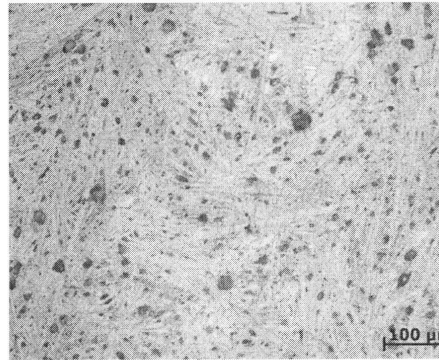
Фиг. 3



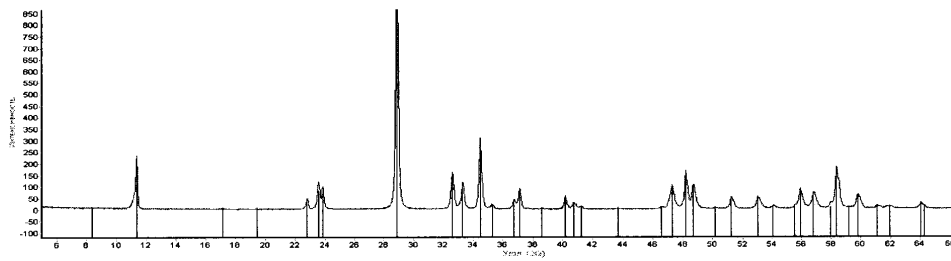
Фиг. 4



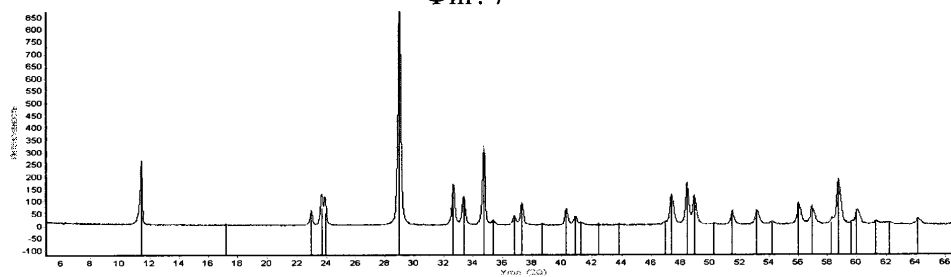
Фиг. 5



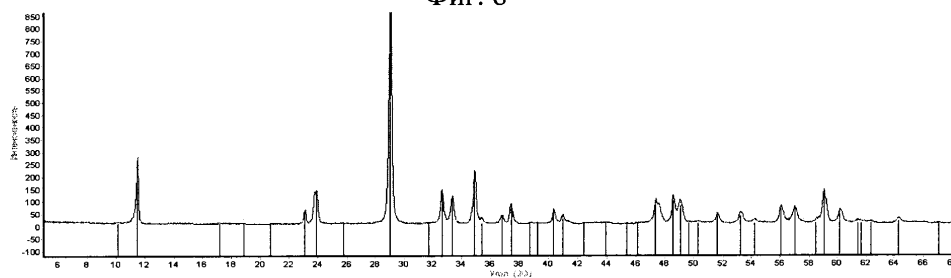
Фиг. 6



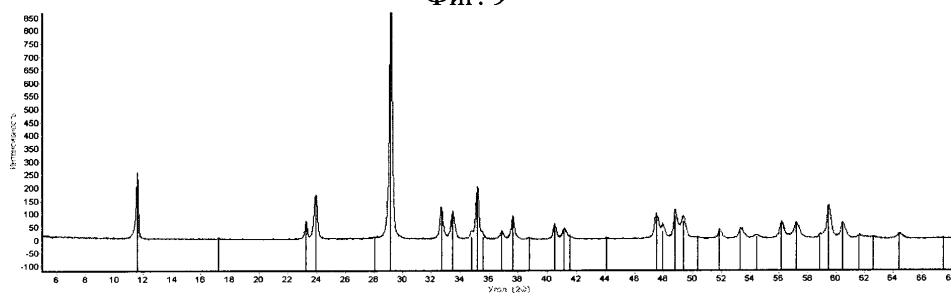
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10