

Изобретение относится к области химии в частности, к получению соединения германоэвпитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), используемого в качестве исходного материала для выращивания сцинтилляционных кристаллов.

Наиболее близким и выбранным в качестве прототипа является способ получения германата висмута, заключающийся в том, что германат висмута для выращивания кристаллов приготавливают путем тщательного перетирания стехиометрических количеств исходных оксидов со спиртом в агатовой ступке, а затем прессуют в цилиндры и обжигают в течение 2 ч при температуре 950°C , которая выше температуры плавления оксида висмута 820°C . Перед выращиванием кристалла оксиды сплавляют и расплав выдерживают в течение 2 ч при температуре $1060\text{--}1070^\circ\text{C}$, которая выше температуры плавления германата висмута 1040°C [1].

В этих условиях достигается гомогенизация фазового состава в массе расплава и завершаются процессы синтеза, так как в расплаве ускоряются диффузионно-кинетические процессы массообмена.

Расплавленный оксид висмута - чрезвычайно химически активное соединение, которое взаимодействует практически со всеми материалами, в том числе и с драгметаллами платиновой группы.

При 850°C платина растворяется в расплаве оксида висмута в количестве 0,01 мас. % с образованием соединения Bi_2PtO_4 , в случае родия - $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_6$.

Поэтому соединения висмута, полученные сплавлением в платиновых тиглях, содержат примесь соединений платины, которые придают кристаллам коричневую окраску и снижают сцинтилляционные характеристики изделий из них, что является существенным недостатком известных твердофазных способов синтеза германата висмута. Перед выращиванием кристаллов сплавленные исходные оксиды очищают зонной плавкой или используют кристаллизуемый расплав в тигле на 43-75 %, что улучшает качество кристаллов, но вместе с тем увеличивает удельный расход кристаллизированного материала.

Известные способы получения ортогерманата висмута для выращивания кристаллов сопряжены с непроизводительными потерями платины и кристаллизуемого соединения по причине его загрязнения примесями, поступающими из тиглей, что повышает стоимость кристаллов и снижает их качество. Осуществление синтеза германата висмута по реакциям соединения исходных оксидов способствует генерированию в самой системе вредных факторов, что исключает их технологичность.

Таким образом, высокая реакционная способность расплава оксида висмута по отношению к химически стойким драгметаллам, не говоря уже о других традиционных материалах тиглей, создает большие технологические трудности при наработке исходного соединения, пригодного для наращивания качественных кристаллов германата висмута в случае использования исходных соединений в виде оксидов.

В известных способах получения германата висмута по реакциям соединения исходные оксиды начинают интенсивно взаимодействовать только после достижения температуры плавления оксида висмута, т.е. образования жидкой фазы, где быстро осуществляют диффузионно-кинетические процессы синтеза. Последующий нагрев синтезированного продукта выше его температуры плавления способствует гомогенизации стехиометрического состава в жидкой фазе и завершению процесса синтеза.

В основу изобретения поставлена задача разработать способ получения германата висмута, который позволил бы исключить процессы перетирания и прессовки, снизить энергозатраты и исключить загрязнение получаемого германата висмута примесью платины.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе получения германата висмута, включающем смешивание соединений германия и висмута и термообработку полученной смеси в тигле, согласно изобретению, в качестве соединения германия используют германат щелочного металла, в качестве соединения висмута - нитрат, хлорид или сульфат висмута, а термообработку ведут при $300\text{--}900^\circ\text{C}$ в течение 0,5-1,5 ч.

Снижение температуры синтеза и обеспечение направленности процесса в сторону образования фазы германата висмута по обменной реакции достигают использованием исходных соединений германата, содержащих структурные компоненты химической формулы, общие с германатом висмута. С этой целью предпочтительнее отдают также исходным соединениям, которые в результате обменной реакции, кроме основного соединения, образуют побочные соединения с температурой плавления, которая ниже температуры плавления германата висмута.

Введение в систему сверхстехиометрического количества побочного продукта, получаемого по обменной реакции, например, нитрата, хлорида, сульфата щелочного металла или аналогичных смесей соединений эвтектического состава создает стартовые условия синтеза - ионный расплав, где диффузионно-кинетические условия массо-переноса осуществляются с большой скоростью в отличие от твердофазного синтеза.

Такой прием позволяет осуществлять процесс синтеза при более низкой температуре в среде ионного расплава, где обменные реакции синтеза протекают с большой скоростью. Достижение снижения температуры обуславливается температурой плавления побочного продукта или эвтектических составов.

В отличие от прототипа для синтеза по обменным реакциям используют германат щелочного металла и соли трехвалентного висмута, химическая активность которых при температуре синтеза ниже, чем у расплава оксида висмута, что исключает их взаимодействие с материалом тигля и загрязнение синтезируемого германата висмута примесями материала тигля, что позволяет использовать как платиновые, так и алундовые или кварцевые тигли, учитывая, что кремний является активатором кристаллов германата висмута.

Образование германата висмута происходит по обменной реакции путем замещения щелочного металла германата висмутом, содержащегося в используемом соединении, например, нитрата, хлорида, сульфата. Поэтому предлагаемый способ, по сравнению с известными, является более технологичным, так как исключает использование химически активного соединения - оксида висмута и загрязнение конечного продукта примесью платины, снижение температуры синтеза и соответственно энергозатрат.

Синтез осуществляют в среде солевого расплава побочного продукта синтеза - нитрата, хлорида, сульфата и т.п. щелочного металла. При температуре, которая ниже точки плавления побочного продукта, и времени менее 1 ч процесс образования германата в твердой фазе протекает очень медленно, так как диффузионные процессы массообмена протекают с малой скоростью, а конвективное перемешивание отсутствует. Скорость протекания этих процессов резко увеличивается с образованием жидкой фазы - расплава побочного продукта синтеза, где перемешивание осуществляется на молекулярном уровне. Повышение температуры выше точки плавления побочного продукта синте-за и времени выдержки взаимодействующих компонентов в солевом расплаве побочного продукта свыше 1,5 ч сопряжено с непроизводительными энергозатратами, так как с

образованием жидкой фазы - солевого расплава побочного продукта синтеза скорость протекания процессов синтеза резко увеличивается.

Заявляемый способ включает следующие операции:

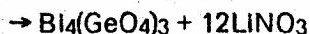
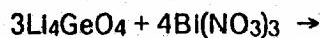
1. Сплавление навесок соли висмута и германата щелочного металла в расплаве побочного продукта синтеза.

2. Отмывка германата висмута путем кипячения в дистиллированной воде от побочного продукта синтеза.

3. Промывка и сушка конечного продукта синтеза - германата висмута.

Пример конкретного осуществления способа.

Германат висмута получают по обменной реакции:



Для получения 0,01 граммоль (12,458 г) германата висмута берут германат лития 4,93 г и 15,8 г нитрата висмута. Для образования стартового расплава побочного продукта и ускорения диффузионно-кинетических процессов обменной реакции к исходным навескам добавляют 40 г нитрата лития. Навески помещают в кварцевый тигель и нагревают до получения устойчивого расплава нитрата лития 300°C и выдерживают в течение 1,5 ч. При этом происходит обменная реакция с образованием германата висмута и побочного продукта нитрата лития. Образующийся германат висмута плавится при более высокой температуре, чем нитрат лития, и поэтому в расплаве нитрата лития он образует твердую фазу - выпадает в осадок.

Сплавленную массу после остывания растворяют в дистиллированной воде и отмывают нитрат лития от осадка при кипячении 5-10 мин. В результате синтеза получают порошкообразный продукт белого цвета со структурой германата висмута в количестве 12,17 г, теоретический выход 12,488 г.

Синтезированный германат висмута использовался для выращивания кристаллов.

Из сопоставления способов получения по прототипу и заявляемому следует, что для быстрого и полного завершения кинетических процессов получения германата висмута необходимо создать условия для перемешивания исходных компонентов синтеза на молекулярном уровне, которые легко достигаются только в расплаве.

При технологическом осуществлении синтеза в прототипе эти условия реализуются при нагреве исходных компонентов выше температуры плавления конечного продукта 1060-1070°C.

В предлагаемом способе синтез осуществляют по обменной реакции, диффузионно-кинетические процессы массообмена которой осуществляются путем преднамеренного создания жидкой фазы расплава конечного продукта синтеза.

В зависимости от используемых исходных компонентов температура синтеза изменяется в широком интервале от 300°C для расплава побочного продукта нитрата лития до 900°C для сульфата натрия.

Выдержка исходных компонентов ниже температуры плавления побочного продукта, когда кинетические процессы массообмена в твердой фазе протекают на диффузионном уровне с малой скоростью, процессы синтеза практически не осуществляются.

С образованием расплава жидкой фазы побочного продукта реализуются условия перемешивания исходных компонентов в жидкой фазе на молекулярном уровне и устраняются кинетические препятствия условиям протекания обменных ионных реакций синтеза, которые осуществляются с большой скоростью. Выдержка в расплаве свыше 1,5 ч сопряжена с непроизводительными энергозатратами, как отмечалось выше, так как процессы синтеза завершаются, о чем свидетельствует выход готового продукта.

Таким образом, побочный продукт синтеза имеет технологическую нагрузку по обеспечению процесса синтеза как по созданию стартовых условий, так и по гомогенизации фазового состава, что способствует достижению конечной цели синтеза. В прототипе и в аналогичных решениях эти важные моменты не могут быть реализованы при технологическом осуществлении синтеза по реакции соединения двух оксидов и поэтому исходные компоненты просто нагревают выше температуры плавления ортогерманата висмута.

По сравнению с прототипом предлагаемое техническое решение

- является более простым за счет исключения процессов перетирания и прессовки;

- исключает загрязнение получаемого германата висмута примесью платины;

- обеспечивает снижение энергозатрат, так как синтез ведут при более низком температурном интервале 300...900 вместо 1060...1070°C.