

Рентгеновские исследования титанатов висмута, допированных атомами 3d-металлов

Шомысов Н.Н.¹

Коми научный центр РАН, Сыктывкар, 167982, Россия

e-mail: nik225@yandex.ru

Королёва М.С.², Мингалёва А.Е.¹, Некипелов С.В.^{1,3}, Петрова О.В.¹, Пийр И.В.²,

Шустова Е.Н.³, Сивков В.Н.¹

²Институт химии КНЦ РАН, 167982, Россия

*³Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
Сыктывкар, 167000, Россия*

Допированные титанаты висмута в зависимости от природы допанта и типа кристаллической структуры, характеризуются широкой вариативностью электрофизических свойств и возможностей практического использования в качестве диэлектриков, смешанных и ионных проводников для твердооксидных топливных элементов, кислородопроницаемых мембран и газовых сенсоров, катализаторов для окислительных процессов.

Титанат висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой типа пироклора, является термодинамически нестабильным соединением и разлагается при температурах выше 612°C ^[1].

Нами выполнено исследование марганце- и медьсодержащих титанатов висмута - пироклоров, синтезированных по керамической методике и стабильных при высокой температуре. Данные образцы были исследованы методами рентгеновская дифракции, NEXAS- и XPS-спектроскопии^[2].

Для полученных образцов был выполнен рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 и определены параметры решетки пироклора. Для отдельных образцов выполнен полнопрофильный анализ дифрактограмм, полученных при комнатной температуре с использованием пакета Fullprof 2001 с целью уточнения варьируемых параметров при фиксированных параметрах заселенности для нескольких моделей распределения допированного металла по двум катионным позициям.

Было показано, что марганец и медь в твердом растворе титаната висмута присутствует в основном в степени окисления +2, а титан - в +4.

При сравнении NEXAFS 2p-спектров исследуемых пироклоров и оксидов металлов было обнаружено, что Mn и Cu2p-спектры в титанатах висмута с различным содержанием марганца и меди имеют одинаковую тонкую структуру, которая идентична тонкой структуре Mn и Cu2p – спектрам MnO и CuO соответственно. Это дает основание предполагать, что марганец и медь в твердом растворе титаната висмута присутствует в основном в степени окисления +2.

Аналогичное рассмотрение спектров поглощения титана в этих соединениях указывает на их сходство как между собой так и со структурой спектров TiO_2 , в которых атом титана находится в октаэдрическом кластере из атомов кислорода $[\text{TiO}_6]^{8-}$, что позволяет сделать предположение, что атомы титана представлены в данных соединениях в виде Ti^{4+} . Нами были также сняты XPS-спектры исследуемых пироклоров, из которых следует, все атомы титана находятся в одинаковых зарядовых позициях.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ и Республики Коми (№ 15-03-09173 а, 16-42-110610 p-a, 16-43-110350 p-a)

Литература

1. A.L. Hector, S. B. Wiggin, J. Solid. State. Chem.177 (2004) 139 –145.
2. J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, Springer, Berlin, 1992, p. 403.