

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.6.018.42-16

СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ  
ВИСМУТ- И ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ  $\text{CaMoO}_4$

© 2025 г. А. В. Климова<sup>a, b, \*</sup>, З. А. Михайловская<sup>b</sup>, Е. С. Буянова<sup>a</sup>,  
Е. А. Панкрушина<sup>b</sup>, С. А. Петрова<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>b</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварецкого УрО РАН,  
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>c</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: bbgiyongchy@gmail.com

Поступила в редакцию 18.11.2024 г.

После доработки 15.01.2025 г.

Принята к публикации 16.01.2025 г.

Проведен синтез и установлены особенности структуры, электропроводящие свойства и пигментные характеристики катиондефицитных шеелитоподобных твердых растворов состава  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ , где  $\Phi$  – вакансия. Методами рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии изучены структурные особенности сложных оксидов и установлены области существования модификации с различным типом упорядочения элементов в подрешетке кальция. С привлечением импедансной спектроскопии исследована общая электропроводность соединений в диапазоне температур 400–650°C. Построены и проанализированы аррениусовские зависимости электропроводности. По данным диффузного свето-рассеяния порошков получены цветовые координаты твердых растворов.

**Ключевые слова:** шеелит,  $\text{CaMoO}_4$ , КР-спектроскопия, цветовые координаты, электропроводность

**DOI:** 10.31857/S0044457X25040052, **EDN:** HOUTDG

ВВЕДЕНИЕ

Состав молибдатов щелочноземельных металлов со структурой шеелита можно представить общей формулой  $\text{ABO}_4$  (пр. гр.  $I4_1/a$  ( $Z=4$ ) [1]), где  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$  или  $\text{Ba}$ ;  $\text{B} = \text{Mo}$ . Известно, что материалы на основе ниобатов, молибдатов и вольфраматов висмута или редкоземельных элементов могут применяться в качестве фотокатализаторов, сцинтиляторов, люминофоров, мембранных электрохимических устройств и др. [2–5]. Широкий диапазон физических и химических свойств твердых растворов на основе  $\text{CaMoO}_4$  определяется варьированием их состава (замещением позиций  $\text{A}$  и/или  $\text{B}$ ) и большим разнообразием методов получения. В литературе описаны такие методы, как гидротермальный синтез [6], золь-гель метод [7], низкотемпературный синтез [8], механохимический синтез [9], метод соосаждения [10] и другие. Сильная зависимость физико-химических характеристик от морфологии образца, обусловленная выбранным способом

синтеза, показана, например, в [11]. Для  $\text{CaMoO}_4$  оптическая ширина запрещенной зоны варьирует в диапазоне 3.55–3.93 эВ. При этом наименьшими значениями  $E_g$  обладают составы, полученные методом смешения нерастворимых реагентов в водной среде с последующей сушкой и отжигом полученной пульпы.

Замещение позиций  $\text{A}$  и/или  $\text{B}$  в структуре шеелита может осуществляться по одной или нескольким подрешеткам и приводить к внедрению междуузельных атомов, появлению катионных вакансий и, следовательно, к локальнымискажениям структуры, изменению симметрии решетки, появлению сверхструктуры. При замещении  $\text{CaMoO}_4$  висмутом для сохранения баланса в кислородной подрешетке получают катиондефицитные составы системы  $\text{CaMoO}_4-\text{Bi}_{2/3}\text{MoO}_4$  [13, 14] или используют одновременное гетеровалентное замещение подрешетки  $\text{A}$  и  $\text{B}$  [15, 16]. В работе [13] описаны катиондефицитные составы  $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{MoO}_4$  ( $\Phi$  – вакансия) в диапазоне

концентраций  $0.01 \leq x < 0.35$ . Согласно результатам КР-спектроскопии, в структуре образцов наблюдается искажение тетраэдров  $\text{MoO}_4$ , которое усиливается с повышением концентрации висмута в системе. По данным [14], твердые растворы  $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{MoO}_4$  имеют тетрагональную структуру при  $0.05 \leq x \leq 0.3$ , а в диапазоне  $0.35 < x \leq 0.425$  существует иная шеелитоподобная фаза с упорядоченной висмут-кальциевой подрешеткой. Фотокаталитическая активность замещенных  $\text{Bi}^{3+}$  твердых растворов на основе  $\text{CaMoO}_4$  возрастает с увеличением содержания  $\text{Bi}$  в системе. Это объясняется доменной структурой и наличием катионных вакансий в образцах. Электропроводность  $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{MoO}_4$  возрастает с увеличением концентрации висмута ( $x$ ) и при  $973$  К достигает максимального значения  $1.14 \times 10^{-5}$  См/см для состава с  $x = 0.15$  [14]. При дальнейшем повышении содержания висмута наблюдается снижение электропроводности, что авторы связывают с захватом носителей заряда в упорядоченной сверхрешетке. Еще один механизм замещения в структуре шеелита реализуется при совместном замещении гетеровалентными ионами позиций А и В одновременно, например висмутом и германием с образованием серий  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-0.5x}\text{Ge}_{0.5x}\text{O}_4$  [15] или висмутом и ванадием в системе  $\text{CaMoO}_4-\text{BiVO}_4$  [16]. Составы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) получены в работе [16] твердофазным методом, причем авторы определили область гомогенности твердых растворов как  $0 \leq x < 1$ , хотя начиная, с  $x > 0.2$ , присутствует примесь  $\text{BiVO}_4$ . Фотокаталитическая активность  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$  возрастает и достигает максимума для  $\text{Ca}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{V}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_4$  ( $E_g = 2.42$  эВ). В работе [17] составы системы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$  рассмотрены в качестве ИК-отражающих желтых пигментов, устойчивых к воздействию агрессивных химических агентов и длительному воздействию солнца. Причем они более яркие, чем промышленные пигменты празеодимовый желтый и желтый Sicopal ©. Согласно данным [17],  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$  – это твердые растворы с шеелитоподобной структурой, несмотря на наличие рефлексов примесей на рентгенограммах полученных веществ.

Совмещение серий  $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{MoO}_4$  и  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$  в общую трехкомпонентную систему  $\text{CaMoO}_4-\text{Bi}_{2/3}\text{MoO}_4-\text{BiVO}_4$  дает сложные оксиды с общей формулой  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ . Их оптические свойства описаны в работе [18], значение  $E_g$  находится в диапазоне значений 2.64–3.83 эВ, при этом ее величина медленно уменьшается с ростом  $x$  и значительно падает с ростом  $y$ .

Соединения системы  $\text{CaMoO}_4-\text{Bi}_{2/3}\text{MoO}_4-\text{BiVO}_4$  могут быть кислородно-ионными или смешанными проводниками [19]. Твердые растворы на основе  $\text{CaMoO}_4$  – это смешанные ионно-электронные проводники с  $t_i \sim 1$  [19], в то время как  $\text{BiVO}_{4-x}$  в зависимости от стехиометрии может быть описан как полупроводник  $n$ - или  $p$ -типа [20]. Авторы [21] относят  $\text{BiVO}_4$  к смешанным проводникам  $p$ -типа при температурах  $>350^\circ\text{C}$ , а в работе [22]  $\text{BiVO}_4$  описан как смешанный проводник  $n$ -типа при температурах  $>600^\circ\text{C}$ . При этом Ca-замещенный  $\text{BiVO}_4$  является преимущественно ионным проводником с числами переноса  $t_i = 0.9-1.0$ , а в Mo-допированном  $\text{BiVO}_4$  ионный транспорт снижается вплоть до  $t_i \sim 0$  [23]. Поэтому поведение даже однофазных образцов в сериях  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  может быть довольно сложным.

Исследование пигментных характеристик сложных оксидов тройной системы  $\text{CaMoO}_4-\text{Bi}_{2/3}\text{MoO}_4-\text{BiVO}_4$  определяется постоянными потребностями промышленности в пигментах, которые используются в качестве добавок к материалам для их окрашивания, защиты или модификации свойств [24]. Желтые неорганические пигменты широко применяются в покраске дорожного покрытия в качестве предупреждающего цвета с высоким уровнем видимости, что определяет растущий спрос на эту группу веществ. Однако в настоящее время большинство желтых неорганических пигментов содержат токсичные металлы, такие как Pb, Cd, Se и Cr [25, 26], поэтому ярко-желтые и экологически безопасные пигменты на основе  $\text{BiVO}_4$  (висмутовый желтый) [27, 28], обладающие высокой красящей способностью, являются востребованными, но достаточно дорогостоящими [17] материалами.

Цель настоящей работы – исследование структурных особенностей и электропроводящих свойств твердых растворов  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ , где  $\Phi$  – вакансия, а также изучение возможности получения ярких и устойчивых желтых пигментов на их основе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

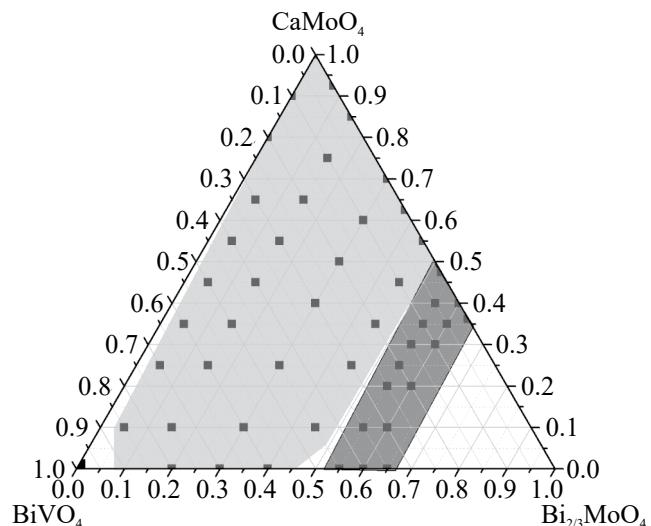
В качестве исходных веществ для синтеза твердых растворов  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ , где  $\Phi$  – вакансия, по стандартной керамической технологии использовали  $\text{CaCO}_3$  (ос. ч., 99.0%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос. ч., 99.9%),  $\text{MoO}_3$  (ч. д. а., 99.5%) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ос. ч., 99.9%). Исходные оксиды и соли предварительно прокаливали при  $500-600^\circ\text{C}$  в течение

6 ч для получения устойчивых модификаций и удаления адсорбированной влаги и газов. Полученные смеси перетирали в агатовой ступке на протяжении 30 мин с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Порошки отжигали со ступенчатым повышением температуры в диапазоне 500–700°C в течение 12 ч на каждой стадии синтеза. Аттестацию образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker Advance D8 (Bruker, США) в интервале углов  $2\theta = 6^\circ$ – $120^\circ$  с шагом  $0.02103^\circ$  и эффективным временем сканирования 200 с/шаг (детектор VANTEC,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $\theta/\theta$ -геометрия). Результаты экспериментов обрабатывали с помощью программного пакета DIFFRACplus: EVA [29] и базы данных PDF4+ ICDD [30]. Расчет параметров элементарных ячеек проводили в программе Celref [31]. Рамановские спектры снимали на спектрометре LabRam HR800 (HORIBA France SAS, Франция) с микроскопом Olympus BX-FM (объектив  $50\times$ ), Не–Не-лазером (633 нм) и решеткой 1800 штр/мм в геометрии обратного рассеяния.

Электропроводность образцов исследовали методом импедансной спектроскопии на импедансметре Elins Z-3000 (ООО Элинс, Россия) в интервале частот 3 МГц–10 Гц. Измерения проводили в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в интервале температур 400–650°C. Для анализа полученных годографов импеданса использовали метод эквивалентных схем (Zview software, Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.). Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре Thermo Scientific Evolution 300 (Thermo Fisher Scientific, США), оснащенном интегрированной сферой, в интервале длин волн 190–1100 нм со спектральным шагом 1 нм. Для анализа экспериментальных данных отражения использовали модель Кубелки–Мунка [18]. Для серии  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  по данным диффузного светорассеяния порошков сложных оксидов [18] были получены координаты цвета порошков в цветовом пространстве CIELAB (CIE 1976  $L^*a^*b^*$ ) для стандартных источников излучения типа A, ID65 и ID50 с помощью методик ГОСТР 71216-2024 и ИСО 11664-2:2007 (ISO 11664-2:2007).

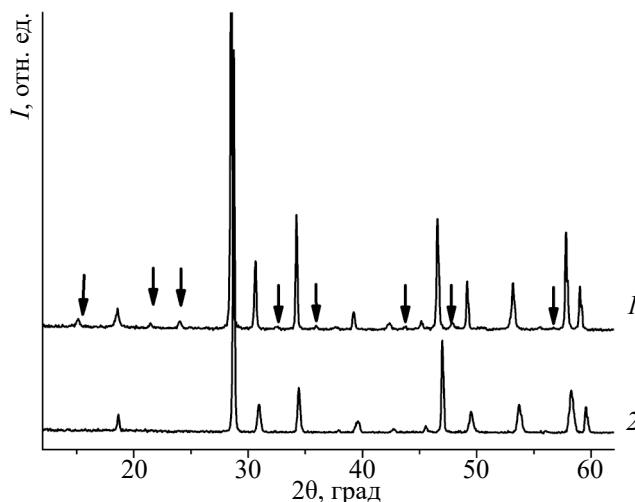
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам аттестации методом РФА полученных порошков построена концентрационная диаграмма, демонстрирующая области существования твердых растворов  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$



**Рис. 1.** Концентрационный треугольник, иллюстрирующий области существования твердых растворов со структурой сверхупорядоченного шеелита (темно-серый) и с моноклинно-искаженной структурой шеелита (серый) в системе  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  при стандартных условиях (25°C).

в различных полиморфных модификациях (рис. 1). Синтезированные сложные оксиды при низких концентрациях висмута (до  $\sim x \leq 0.35$ ) имеют шеелитоподобную тетрагональную структуру (пр. гр.  $I_4/a$ ), что подтверждает результаты проведенных ранее исследований [14, 18]. При дальнейшем добавлении висмута по катиондефицитному механизму наблюдается сверхструктурное упорядочение, связанное с локализацией висмута в позиции  $4b$  ячейки в рамках этой же пространственной группы, но с кратным увеличением параметров решетки (пр. гр.  $I_4/a$ ,  $a' = b' \sim a \cdot \sqrt{5}$ ,  $c' \sim c$ ). Упорядочение проявляется на дифракционной картине в виде дополнительных рефлексов (рис. 2). В работе [18] впервые было показано, что к сверхструктурному упорядочению приводит не только высокая концентрация висмута ( $x + y$ ), но и относительно высокая концентрация катионных вакансий. При сравнении составов серий  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-1.5x}(\text{Bi}/\text{La})_x\Phi_{0.5x}\text{MoO}_4$  в работе [32] выявлено, что в случае допирования лантаном, близким по ионному радиусу к висмуту [34], какие-либо концентрационные области с упорядочением по подрешетке A отсутствуют, однако при внесении одинаковых количеств висмута и лантана в состав твердого раствора искажение тетраэдров  $\text{MoO}_4$  гораздо больше при использовании висмута. Таким образом, движущей силой упорядочения в подрешетке A, скорее всего, являются не катионные вакансии, а  $6s^2$ -неподеленная электронная пара



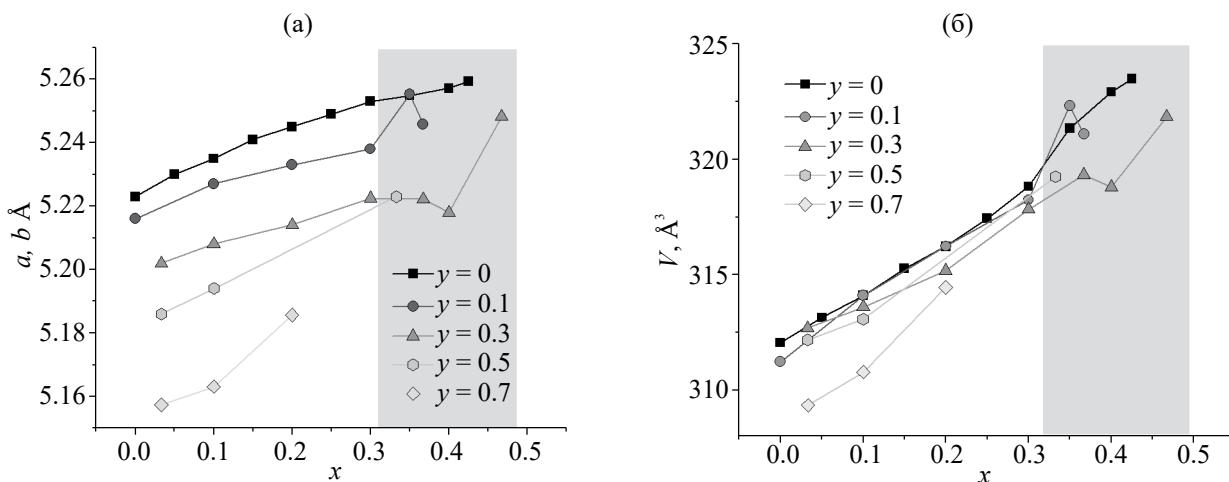
**Рис. 2.** Фрагменты типичных рентгенограмм образцов серии  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{1+x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  на примере составов  $\text{Ca}_{0.3}\text{Bi}_{0.5167}\text{Mo}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_4$  (1) и  $\text{Ca}_{0.65}\text{Bi}_{0.333}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$  (2), стрелками показаны рефлексы, отвечающие сверхструктурному упорядочению.

(НЭП) висмута. Наличие же в структуре катионных вакансий делает геометрически возможной переориентацию НЭП висмута вдоль заданного направления. В работе [33] было показано, что в  $\text{ABO}_4$  уменьшение электроотрицательности иона В приводит к значительному уменьшению влияния НЭП иона А, что влияет на характеристики образцов, следовательно, при увеличении содержания ванадия в  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{1+x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  (средняя электроотрицательность ионов подрешетки В снижается) можно ожидать снижения влияния НЭП висмута. Действительно, при введении ванадия происходит стабилизация базовой шеелитоподобной структуры без

какого-либо упорядочения в подрешетке А, что подтверждает тезис об определяющем влиянии  $6s^2$ -пары висмута на структуру образцов.

Параметры элементарной ячейки в серии  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{1+x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  изменяются в соответствии с ионными радиусами донаторов и матричных ионов:  $r(\text{Ca}^{2+}_{\text{VIII}}) = 1.12 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Bi}^{3+}_{\text{VIII}}) = 1.17 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Mo}^{6+}_{\text{IV}}) = 0.41 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{V}^{5+}_{\text{IV}}) = 0.355 \text{ \AA}$  [32], допиривание одновременно висмутом и ванадием приводит к систематическому росту всех параметров элементарной ячейки. Для удобства представления изменения параметров элементарной ячейки всех образцов в рамках одной симметрии для составов с высоким содержанием висмута параметры были кратно увеличены:  $a' = \sqrt{5}a$ ,  $b' = \sqrt{5}b$ . В рамках такой структуры объем элементарной ячейки возрастает в 5 раз ( $V' = 5V$ ). Основной вклад в увеличение параметров элементарной ячейки составов системы  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{1+x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  вносит замещение висмутом подрешетки кальция (рис. 3).

Структурные особенности образцов  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{1+x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  были изучены методом КР-спектроскопии. Для всех тетрагональных шеелитоподобных структур с общей формулой  $\text{ABO}_4$  основное колебательное представление можно записать как  $\Gamma = 3\text{Ag} + 5\text{Au} + 5\text{Bg} + 3\text{Bu} + 5\text{Eg} + 5\text{Eu}$  [35]. Согласно [35], низкочастотные колебания соответствуют внешним (решеточным) колебаниям связей  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$ . Моды в высоко- и среднечастотном диапазоне отвечают колебаниям тетраэдра  $\text{VO}_4$ :  $\sim 320-330 \text{ cm}^{-1}$  – симметричные деформационные колебания  $\nu_2$ ,  $\sim 390-410 \text{ cm}^{-1}$  – асимметричные колебания  $\nu_4$ ,  $\sim 800, 850$  и  $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$  – валентные колебания  $\nu_3$  и  $\nu_1$  соответственно.



**Рис. 3.** Зависимости параметров и объема элементарной ячейки от концентрации донаторов в серии  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{1+x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ .

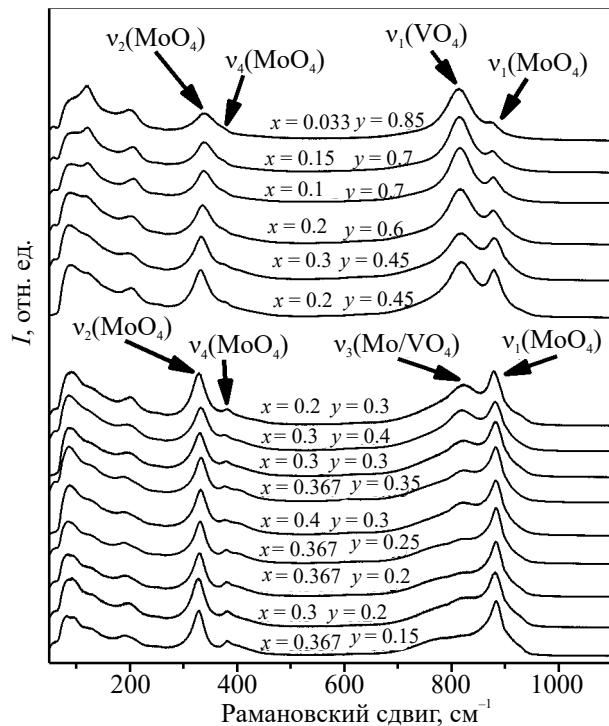


Рис. 4. Примеры рамановских спектров твердого раствора  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ .

Группа симметричных деформационных колебаний для  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  значительно не меняется от состава к составу. Согласно [36], эти моды не зависят от массы центрального атома и, следовательно, одинаковы для всех рассматриваемых структур, т.е. следует считать, что силовые постоянные для этих мод равны. Уширение этой группы полос незначительно, что говорит об отсутствии значимых угловых искажений связи O–B–O и подтверждает сохранность

тетраэдрической координации даже при введении больших концентраций ванадия. Основным изменениям подвергается группа валентных колебаний. Включение Bi в катионную и V в анионную подрешетку  $\text{CaMoO}_4$  приводит к уширению и появлению дополнительных мод в рамановском спектре по сравнению с незамещенным  $\text{CaMoO}_4$  [37], а именно: 75–105, 238–260, 330–390, 620–630, 742–750, 809–843, 876–880 и 802–816  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4). Как показано в [38] для родственного семейства  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ , это связано с искажением тетраэдров  $\text{BO}_4$  при введении донаторов. При повышении концентрации V также наблюдается систематическое уширение спектральных линий в области валентных колебаний и изменение соотношений их интенсивностей. Так, при  $y \geq 0.3$  происходит увеличение относительной интенсивности группы колебательных мод при  $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ , что, вероятно, связано с проявлением колебаний тетраэдров  $\text{VO}_4$  [39].

В общем случае из-за сильного искажения тетраэдров  $\text{MoO}_4$  (большого количества дополнительных спектральных пиков) довольно сложно выделить отдельные составляющие и провести оценку вариаций спектральных параметров в зависимости от состава. В этой связи традиционная процедура фитинга [40] и анализа полуширины линии становится практически неприменимой из-за своей неоднозначности, в особенности в области валентных колебаний. Для области деформационных колебаний тетраэдров  $\text{BO}_4$  (от  $\sim 320$  до  $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$ ) ситуация более четкая: на рис. 5 приведены зависимости положения спектрального пика  $v_2$  в зависимости от содержания висмута ( $x + y$ , рис. 5в) и ванадия ( $y$ , рис. 5а). Как указано выше, вшеелитоподобных

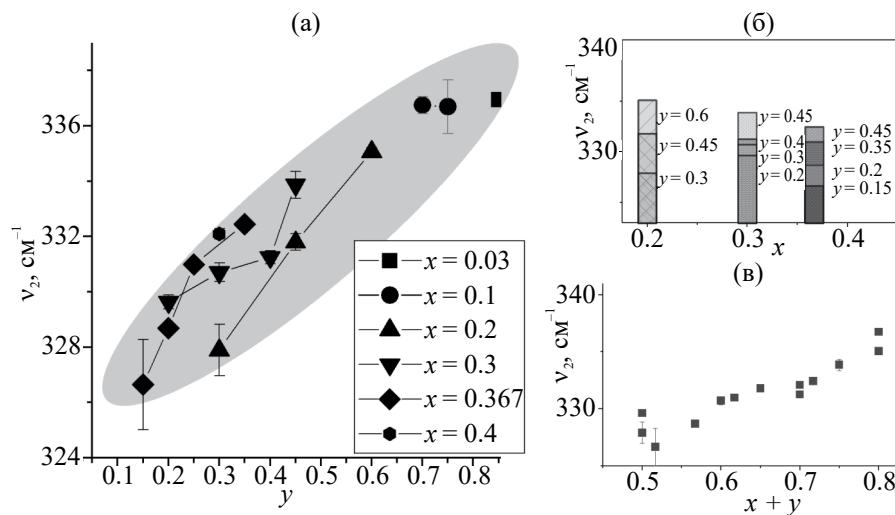
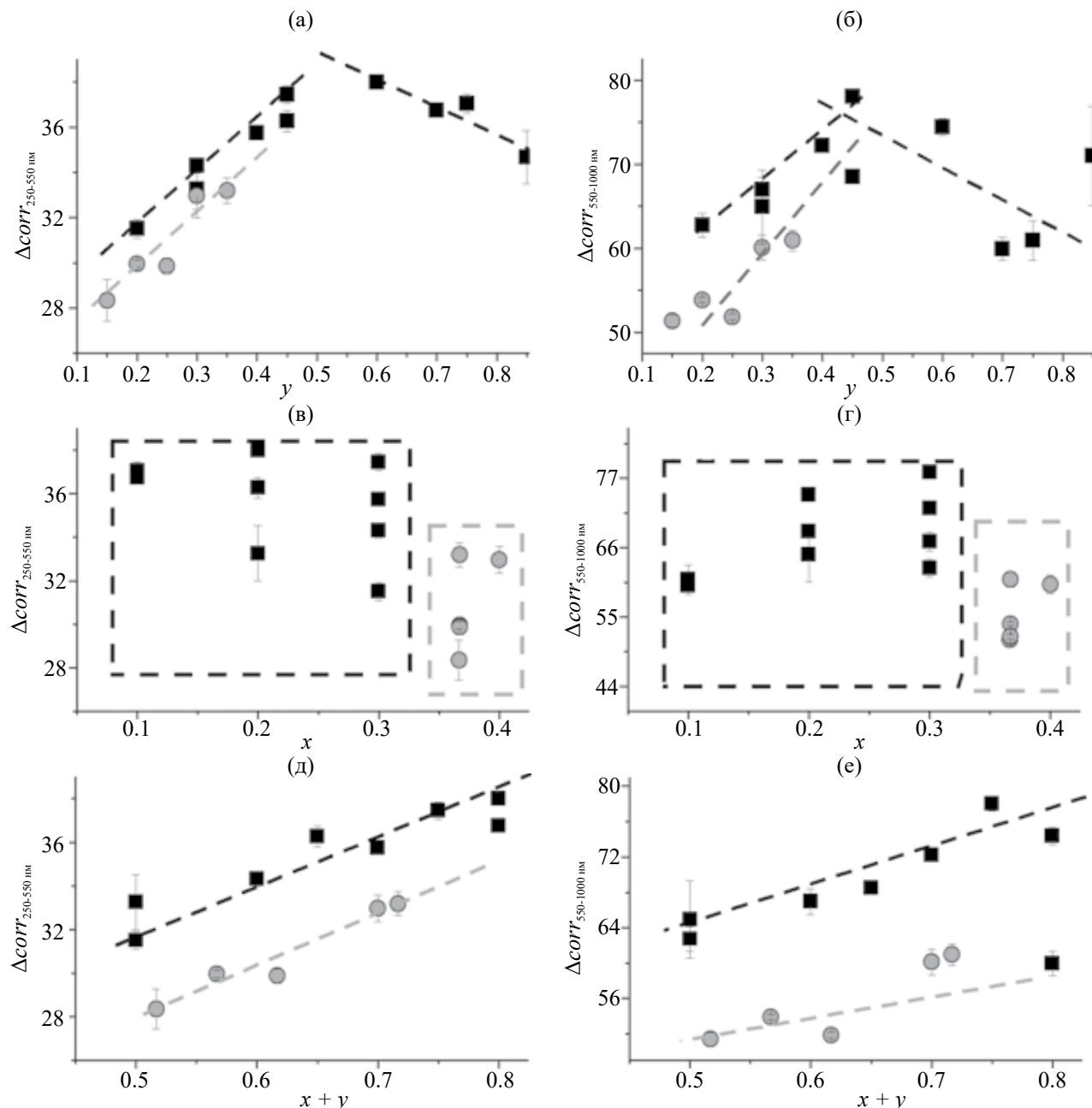


Рис. 5. Зависимости положения колебательной моды  $v_2(\text{MoO}_4)$  от содержания ванадия “ $y$ ” (а), содержания висмута, введенного за счет катионных вакансий “ $x$ ” (б); общего содержания висмута “ $x + y$ ” (в).



**Рис. 6.** Зависимости значений  $\Delta corr$  от содержания ванадия “ $y$ ” (а, б), содержания висмута, введенного за счет катионных вакансий “ $x$ ” (в, г); общего содержания висмута “ $x + y$ ” (д, е). Значения  $\Delta corr$  рассчитаны в диапазоне деформационных колебаний  $v_2 + v_4(\text{MoO}_4)$  (а, в, д) и валентных колебаний  $v_1 + v_3(\text{Mo}/\text{VO}_4)$  (б, г, е). Образцы, для которых наличие упорядочения не характерно, обозначены черным цветом, характерно – серым.

структурных положение  $v_2$  не зависит от массы центрального атома, поэтому монотонное смещение колебаний  $\sim 320-340 \text{ cm}^{-1}$  в область больших значений рамановского сдвига обусловлено изменением средней длины связи в  $\text{BO}_4$  при варьировании состава. Отметим, что при фиксированном содержании ванадия ( $y$ ) спектральный пик значительно смещается по мере увеличения концентрации висмута, вводимого только за счет катионных вакансий ( $x$ , рис. 5б). Это

подтверждает существенное влияние висмута на структуру подрешетки  $\text{BO}_4$ .

Тем не менее подобный путь анализа спектра не выявляет существенных отличий между спектрами сложных оксидов с упорядочением в подрешетке А и без него. По этой причине был рассчитан параметр автокорреляционной функции  $\Delta corr$  [41], который ранее успешно применялся в качестве “индикатора” наличия в структуре упорядочения [38]. На рис. 6 приведены зависимости

параметров  $\Delta corr$  от содержания ванадия ( $y$ ), рассчитанные в спектральных диапазонах 250–550 и 550–1000  $\text{cm}^{-1}$  и отвечающие деформационным и валентным колебаниям соответственно. Несмотря на монотонный сдвиг  $\nu_2$ , с ростом концентрации ванадия зависимость  $\Delta corr$  в данном спектральном диапазоне претерпевает перегиб при  $y > 0.4$ . Аналогичным поведением отличается и зависимость  $\Delta corr$ , рассчитанная в диапазоне валентных колебаний 600–1000  $\text{cm}^{-1}$ . Это свидетельствует о пограничном состоянии состава  $y \sim 0.45$ , когда в рамановском спектре начинают доминировать колебания  $\text{VO}_4$ . Таким образом, целесообразно рассматривать подход, в котором при  $y \leq 0.4$  в системе преобладают V-искаженные  $\text{Mo}-\text{O}$ -тетраэдры, а при  $y > 0.4$  Mo вносит искажение в V-O-группировки, что подтверждает обратный ход зависимостей  $\Delta corr(y)$  (рис. 6а, 6б) при  $y > 0.4$ . При этом меньшие значения средневзвешенных ширин деформационных и валентных колебаний подтверждают уменьшение искажений  $\text{VO}_4$  при уменьшении концентрации Mo и сохранение тетраэдрической координации ванадия. При анализе зависимостей  $\Delta corr$  от общего содержания висмута ( $x + y$ ) и висмута, введенного только за счет катионных вакансий, выявлено, что на графиках, описывающих валентные и деформационные колебания, четко локализуются две группы данных (рис. 6в–6е) с относительно высокими и относительно низкими значениями  $\Delta corr$ . При этом относительно низкие значения свойственны образцам с упорядочением по подрешетке висмута-кальция. Таким образом, локализация висмута в позиции 4b приводит к более упорядоченному состоянию системы, характеризующемуся большим

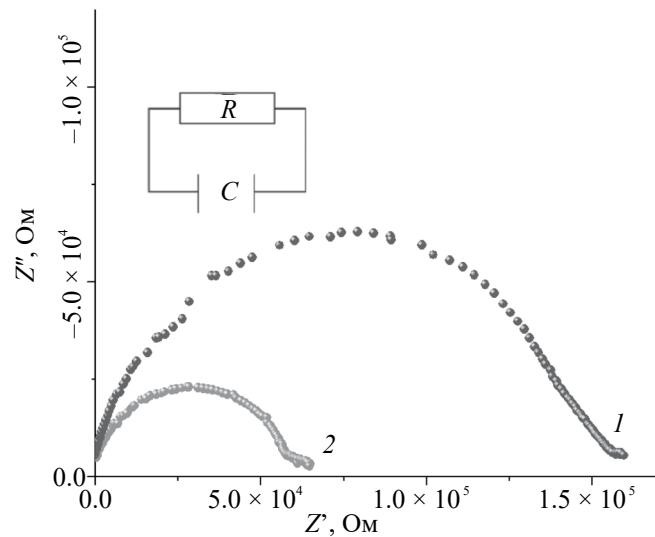


Рис. 7. Годографы импеданса составов  $\text{Ca}_{0.65}\text{Bi}_{0.333}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$  (1) и  $\text{Ca}_{0.35}\text{Bi}_{0.45}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4$  (2) при  $550^\circ\text{C}$ .

количеством эквивалентных тетраэдров  $\text{MoO}_4$  (меньшим расщеплением спектральных пиков и их меньшей средневзвешенной шириной). Вероятно, это вызвано формированием показанных в работе [38] плоскостей, содержащих висмут с упорядоченно ориентированной  $6s^2$ -неподеленной электронной парой.

**Электропроводящие свойства** твердых растворов  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  были оценены методом импедансной спектроскопии. Годографы импеданса представляют собой полуокружности, выходящие из начала координат. Вид годографа импеданса не зависит от температуры измерения и количества донаторов в системе. На рис. 7 представлены годографы выбранных составов

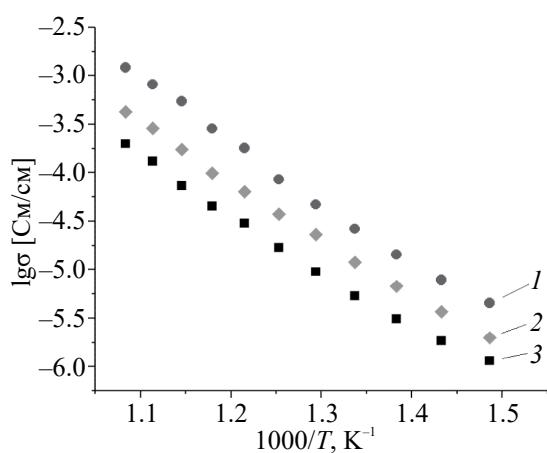
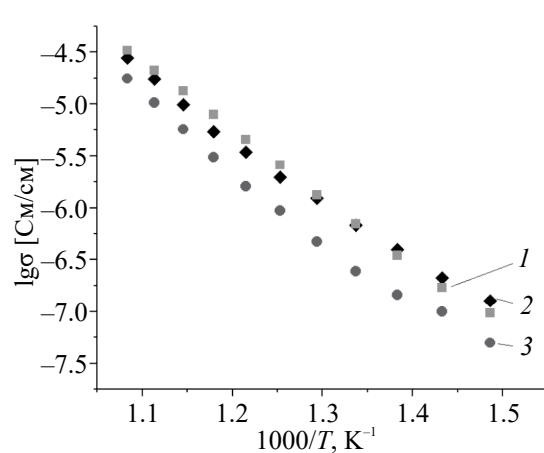
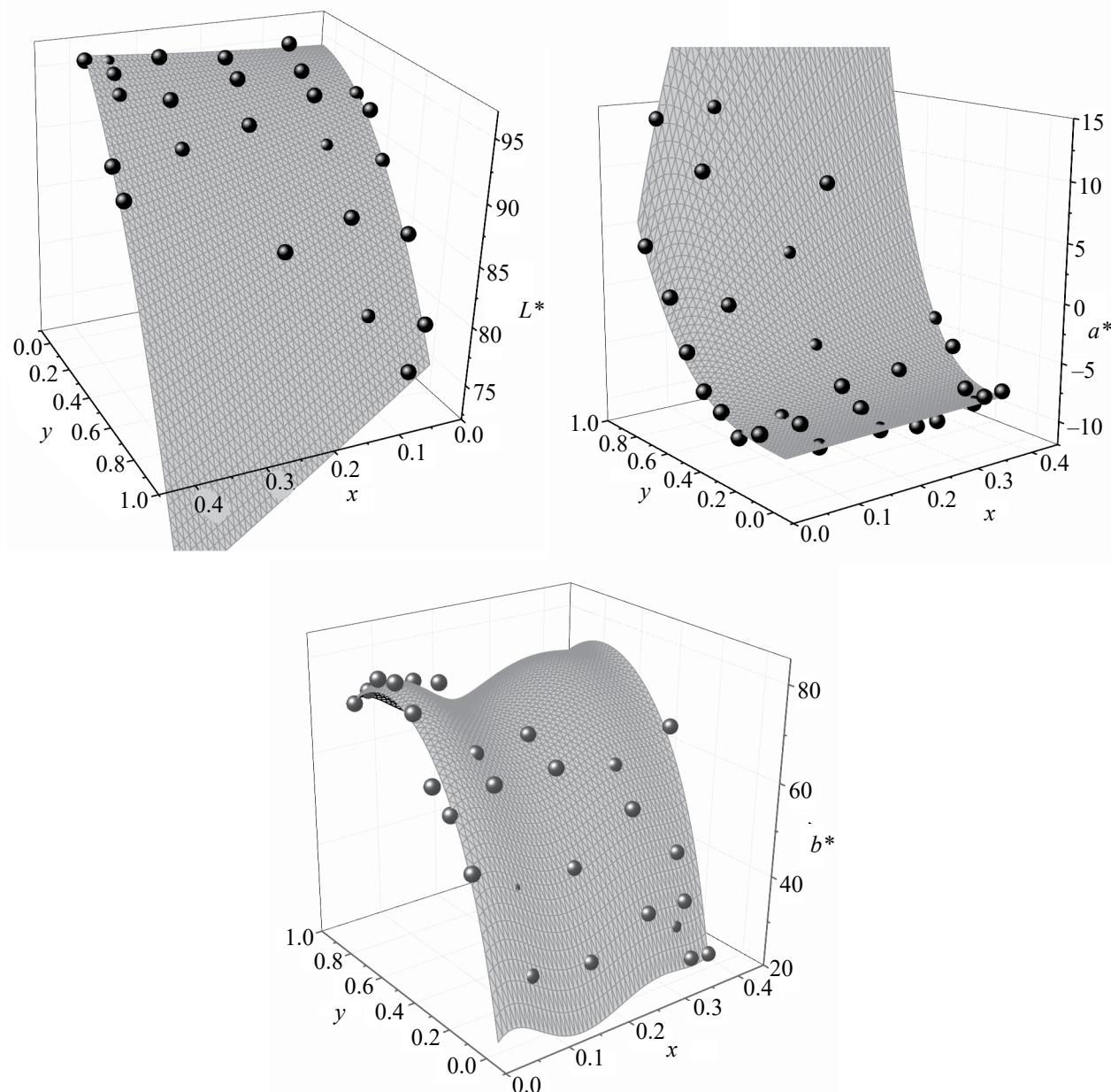


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности избранных составов системы  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ : 1 –  $\text{Ca}_{0.1}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{O}_4$ ; 2 –  $\text{Ca}_{0.25}\text{Bi}_{0.7}\text{Mo}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{O}_4$ ; 3 –  $\text{Ca}_{0.35}\text{Bi}_{0.6333}\text{Mo}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{O}_4$  (а); 1 –  $\text{Ca}_{0.45}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ ; 2 –  $\text{Ca}_{0.4}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$ ; 3 –  $\text{Ca}_{0.35}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$  (б).





**Рис. 9.** Координаты  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  порошков серии  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{2x}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  в зависимости от химического состава порошка ( $x$ ,  $y$ ) для стандартного источника излучения ID65 (естественное дневное освещение с коррелированной цветовой температурой  $T = 6500$  K).

при 550°C. Вид импедансной диаграммы соответствует полученным ранее [14] данным для родственной системы  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ . Как и в работе [14], полученная импедансная диаграмма может быть описана параллельным соединением конденсатора и резистора с емкостью конденсатора  $\sim 10^{-11} \Phi$ , что соответствует полному сопротивлению электролита [42]. С учетом анализа годографов импеданса были построены температурные зависимости электропроводности в аррениусовых координатах (рис. 8). Показано,

что общая электропроводность замещенных молибдатов кальция растет с увеличением содержания висмута и ванадия в системе. Энергия активации варьирует в пределах 1.05–1.28 эВ, незначительный рост  $E_{\text{акт}}$  с повышением концентрации висмута или ванадия, по-видимому, обусловлен уменьшением размеров тетраэдра  $(\text{Mo}/\text{V})\text{O}_4$  и частичным снятием искажений при упорядочении подрешетки A. Поскольку в матричном соединении  $\text{CaMoO}_4$  проводимость в основном определяется междоузельным

переносом ионов кислорода [43], число которых увеличивается за счет деформации  $\text{MoO}_4$  (что обеспечивается замещением висмутом и ванадием), а природа молибдена и ванадия не исключает смешанные степени окисления этих элементов, рост электропроводности может определяться увеличением ионной и электронной компонент проводимости. Однако значения  $E_{\text{акт}}$ , скорее всего, свидетельствуют о малом вкладе электронной компоненты. В исследованной области температур и концентраций все составы системы  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  имеют величину общей электропроводности в диапазоне  $1.21 \times 10^{-8}$ – $1.05 \times 10^{-4}$  См/см при  $400^\circ\text{C}$  и  $7.41 \times 10^{-7}$ – $7.56 \times 10^{-3}$  См/см при  $650^\circ\text{C}$ .

**Пигментные характеристики** порошков  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ , синтезированных по стандартной керамической технологии, рассматривали с точки зрения изменения цветовых координат CIELAB (расчитаны из данных диффузного светорассеяния). Цвет порошков изменяется от светлого до насыщенного в оттенках от болотного хаки до оранжево-желтого (табл. S1). На трехмерных зависимостях цветовых координат  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  от количества допантов ( $x, y$ ) наблюдается формирование трехмерных криволинейных поверхностей (рис. 9), которые могут быть удовлетворительно описаны различными функциями: полиномиальными, показательными и степенно-логарифмическими с коэффициентами корреляции  $R^2$  не менее 0.89. В настоящей работе зависимость координаты  $L^*$  описана полиномом второй степени, зависимость координаты  $a^*$  – показательной функцией, а зависимость координаты  $b^*$  от  $x, y$  – полиномом пятой степени. Соответствующие уравнения и коэффициенты сходимости приведены в табл. S2. Указанные уравнения представляют собой лишь ориентировочное математическое описание и не несут физического смысла, однако удобны с точки зрения колористики и подбора пигmenta при промежуточных значениях  $x$  и  $y$ . Значимых эффектов влияния структурного упорядочения на цветовые координаты не выявлено. Для составов с  $y \geq 0.6$  установлено, что параметр яркости  $b^*$  не уступает промышленным пигментам празеодимовому желтому ( $b^* = 70.3$ ) и желтому Sicopal © ( $b^* = 76.9$ ) [17]. При этом изменение химического состава от высокого содержания висмута в сторону большего содержания кальция, а также замещение ванадия молибденом способствуют снижению стоимости пигmenta. Ряд оттенков от желто-зеленого до желто-оранжевого (как положительные, так и отрицательные  $a^*$ ) может

обеспечить однокомпонентность пигmenta. При внесении его в лакокрасочную основу или строительную смесь это позволит облегчить процессы моделирования и прогнозирования свойств полученного строительного материала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По стандартной керамической технологии получены твердые растворы  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ , определены их области гомогенности и границы существования полиморфных модификаций. Показано, что упорядочение подрешетки A индуцировано неподеленной электронной парой висмута, влияние которой нивелируется при введении ванадия, и наличием катионных вакансий. Проведено уточнение кристаллической структуры и расчет параметров элементарных ячеек. В рамановских спектрах при допировании висмутом и ванадием наблюдается дополнительное уширение имеющихся и появление дополнительных мод, которое свидетельствует о значительных деформациях в тетраэдрах  $\text{Mo}/\text{VO}_4$ , уменьшающихся при упорядочении подрешетки A. Методом импедансной спектроскопии исследованы особенности импедансных спектров и температурных зависимостей электропроводности исследуемых твердых растворов. Выявлен рост общей электропроводности  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  с повышением содержания Bi и V в системе. Рассмотрены пигментные характеристики полученных порошков: рассчитаны уравнения, описывающие цветовые координаты CIELAB в зависимости от состава.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН, КР-спектры получены с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы ИГГ УрО РАН №124020300057-6.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0044457X25040052

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 426.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2260164X>
2. Мацкевич Н.И., Семерикова А.Н., Самошкин Д.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1637.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600731>
3. Липина О.А., Спиридонова Т.С., Бакланова Я.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 603.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601973>
4. Кожевникова Н.М. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 1. С. 100.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23010128>
5. Пийр И.В., Королева М.С., Максимов В.С. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 2. С. 308.
6. Zhao L., Zhao X., Jiang Y. et al. // J. Asian Ceram. Soc. 2014. V. 42. № 10. P. 1279.  
<https://doi.org/10.7521/j.issn.04545648.2014.10.11>
7. Zalga A., Moravec Z., Pinkas J. et al. // Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 105. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-011-1367-2>
8. Wang Y., Ma J., Tao J. et al. // Ceram. Int. 2007. V. 33. № 4. P. 693.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.11.003>
9. Hoseinpur A., Bezanaj M.M., Khaki J.V. // Int. J. Mater. Res. 2016. V. 107. № 10. P. 935.  
<https://doi.org/10.3139/146.111416>
10. Thongtem T., Kungwankunakorn S., Kuntalue B. et al. // J. Alloys Compd. 2010. V. 506. № 1. P. 475.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.033>
11. Thomas S.M., Balamurugan S., Ashika S.A. et al. // Results Chem. 2023. V. 5. P. 100823.  
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100823>
12. Cheng J., Liu C., Cao W. et al. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. № 2. P. 185.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.11.019>
13. Guo J., Randall C.A., Zhang G. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 35. P. 7364.  
<http://dx.doi.org/10.1039/C4TC00698D>
14. Mikhaylovskaya Z.A., Abrahams I., Petrova S.A. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 291. P. 121627.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121627>
15. Каймиева О.С., Михайлова З.А., Буянова Е.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 452.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602048>
16. Yao W., Ye J. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 23. P. 11188.  
<https://doi.org/10.1021/jp0608729>
17. Sameera S., Prabhakar Rao P., Divya S. // Energy Build. 2017. V. 154. P. 491.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.08.089>
18. Mikhaylovskaya Z.A., Buyanova E.S., Petrova S.A. et al. // Chim. Techno Acta. 2021. V. 8. № 2. P. 20218204.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.2.04>
19. Maji B.K., Jena H., Asuvathraman R. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 640. P. 475.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.054>
20. Ramadass N., Palanisamy T., Gopalakrishnan J. et al. // Solid State Commun. 1975. V. 17. № 4. P. 545.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90498-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90498-6)
21. Lu T., Steele B.C.H. // Solid State Ionics. 1986. V. 21. № 4. P. 339.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90196-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90196-7)
22. Vinke I.C., Diepgrood J., Boukamp B.A. et al. // Solid State Ionics. 1992. V. 57. № 1. P. 83.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90067-Y](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90067-Y)
23. Hoffart L., Heider U., Jörissen L. et al. // Ionics. 1995. V. 1. № 2. P. 131.  
<https://doi.org/10.1007/BF02388670>
24. Wang X., Song K., Ou R. // BioRes. 2017. V. 12. № 3. P. 6173.  
<https://doi.org/10.15376/biores.12.3.6173-6186>
25. Cao L., Fei X., Zhao H. // Dyes Pigm. 2017. V. 142. P. 100.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.024>
26. Massos A., Andrew A. // Environ. Pollut. 2017. V. 227. P. 139.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.034>
27. Sandhya Kumari L., Prabhakar Rao P., Narayana A. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2013. V. 112. P. 134.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.022>
28. Roth R.S., Waring J.L. // Am. Mineral. 1963. V. 48. P. 1348.
29. High-Performance Scientific Instruments and Solutions for Molecular and Materials Research, as well as for Industrial and Applied Analysis / Bruker AXS GmbH. Karlsruhe. 2017.
30. PDF-4+ JCPDS International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. 2016.
31. Laugier J., Bochu B. // Basic Demonstration of CEL-REF Unit-Cell refinement software on a multiphase system / Collaborative Computational Project № 14. London. 2003.
32. Mikhaylovskaya Z.A., Klimova A.V., Pankrushina E.A. et al. // Chim. Techno Acta. 2023. V. 10. № 4. P. 202310411.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.4.11>
33. Gomes E.O., Gouveia A.F., Gracia L. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13. № 42. P. 9883.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c02582>
34. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. 1976. V. 32. № 5. P. 751.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
35. Zverev P.G. // Phys. Status Solidi C. 2004. V. 1. № 11. P. 3101.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.200405413>
36. Porto S.P.S., Scott J.F. // Phys. Rev. 1967. V. 157. № 3. P. 716.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.157.716>

37. Панкрушина Е.А., Михайлова З.А., Щапова Ю.В. и др. // Геодинамика и тектонофизика. 2022. В. 13. № 2. Р. 0609. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0609>
38. Mikhaylovskaia Z.A., Pankrushina E.A., Komleva E.V. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2022. V. 281. P. 115741. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115741>
39. Teixeira M.M., de Oliveira R.C., Oliveira M.C. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 24. P. 15489. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02807>
40. Wojdry M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
41. Pankrushina E.A., Kobuzov A.S., Shchapova Y.V. et al. // J. Raman Spectrosc. 2020. V. 51. № 9. P. 1549. <https://doi.org/10.1002/jrs.5825>
42. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. // Adv. Mater. 1990. V. 2. № 3. P. 132. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>
43. Esaka T. // Solid State Ionics. 2000. V. 136. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00377-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00377-5)

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF CATION-DEFICIENT BISMUTH AND VANADIUM CONTAINING $\text{CaMoO}_4$ – BASED SOLID SOLUTIONS

A. V. Klimova<sup>a, b, \*</sup>, Z. A. Mikhaylovskaia<sup>b</sup>, E. S. Buyanova<sup>a</sup>, E. A. Pankrushina<sup>b</sup>, S. A. Petrova<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Ural Federal University the first President of Russia B.N. Yeltsin, Mira st., 19, Yekaterinburg, 620002 Russia

<sup>b</sup>The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Academician Vonsovsky st., 15, Yekaterinburg, 620016 Russia

<sup>c</sup>Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Amundsen st., 101, Yekaterinburg, 620016 Russia

\*e-mail: bbgiyongchy@gmail.com

The article is devoted to the synthesis, determination of structural features, electrical conductivity and pigment characteristics of cation-deficient scheelite-type  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  solid solutions. Complex oxides were studied with X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The concentration ranges of existence of different types and distortion of structure were discussed via the element ordering in  $A$  sublattice. The total electrical conductivity of the compounds was studied by impedance spectroscopy in the temperature range of 400–650°C. Arrhenius plots of electrical conductivity on the inverse temperature were constructed and analyzed. According to the diffuse light scattering data of powders, functions of color coordinates of the solid solutions were calculated.

**Keywords:** scheelite,  $\text{CaMoO}_4$ , Raman spectroscopy, color coordinates, electrical conductivity