

Научная статья
УДК 544.6.018.42-16
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.032

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

Александра Владимировна Климова¹, Зоя Алексеевна Михайловская², Елена Станиславовна Буянова³, Софья Александровна Петрова⁴

^{1,3}Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^{1,2}Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

⁴Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

¹bbgiyongchy@gmail.com

²zozoikina@mail.ru

³elena.buyanov@urfu.ru

⁴danaus@mail.ru

Аннотация

Проведен твердофазный синтез молибдатов стронция и кальция, допированных висмутом и ванадием. Общая электропроводность составов исследована методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 300–650 °С. Наибольшую электропроводность показывают твердые растворы на основе молибдата стронция. Для оценки вклада электронной проводимости сделаны измерения величины общей электропроводности при различном парциальном давлении кислорода.

Ключевые слова:

шеелиты, электропроводность, молибдаты

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-73-10048.

Для цитирования:

Электропроводящие характеристики шеелитоподобных систем на основе молибдатов кальция и стронция / А. В. Климова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 176–180. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.032.

Original article

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SCHEELITE-TYPE SYSTEMS BASED ON CALCIUM AND STRONTIUM MOLYBDATE

Alexandra V. Klimova¹, Zoya A. Mikhailovskaya², Elena S. Buyanova³, Sofia A. Petrova⁴

^{1,3}Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin Institute of Natural Sciences and Mathematics, Yekaterinburg, Russia

^{1,2}The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

⁴Institute of Metallurgy Ural Branch of the of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

¹bbgiyongchy@gmail.com

²zozoikina@mail.ru

³elena.buyanov@urfu.ru

⁴danaus@mail.ru

Abstract

Strontium and calcium molybdates doped with bismuth and vanadium were synthesised by a conventional solid state method. The total electrical conductivity of the compositions was studied by impedance spectroscopy in the temperature range of 300–650 °C. The highest electrical conductivity is shown by solid solutions based on strontium molybdate. To estimate the contribution of electronic conductivity, measurements of the total electrical conductivity were made at various partial pressures of oxygen.

Keywords:

scheelite, conductivity, molybdates

Funding:

the study was financially supported by the Russian Science Foundation grant No. 20-73-10048.

For citation:

Electrical conductivity of scheelite-type systems based on calcium and strontium molybdates / A. V. Klimova, Z. A. Mikhailovskaya, E. S. Buyanova, S. A. Petrova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 176–180. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.032.

Введение

В последние годы шеелитоподобные фазы на основе CaMoO_4 и SrMoO_4 вызывают огромный интерес как материалы для науки и техники. Твердые растворы такого типа обладают широким разнообразием физико-химических свойств и могут использоваться в качестве катализаторов и фотокатализаторов, сцинтилляционных детекторов, твердотельных лазеров, пигментов, а также как материалы в фотolumинесцентных и микроволновых устройствах [1, 2].

Свойства этих соединений зависят не только от природы ионов-заместителей в А- и В-позициях структуры [3], но и от варианта используемых методов синтеза [4, 5].

Замещение катионных позиций в молибдатах кальция и стронция может проходить по нескольким механизмам: возникновение катионных вакансий в А-подрешетке с образованием фаз состава $\text{A}_{1-3x}\text{M}_{2x}\Phi_x\text{BO}_4$ [6], внедрение дополнительных атомов кислорода с образованием фаз $\text{A}_{1-x}\text{M}_x\text{BO}_{4+x/2}$ [7] и введение второго допанта с более низкой степенью окисления ($\text{A}_{1-2x}\text{Me}^{3+}_x\text{Me}^{5+}_x\text{O}_4$ или $\text{A}_{1-x}\text{Me}^{3+}_x\text{B}_{1-x}\text{Me}^{5+}_x\text{O}_4$) [8].

В шеелитоподобных соединениях на основе молибдата кальция и стронция ионный транспорт осуществляется в основном за счет междоузельного переноса ионов кислорода [7], генерация которых облегчается в ходе деформации полиэдров MoO_4 , обеспеченной замещением подрешетки. Таким образом, в результате варьирования химического состава можно получить материалы с разнообразными функциональными характеристиками.

Целью данной работы является изучение влияния природы допантов на структуру и электропроводящие характеристики шеелитоподобных твердых растворов на основе молибдатов кальция и стронция.

Результаты исследований

Исследуемые твердые растворы с общими формулами $(\text{Sr/Ca})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ (Φ — вакансии) синтезированы по стандартной керамической технологии с использованием следующих исходных солей и оксидов: SrCO_3 , CaCO_3 , Bi_2O_3 и V_2O_5 . Все вещества были предварительно прокалены для удаления адсорбированной влаги и газов при 500–600 °С в течение 4 ч, затем их стехиометрические количества взвешивали и перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученные смеси отжигали со ступенчатым повышением температуры в диапазоне 500–700 °С в течение 9 ч на каждой стадии и промежуточным перетиранием, общее время отжига составило около 36 ч.

Аттестация порошков проведена методом РФА. Для систем состава $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ наблюдается более широкая область существования твердых растворов, чем для систем $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ [9]. В системах на основе молибдата стронция, как и запланировано при выбранных концентрациях допантов, получены анион-дефицитные составы с общей формулой $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$. Образование таких систем объясняется особенностью структуры шеелитов, в которых дефицит кислорода должен сопровождаться обобществлением вершин полиэдров MoO_4 вследствие сжатия элементарной ячейки.

При низких концентрациях висмута (до $x = 0,3$) твердые растворы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. I_4/a). При возрастании концентрации висмута возникает сверхструктурное упорядочение (пр. гр. I_4/a), связанное с селективным заселением атомами висмута одной из А-позиций в элементарной ячейке.

Параметры элементарной ячейки исследуемых твердых растворов меняются в соответствии с ионными радиусами допантов и матричных ионов: $r\text{Ca}^{2+}_{\text{VIII}} = 1,12\text{\AA}$, $r\text{Sr}^{2+}_{\text{VIII}} = 1,26\text{\AA}$, $r\text{Bi}^{3+}_{\text{VIII}} = 1,17\text{\AA}$, $r\text{Mo}^{6+}_{\text{IV}} = 0,41\text{\AA}$, $r\text{V}^{5+}_{\text{IV}} = 0,355\text{\AA}$ [10]. В системе на основе молибдата кальция одновременное

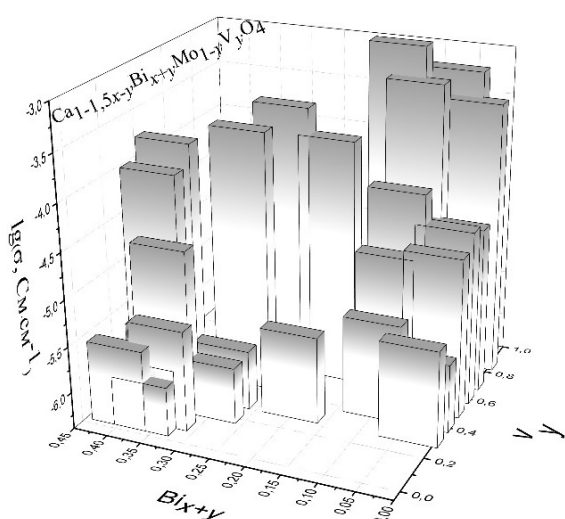


Рис. 1. График зависимости общей электропроводности от содержания допантов в системе $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ при 550°C

допирование висмутом и ванадием приводит к немонотонному росту объема элементарной ячейки. У составов на основе молибдата стронция наблюдается сжатие элементарной ячейки за счет замещения матричных ионов ионами висмута и ванадия меньшего радиуса.

Общая электропроводность полученных систем была оценена методом импедансной спектроскопии. Измерения проводились на таблетированных образцах с платиновыми электродами на двухконтактной ячейке в интервале температур 650–300 °C в режиме охлаждения. По результатам обработки годографов импеданса построены температурные зависимости (графики) общей электропроводности всех исследуемых составов в аррениусовских координатах. Электропроводность твердых растворов $(\text{Sr}/\text{Ca})_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ немонотонно растет с увеличением содержания висмута и ванадия в системах (рис. 1). При этом у образцов на основе молибдата стронция проводимость примерно на порядок величины выше,

чем для образцов на основе молибдата кальция (рис. 2а). Данное явление может быть объяснено более высокой подвижностью ионов кислорода в этом случае в силу больших объемов элементарной ячейки молибдатов стронция.

Для анион-дефицитной серии $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ наблюдается противоположная зависимость: общая электропроводность системы падает при допировании висмутом и ванадием (рис. 2б). Эффект понижения общей электропроводности можно объяснить конкуренцией механизмов возникновения заряда. Анионные вакансии забирают возможность междоузельного кислорода, образовавшегося в результате введения висмута в систему, участвовать в переносе заряда.

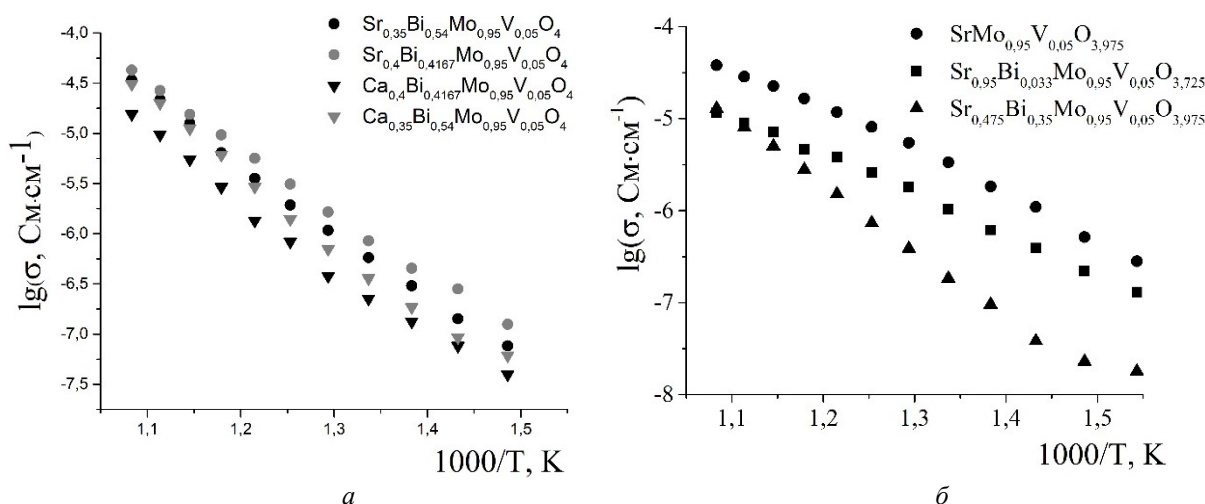


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности избранных составов систем: а — $(\text{Sr}/\text{Ca})_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$; б — $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$

Для выявления возможного вклада электронной проводимости измерены величины общей электропроводности в среде с пониженным парциальным давлением кислорода.

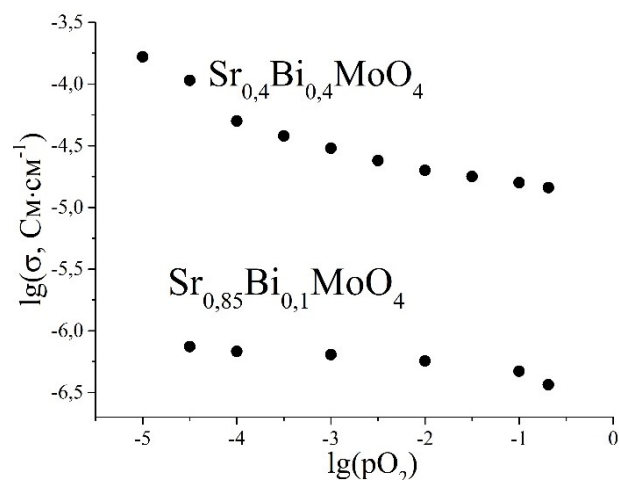


Рис. 3. Зависимость логарифма электропроводности от парциального давления кислорода составов $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ и $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{MoO}_4$ при температуре 650 °С

висмутом и ванадием молибдатов кальция и стронция. С помощью РФА определены границы области существования твердых растворов. Полученные образцы обладают тетрагональной (Пр. гр. I_4/a) структурой.

Рассчитаны параметры элементарных ячеек. В пределах одной серии зависимость параметров ячеек от состава имеет линейный вид. Общая электропроводность составов исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в диапазоне температур 650–300 °С. В ходе измерения проводимости от парциального давления кислорода оценен вклад электронной составляющей в общую электропроводность систем. Из полученных данных обнаружено, что электропроводность системы на основе молибдата стронция будет несколько выше во всей области температур, чем электропроводность системы на основе молибдата кальция.

Было обнаружено, что при понижении парциального давления кислорода электропроводность исследуемых составов растет, причем при больших концентрациях висмута рост более существенен (рис. 3). Данная зависимость говорит о наличии электронной компоненты проводимости, которая увеличивается с ростом концентрации висмута. При уменьшении парциального давления кислорода на поверхности зерен наблюдается частичное обратимое восстановление молибдена до более низких степеней окисления, что и приводит к росту электронной компоненты электропроводности и увеличению электропроводности [11].

Выводы

По стандартной твердофазной технологии проведен синтез замещенных

Список источников

- Carbon-coated nanophase CaMoO_4 as anode material for Li ion batteries / N. Sharma [et al.] // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 504–512.
- Photocatalytic and luminescent properties of SrMoO_4 phosphors prepared via hydrothermal method with different stirring speeds / Y. Zhu [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. 2017. Vol. 33. P. 23–39.
- CaMoO_4 : Dy^{3+} , Eu^{3+} phosphors: microwave synthesis, characterization, tunable luminescence properties and energy transfer mechanism / Y. Zhai [et al.] // Optik. 2018. Vol. 164. P. 433–442.
- On the sol–gel preparation of different tungstates and molybdates / A. Zalga [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. Vol. 105. P. 3–11.
- Controlled synthesis of CaMoO_4 and SrMoO_4 rods by a simple sonochemical method / Y. Wang [et al.] // J. Ceram. Soc. Jpn. 2012. Vol. 120. P. 378–381.
- Correlation between vibrational modes and dielectric properties in $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x)\text{MoO}_4$ ceramics / J. Guo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. P. 4459–4464.
- Esaka T. Ionic conduction in substituted scheelite-type oxides Solid State Ion. 2000. Vol. 136. P. 1–9.
- Effects of co-doped Li^+ ions on luminescence of $\text{CaWO}_4\text{:Sm}^{3+}$ nanoparticles / X. Yang [et al.] // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2014. Vol. 25. P. 3996–4000.
- ABO_4 type scheelite phases in $(\text{Ca/Sr})\text{MoO}_4\text{-BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ systems: synthesis, structure and optical properties / Z. A. Mikhaylovskaya [et al.] // Chimica Techno Acta. 2021. Vol. 8. P. 20218204.
- Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
- X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study on α - and γ -Bismuth Molybdate Surfaces Exposed to hydrogen, Propene, and Oxygen / A. Ayame [et al.] // Appl. Catal. A: Gen. 2002. Vol. 227. P. 7–17.

References

1. Sharma N., Shaju K. M., Rao G. V. S., Chowdari B. V. R., Dong Z. L. Carbon-coated nanophase CaMoO_4 as anode material for Li ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2004, Vol. 16, pp. 504–512.
2. Zhu Y., Zheng G., Dai Z., Zhang L., Ma Y. Photocatalytic and luminescent properties of SrMoO_4 phosphors prepared via hydrothermal method with different stirring speeds. *Journal of Materials Science and Technology*, 2017, Vol. 33, pp. 23–39.
3. Zhai Y., Zhao X., Liu C., Song P., Jing X., Han Y., Wang J. CaMoO_4 : Dy^{3+} , Eu^{3+} phosphors: microwave synthesis, characterization, tunable luminescence properties and energy transfer mechanism. *Optik*, 2018, Vol. 164, pp. 433–442.
4. Zalga A., Moravec Z., Pinkas J., Kareiva A. On the sol-gel preparation of different tungstates and molybdates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, Vol. 105, pp. 3–11.
5. Wang Y., Yang L., Wang Y., Wang X., Han G. Controlled synthesis of CaMoO_4 and SrMoO_4 rods by a simple sonochemical method *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2012, Vol. 120, pp. 378–381.
6. Guo J., Randall C. A., Zhou D., Zhang G., Zhang C., Jin B., Wang H. Correlation between vibrational modes and dielectric properties in $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x)\text{MoO}_4$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, Vol. 35, pp. 4459–4464.
7. Esaka T. Ionic conduction in substituted scheelite-type oxides. *Solid State Ionics*, 2000, Vol. 136, pp. 1–9.
8. Yang X., Wang Y., Wang N., Wang S., Gao G. Effects of co-doped Li^+ ions on luminescence of $\text{CaWO}_4\text{:Sm}^{3+}$ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, Vol. 25, pp. 3996–4000.
9. Mikhaylovskaya Z. A., Buyanova E. S., Petrova S. A., Klimova A. V. ABO_4 type scheelite phases in $(\text{Ca/Sr})\text{MoO}_4\text{-BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ systems: synthesis, structure and optical properties. *Chimica Techno Acta*, 2021, Vol. 8, pp. 20218204.
10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, Vol. 32, pp. 751–767.
11. Ayame A., Uchida K., Iwataya M., Miyamoto M. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study on α - and γ -Bismuth Molybdate Surfaces Exposed to hydrogen, Propene, and Oxygen. *Applied Catalysis A: General*, 2002, Vol. 227, pp. 7–17.

Информация об авторах

А. В. Климова — аспирант, младший научный сотрудник;

З. А. Михайловская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Е. С. Буянова — кандидат химических наук, доцент;

С. А. Петрова — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

A. V. Klimova — Graduate Student, Junior Researcher;

Z. A. Mikhailovskaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

E. S. Buyanova — PhD (Chemistry), Assistant Professor;

S. A. Petrova — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 27.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 27.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.