



УДК 541,451;53; 138+548,776

М.И. ИВАНОВСКАЯ, Д.А. КОТИКОВ

О СТРУКТУРЕ ПЛЕНОК MoO_3 , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*

Structural peculiarities of $\text{Mo}_x\text{O}_{3+x}$ films deposited electrochemically from ammonium paramolibdate solution were studied by XRD, EPR, XPS and optical spectroscopy. The occurrence of Mo(V) centers with various symmetry of coordination environment, F-centers, hole O and adsorbed O_2 centers were found in the studied samples. The structural distinctions of the films obtained by electrochemical deposition and thermal dehydration of $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogels were compared.

Пленки MoO_3 могут быть получены как химическим методом, основанным на использовании коллоидных растворов $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [1, 2], так и электрохимическим осаждением из растворов молибдатов [3,4], обеспечивающим возможность варьирования условий электроосаждения с целью достижения заданного состава продукта. Это позволяет контролировать фазовый и химический составы пленок, их толщину, наносить пленки на подложки разной химической природы и геометрии. Имеются данные о возможности получения целого ряда молибден содержащих продуктов Mo(III), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), однако в литературе приводятся разнородные сведения о состоянии ионов молибдена в растворах и о составе продуктов электроосаждения.

В данной работе основное внимание было уделено изучению структуры образцов MoO_x , полученных при электроосаждении оксида молибдена на подложках из разных материалов. Данные о структуре сформированных пленок сравнивались с исследованными ранее образцами MoO_3 , полученными термической дегидратацией коллоидных растворов [1, 2].

Материал и методика

С учетом результатов вольтамперометрических исследований [5] осуществляли синтез образцов $\text{MoO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в разных условиях с целью получения пленок, отличающихся структурно-фазовым составом. Осаждение проводили при циклической подаче тока для формирования однородных по составу продуктов.

Электрохимически были синтезированы три образца.

Образец 1 получали на электроде ИТО/кварц площадью 1 см^2 в условиях циклирования потенциала в области $-0,8 \div -0,25 \text{ В}$ в течение 20 мин при скорости развертки потенциала 20 мВ/с . Электрод ИТО на кварцевой подложке получали нанесением коллоидного раствора, содержащего гидроксиды индия и олова, с последующим прогревом на воздухе при 300°C в течение 1 ч. В качестве электродактивного вещества использовали раствор молибдата натрия ($0,025 \text{ моль/л}$) в соляной кислоте ($0,01 \text{ моль/л}$). Такие условия синтеза были выбраны, поскольку волны на соответствующей вольтамперной кривой указывали на протекание процесса восстановления Mo(VI) в составе молибдат-аниона. В результате электрохимического процесса на электроде получили тонкую коричневую пленку.

* Авторы статьи - сотрудники НИИФХП БГУ.

Условия получения **образца 2** отличались величиной потенциалов (0÷0,6 В), более высокой концентрацией HCl (0,1 моль/л) и соответствовали второй волне на вольт-амперной кривой. На электроде получили тонкую синюю пленку.

Образец 3 осаждали на титановой пластине (2х0,3 см) в течение 2 ч а тех же условиях, что и для образца **1**, Восстановление проводили с целью получения значительного количества образца, необходимого для рентгенографического и ЭПР-исследований. В результате образовалась толстая коричневая пленка.

Структурные особенности образцов исследовали методами РФА, РФЭС, ЭПР, оптической спектроскопии.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,178896$ нм) и Fe-фильтра. Идентификацию фаз проводили по набору d (ASTM).

РФЭ-спектры пленочных образцов регистрировали на спектрометре ES 2401 с использованием $\text{MgK}\alpha$ -излучения (1253,6 эВ). Стандартом являлась линия адсорбированного углерода C 1s ($E_{\text{св}} = 284,6$ эВ).

Оптические спектры пропускания пленок, осажденных на кварцевые пластины с предварительно нанесенным слоем ITO, записывали на спектрофотометре SPECORD M 40 а области $\lambda = 200\div 900$ нм.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Varian E 112 на частоте 9,35 ГГц при температурах 77 и 300 К. Значения д-факторов определяли относительно линий $\text{CTS Mn}^{2+}/\text{MgO}$.

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав. Можно ожидать, что в образцах **1** и **3** коричневой окраски наряду с состоянием Mo(VI) будут присутствовать частично восстановленные состояния Mo(V) и Mo(IV). Образец **2** синего цвета может содержать Mo(V), в частности молибденильные группировки $(\text{Mo}=\text{O})^{3+}$. Однако исходные образцы являются рентгеноаморфными, что не позволяет выявить возможное присутствие в их составе фаз, характерных для восстановленных форм молибдена. После прокаливания при температуре 400 °С, когда, как правило, происходит кристаллизация аморфных образцов $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в стабильную ромбическую фазу, полученные электрохимически образцы имеют сложный фазовый состав (табл. 1,2). Данные РФА свидетельствуют о том, что наряду с основной фазой ромбического MoO_3 в образцах дополнительно присутствуют моноклинные фазы $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и фазы кристаллографического сдвига типа $\text{MoO}_x(\text{OH})_y$. Их появление характерно для начальных стадий кристаллизации аморфных образцов $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Данные РФА (см. табл. 1,2) подтверждают более высокую степень восстановления образца коричневой окраски относительно образца синей окраски.

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний по данным РФА коричневого образца 3

Данные эксперимента		Данные литературы					
		MoO_3 (JCPDS 5-508)		$\text{Mo}_5\text{O}_{14}(\text{OH})_8$ (JCPDS)		H_2MoO_4 (JCPDS 1-125)	
d , Å	I , %	d , Å	I , %	d , Å	I , %	d , Å	I , %
6,922	30	6,944	20	-	-	-	-
3,797	60	3,817	47	-	-	-	-
3,467	40	3,460	35	-	-	3,472	100
3,25	100	3,257	58	-	-	-	-
3,008	5	3,003	9	-	-	-	-
2,696	10	2,703	12	-	-	-	-
2,650	30	2,653	20	-	-	2,632	15
2,551	10	-	-	2,559	100	2,551	25
2,531	10	2,525	7	2,519	30	-	-
2,342	80	2,331	7	2,347	10	-	-
2,308	15	2,309	17	2,999	70	-	-
2,241	85	-	-	2,222	30	-	-

Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний по данным РФА синего образца 2

Данные эксперимента		Данные литературы					
		MoO ₃ (JCPDS 5-508)		MoO _{2.5} (OH) _{0.5} (JCPDS 14-41)		MoO ₃ ·2H ₂ O (JCPDS 16-497)	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
6,922	10	6,944	20	-	-	-	-
6,899	75	-	-	-	-	6,897	89
3,846	3	-	-	3,845	100	-	-
3,804	12	3,817	47	-	-	-	-
3,513	33	-	-	3,521	60	-	-
3,456	100	-	-	-	-	3,448	31
3,401	2	-	-	-	-	-	-
3,295	3	-	-	3,300	100	3,311	40
3,260	1	3,257	58	-	-	3,236	40
3,000	3	3,003	9	-	-	-	-
2,700	1	2,703	12	-	-	-	-
2,647	2	2,653	20	-	-	-	-
2,606	2	2,604	3	-	-	-	-
2,521	2	2,525	7	-	-	-	-
2,347	17	2,331	7	-	-	-	-
2,304	90	2,309	17	-	-	-	-

Оптическая спектроскопия. Исследовались пленки коричневого (MoO₃, образец 1) и синего цвета (MoO₃·nH₂O, образец 2), полученные электрохимически на кварцевых подложках с нанесенной проводящей пленкой ИТО.

Оптический спектр пленки ИТО приведен на рис. 1,1. В спектре синей пленки (образец 2) наблюдались полосы поглощения слабой интенсивности при 400 и 530÷540 нм и интенсивная полоса при 750 нм (рис. 1, 2).

Полоса поглощения при 400 нм может указывать на присутствие Mo(V) в октаэдрическом (O_h), а также квадратно-пирамидальном (C_{4v}) окружениях. Энергия перехода $b_2 \rightarrow b_1$ комплекса симметрии C_{4v} равна энергии перехода ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ октаэдрического комплекса (табл. 3). Такая полоса поглощения характерна, как правило, для аморфных образцов MoO₃·nH₂O, содержащих Mo(V).

Таблица 3

Данные оптической спектроскопии для пленок MoO₃·nH₂O (образец 2)

Полоса поглощения, нм	Состояние молибдена	Симметрия	Переход
400	Mo(V) Mo(V)	O _h C _{4v}	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ $b_2 \rightarrow b_1$
530+540	Mo(V) Mo()	T _d O _h	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ ${}^3T_g \rightarrow {}^3T_{2g}$
700-750	[Mo=O] ³⁺ Mo(V)	O _h	Mo ₅₊ → Mo ₆₊ $b_2 \rightarrow e$

Слабая полоса поглощения при 530+540 нм может быть обусловлена как присутствием Mo(V) в тетраэдрическом, так и Mo(IV) в октаэдрическом окружениях. Поглощение при 750 нм указывает на наличие в MoO₃·nH₂O молибденильных структур (Mo=O)³⁺ и обусловлена переносом заряда Mo(V)→Mo(VI), что вызывает синюю окраску образцов.

В оптическом спектре коричневой пленки MoO₃·nH₂O (рис. 1, 3), условия получения которой способствуют формированию в ней более восстановленной структуры, наблюдается поглощение в виде широкой полосы при 400÷470 нм и слабой полосы при λ_{max} = 680 нм. Широкая бесструктурная полоса может свидетель-

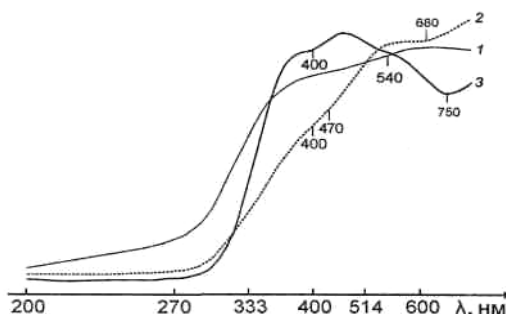


Рис. 1. Оптические спектры пленок: 1 – ИТО, 2 – ИТО + MoO₃·nH₂O коричневый (образец 1), 3 – ИТО + MoO_x синий (образец 2)

ствовать о суммарном поглощении большого числа полос, а может являться следствием присутствия MoO_2 , обладающего металлической проводимостью.

Полоса с максимальным поглощением при 680 нм может быть обусловлена присутствием в пленке Mo(V) в искаженной октаэдрической координации, что свойственно ассоциированным ионам Mo(V) , образующимся в результате полимеризации молибдат-ионов при $\text{pH} \sim 4$.

Данные оптической спектроскопии подтверждают неоднородное состояние молибдена и присутствие в синтезированных пленках частично восстановленных состояний молибдена Mo(V) и Mo(IV) с различной симметрией координационного окружения.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Исследовали пленку MoO_3 , прогретую в течение 1 ч на воздухе при 400 °С (образец 2). Спектры $\text{Mo } 3d_{5/2}$ и $\text{O } 1s$ для оценки состояния молибдена и кислорода сопоставляли с РФЭ-спектрами триоксида молибдена, полученного термическим разложением при 700 °С парамолибдата аммония (табл. 4). Как было показано в [1], при таких условиях термообработки ионы Mo(V) в MoO_3 практически отсутствуют.

Таблица 4

Сравнение результатов РФЭС электрохимически и химически осажденных пленок MoO_3

Параметры, эВ	MoO_3		Состояние элементов
	электрохимическое осаждение, 400 °С, 1 ч	термическое разложение, 700 °С, 1 ч	
$E_{\text{св}} \text{ Mo } 3d_{5/2}$	232,5 231,7	232,5 -	Mo(VI) Mo(V)
ПШПВ	1,4	1,3	-
$E_{\text{св}} \text{ O } 1s$	530,6 (80%) 533,3 (20%)	530,9 (80%) 532,9 (15%)	O^{2-} $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})$
ПШПВ	2,1	1,8	-

Из представленных данных следует, что на поверхности электрохимически осажденной пленки, прокаленной при 400 °С, преобладает состояние Mo(VI) . Однако линия $\text{Mo } 3d_{5/2}$ в РФЭ-спектре пленки несколько уширена в область меньшей величины $E_{\text{св}}$ по сравнению с линией $\text{Mo } 3d_{5/2}$ в спектре высокотемпературного образца MoO_3 , что может быть обусловлено присутствием в ней Mo(V) .

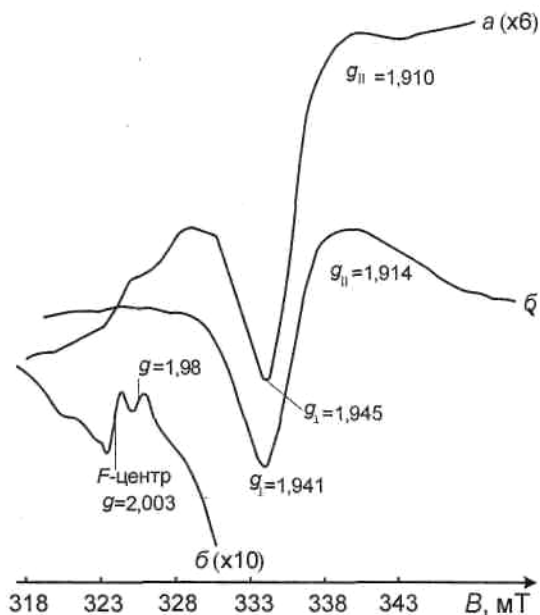


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов: а – 1, б – 3.
Температура записи – 77 К

Линия $\text{O } 1s$ также более широкая по сравнению со спектром образца MoO_3 , полученного термическим методом. При этом в спектре $\text{O } 1s$ электрохимической пленки четко различимы два состояния кислорода – решеточный O^{2-} и OH^- и/или H_2O . Эти данные согласуются с результатами РФА синтезированной пленки, указывающими на присутствие наряду с MoO_3 (ромб.) фаз $\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ и $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЭПР-исследование. В спектрах ЭПР непрогретых образцов MoO_3 , полученных электрохимическим осаждением, отмечаны интенсивные сигналы аксиальной формы с параметрами: $g_{\perp} = 1,941 \div 1,945$, $g_{\parallel} = 1,910 \div 1,914$ (рис. 2).

Такие спектры ЭПР характерны для 6-координированных центров Mo(V) с ромбической симметрией в MoO₃. При большой интенсивности сигнала, как правило, слабо выражены компоненты g_2 и g_3 (или $g_{||}$), что мы и наблюдаем. Наряду с интенсивным сигналом Mo(V) в спектре присутствуют сигналы слабой интенсивности с g -факторами 2,003 и 1,89, которые могут быть отнесены к F-центрам и 5-координированным Mo(V) в координации вытянутой пирамиды соответственно, природа которых будет рассмотрена далее.

Интенсивность сигнала центров Mo(V) в 2-3 раза выше в спектре MoO₃ (образец 3), полученного на Ti-подложке, чем на пленке ИТО (образец 1). Можно отметить, что на Ti-подложке по сравнению с ИТО-пленкой процесс осаждения MoO₃ протекает интенсивнее. По данным ЭПР, концентрация Mo(V) в образцах коричневой окраски выше, чем в образце синего цвета.

Содержание Mo(V) в электрохимически полученных образцах ($\sim 10^{19} \text{ г}^{-1}$) значительно превосходит концентрацию Mo(V) в образцах, полученных высушиванием при 100 °С коллоидных растворов ($\sim 10^3 \text{ г}^{-1}$).

Известно, что в зависимости от условий получения и последующей термообработки MoO₃ может кристаллизоваться в различных модификациях. Моноклинная фаза образуется при неполной термической дегидратации и невысоких температурах (до 300 °С) аморфных образцов MoO₃·nH₂O, а при 400 °С моноклинная структура переходит в стабильную ромбическую слоистую структуру MoO₃, состоящую из двумерных сеток, связанных вершинами октаэдров [MoO₆]. Слабая связь между слоями позволяет им перестраиваться в полиморфные модификации Mo_nO_{3n-x} по механизму кристаллографического сдвига. В ромбической структуре MoO₃ можно выделить три типа координированных атомов кислорода: 1 – $r(\text{Mo-O}) = 0,167 \text{ нм}$, 2 – $r(\text{Mo-O}) = 0,195$ и $0,233 \text{ нм}$ и 3 – $r(\text{Mo-O}) = 0,173$ и $0,225 \text{ нм}$. По этой причине искажение решетки или отсутствие атома кислорода в одной из позиций приведет к появлению центров Mo(V) с различной симметрией координационного окружения, а следовательно, и с несколько различающимися параметрами сигналов ЭПР. Этим можно объяснить сложный вид спектра ЭПР образца 3 после прокаливания при 400 °С (рис. 3). Ввиду этого, а также перекрывания линий от сигналов разных парамагнитных центров и отсутствия линий СТС от взаимодействия неспаренных электронов с магнитными моментами ядер ^{95,97}Mo количественный анализ спектра и установление химической природы всех центров затруднены. Поэтому выделение линий отдельных сигналов и установление природы парамагнитных центров осуществляли с учетом имеющихся в литературе данных [6, 7], результатов предыдущих работ по ЭПР-исследованию химически полученных образцов MoO₃ [1] и характера изменений в спектре при разных температурах их записи.

Известно, что сигналы 4- и 5-координированных центров Mo(V) существенно снижаются и могут отсутствовать в спектрах ЭПР при комнатной температуре, в то время как сигналы 6-координированных центров Mo(V)

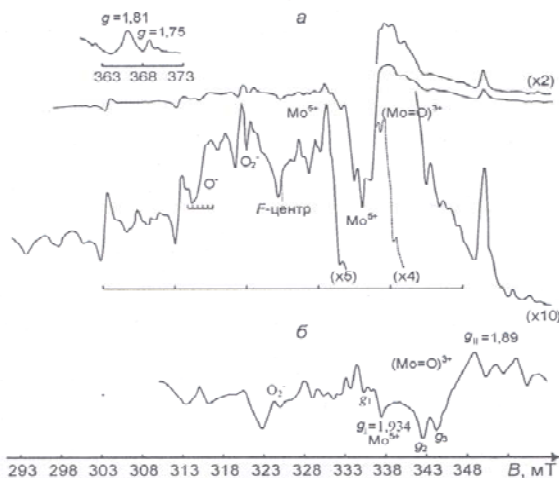


Рис. 3. Спектр ЭПР образца 3, прокаленного при 400 °С. Температура записи: а – 77 К, б – 300 К

сохраняют в этих условиях высокую интенсивность. Такое поведение сигналов позволяет выявить присутствие в образце центров Mo(V), различающихся координационным окружением кислорода.

С учетом сказанного методом ЭПР в электрохимически полученных образцах после прокаливании при 400 °С выявлены следующие парамагнитные центры различной химической природы: кислородные, электронные (F-центры) и центры Mo(V) с различной симметрией координационного окружения (табл. 5).

Таблица 5

Природа парамагнитных центров в образцах MoO₃, прокаленных в течение 1 ч при 400 °С на воздухе, и параметры их спектров ЭПР

g_1	g_2	g_3	Характеристика центров
2,07	2,003	1,975	Дырочные центры (Mo-O) ⁵⁺
-	2,003	-	F-центры
2,026	2,010	2,002	Адсорбированные анион-радикалы O ₂ ⁻
$g_{\perp} = 1,98, g_{\parallel} = 1,89$			[Mo ⁵⁺ -(O ²⁻) ₅] в ромбически искаженном квадратно-пирамидальном окружении
1,957	1,944	1,862	[Mo ⁵⁺ -(O ²⁻) ₅] в октаэдрическом окружении с отсутствующим ионом кислорода в экваториальном окружении
1,953	1,942	1,878	[Mo ⁵⁺ -(O ²⁻) ₅] в октаэдрическом окружении кислорода с ромбическим искажением
1,944	1,913	1,899	[Mo ⁵⁺ -(O ²⁻) ₅] в октаэдрическом окружении кислорода с ромбическим искажением
1,952	1,929	1,811	[(Mo=O) ³⁺ -(O ²⁻) ₃] - молибденильные центры
$g_{\perp} = 1,926, g_{\parallel} = 1,755$			[(Mo ⁵⁺ =O)-(O ²⁻) ₄] - молибденильные центры
$g_{\perp} = 1,934, g_{\parallel} = 1,89$			[Mo ⁵⁺ -(O ²⁻) ₆] в фазах кристаллографического сдвига

Спектр ЭПР электрохимически полученного и прогретого на воздухе при 400 °С образца MoO₃ отличается от спектра исследованного ранее образца MoO₃ [1], полученного термической дегидратацией MoO₃·nH₂O: 1) присутствием сигнала F-центров с $g = 2.003$ и линий СТС от ^{95,97}Mo ($J = 5/2$); 2) меньшей интенсивностью сигналов 5-координированных Mo(V), особенно в координации вытянутой ромбически искаженной квадратной пирамиды; 3) присутствием ион-радикальной формы адсорбированного кислорода O₂⁻; 4) большей термической стабильностью парамагнитных центров Mo(V). Сходство образцов MoO₃ прежде всего состоит в том, что в них присутствуют состояния Mo(V) с различной симметрией кислородного окружения. Центры Mo(V), как известно, ответственны за многие функциональные свойства пленок Mo_{0.7}O_{3-n-x}: электрохромные, каталитические, адсорбционные.

Некоторые из наблюдаемых различий в спектрах ЭПР могут свидетельствовать о том, что в электрохимически полученном образце MoO₃ после термообработки в большом количестве присутствуют изолированные дефекты структуры, а не ассоциированные, как это, вероятно, наблюдается в химически полученных образцах. В первом случае количественно преобладают изолированные кислородные вакансии со стабилизированным в них электроном, а также 5-координированные Mo(V) в октаэдрической координации кислорода с ромбическим искажением. Такие изолированные центры дают, как правило, четкую картину СТС (от взаимодействия неспаренного электрона с магнитным моментом собственного ядра в случае центров Mo(V) или соседнего катиона молибдена - в случае F-центров и дырочных O⁻-центров). Отсутствие СТС от ядер ^{95,97}Mo в спектрах ЭПР Mo(V) образцов MoO₃, полученных химическими методами, объясняется особенностями их структуры, обеспечивающими возможность быстрого обмена электронами между Mo(V) и Mo(VI).

Эти особенности структуры могут быть обусловлены наблюдаемыми различиями в процессах кристаллизации MoO₃ из аморфного состояния и механизме формирования дефектов при нагревании образцов, полученных химическим и электрохимическим методами. Как следует из данных оп-

тической спектроскопии и ЭПР, продукты электроосаждения из молибдатных растворов содержат в большом количестве частично восстановленные формы молибдена, преимущественно Mo(V). При его нагревании происходит окисление Mo(V), однако некоторое количество центров Mo(V), регистрируемых методом ЭПР, сохраняется и после прокаливания при 600 °С. По этой причине наблюдаемый спектр ЭПР от прогретых образцов имеет форму, характерную для реокисненных образцов MoO₃ [7].

В высушенных пленках коллоидных растворов MoO₃·*n*H₂O состояние Mo(V) не обнаружено. Центры Mo(V) образуются в результате термической дегидратации ксерогелей и структурных перестроек. При кристаллизации MoO₃ со стабильной ромбической фазой, как показано в [2], наблюдается образование промежуточной гексагональной «рыхлой» структуры переменного состава, для которой характерно присутствие 5-координированных ионов Mo(V) - [Mo₅+-(O₂)₅-V_o].

В случае электрохимически полученного MoO₃ в отсутствие стабилизирующих гексагональную структуру катионов гексагональная фаза не образуется. На пути перехода от аморфной к стабильной ромбической структуре имеет место формирование наряду с моноклинной других фаз кристаллографического сдвига, содержащих в кристаллической решетке ОН-группы.

1. Ивановская М.И., Гурло А.Ч., Лютинская Е.В., Романовская В.В. // Журн. общ. химии 1997. Т. 67. № 11. С. 1788.
2. Гурло А.Ч., Ивановская М.И. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 12. С. 1466.
3. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. М., 1982.
4. Guefri A., Le Dao M. // J Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136. №8. P. 2435.
5. Котиков Д.А. // Сборник работ 57-й научной конференции студентов и аспирантов Белгосуниверситета / БГУ. Мн.. 2000. С. 112.
5. Dyrec K., Labanowska M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. Vol. 87. №7. P. 1003.
6. Serwicka E. // J. Solid State Chem. 1984. Vol. 51. №2. P. 300.
7. Mestl G., Verouggen N.F.D., Bosch E., Knozinger H. // Langmuir. 1996. Vol. 12. №12. P. 2961.

Поступила в редакцию 27.06.06.

Мария Ивановна Ивановская - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Дмитрий Анатольевич Котиков - кандидат химических наук, и. о. старшего научного сотрудника.