

D173-178

第2期  
1999年3月无机化学学报  
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 2  
March, 1999

## 钢表面彩色 Mo-S-Fe 簇合物膜

李道华\* 叶向荣 周益明 忻新泉\*

TG174.45

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

研究  $\text{MoS}_4^{2-}$  在钢表面发生配位化学反应所形成的具有装饰效果的多种彩色簇合物膜。FT-IR、F-IR、FT-Raman、XPS 和 AES 分析表明簇合物膜由 Fe、Mo、S、O 元素组成, 在膜表面铁以  $\text{Fe(II)}$ 、钼以  $\text{Mo(V)}$  状态存在, 而在膜内层以  $\text{Fe(I)}$ 、 $\text{Mo(IV)}$  和  $\text{Mo(V)}$  共存, S 和 O 都呈 -2 价。从 AES 深度分布曲线的组成恒定区求得了各元素的相对原子百分浓度和膜层厚度, 反应时间越长, 膜越厚, 膜为多分子层结构。

钢

关键词: 表面 Mo-S-Fe 簇合物膜 XPS AES

分类号: O614.81

钼 硫 铁 彩色 防腐处理

在前面的工作中我们研究了  $\text{Mo(W)S}_4^{2-}$  在金属铜和银表面的配位化学反应及形成的簇合物膜<sup>[1-6]</sup>。在铜表面得到了一系列不同颜色的  $\text{Mo(W)-S-Cu}$  簇合物膜, 可用于铜的表面修饰。当杂环化合物与簇合物膜复合时, 得到了既具有鲜艳的装饰效果, 又有较好的耐腐蚀性能的复合膜层。在银表面形成的  $\text{Mo(W)-S-Ag}$  簇合物膜层均为黑色, 用该膜层修饰的 Ag 电极对某些生物小分子如抗坏血酸和一些生物染料的电化学氧化还原反应有明显的催化作用, 是一种潜在的生物传感器和探针。由于基质金属的反应活性不同,  $\text{Mo(W)S}_4^{2-}$  在不同金属上的反应性及所生成的表面簇合物膜的组成、结构和性质也不同。本文主要报道用 FT-IR、F-IR、FT-Raman、XPS 和 AES 研究  $\text{MoS}_4^{2-}$  在铁表面形成的具有金属光泽的各种颜色不溶性 Mo-S-Fe 簇合物膜的组成和结构, 并探讨了膜层的形成机理。

## 1 实验部分

按文献<sup>[7]</sup>合成  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 。1Cr18Ni9Ti 不锈钢片用砂纸打磨, 经 MgO 粉除油, 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液活化 30 s 并用蒸馏水反复洗涤, 浸入 25℃、0.002 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  溶液中分别反应 5、10、30、50 min 等不同时间后取出, 依次用蒸馏水和丙酮洗涤, 并用冷风干燥, 相应得到了红棕、紫褐、墨绿、灰黑等各种彩色簇合物表面膜。红棕色膜经 250℃ 空气加热 1.5 h 后, 得蓝色膜。

FT-IR、F-IR 和 FT-Raman 光谱分别用 FT-66V 真空红外光谱仪和 FT-RFS100 拉曼光谱仪测定, 分别扫描 200、500 和 500 次。用美国 Perkin-Elmer PHI-550 ESCA/SAM 多功能电子能谱

收稿日期: 1997-12-30。 收修改稿日期: 1998-05-19。

国家自然科学基金(No 29631040)、江苏省自然科学基金(NO BJ97039)。

\* 通讯联系人。

\*\* 四川省西昌师专化学系。

第一作者: 李道华, 男, 31 岁, 讲师, 南京大学访问学者; 研究方向: 表面配位化学反应研究。

仪进行 XPS 和 AES 分析,以  $AlK\alpha(1486.6 \text{ eV})$  X 射线为激发源,分析室压力为  $10^{-7} \text{ Pa}$ ,溅射面积为  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ,结合能用  $C_{1s}(284.6 \text{ eV})$  进行标定,测定误差为  $\pm 0.1 \text{ eV}$ 。各种元素的 XPS 高分辨谱用计算机专用程序进行分峰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 簇合物膜的 FT-IR、F-IR 结果分析

簇合物膜、 $MoS_4^{2-}$  及其簇离子<sup>[7-9]</sup>的主要红外和远红外吸收列于表 1,结果表明各种颜色的簇合物膜都在  $500 \sim 543$ ,  $425 \sim 433$ ,  $325 \sim 378 \text{ cm}^{-1}$  处出现吸收,这表明膜层中 S 原子可分为两类:一类是桥基 S,当  $MoS_4^{2-}$  与铁表面发生配位化学反应时, $MoS_4^{2-}$  中的 S 原子提供电子对与铁表面的  $Fe^{2+}$  的  $3d$  空轨道形成 Mo-S-Fe 配位键,桥中 Mo-S 键比未配位的  $MoS_4^{2-}$  中 Mo-S 键减弱,其伸缩振动频率红移,在  $425 \sim 433$ ,  $325 \sim 378 \text{ cm}^{-1}$  处分别为 Mo-S 桥键和 Fe-S 桥键的特征振动;另一类是端基 S,未参与表面配位反应,端基 Mo-S 键增强而键长缩短,其伸缩振动频率升高。膜在  $869 \sim 956 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收与  $[Fe(MoS_4)_2O]^{3-}$  和  $MoOS_3^{2-}$  中 Mo-O 键的振动吸收接近,可以认为是在反应过程中  $MoS_4^{2-}$  离子中部分 S 被 O 取代形成  $MoO_nS_{4-n}^{2-}$  ( $n=1 \sim 3$ ) 离子的结果。蓝色膜的振动吸收变化不大,表明 Mo-S-Fe 键仍然存在。

表 1 簇合物膜、 $MoS_4^{2-}$  及其簇离子的主要红外和远红外吸收

Table 1 Principal FT-IR, F-IR Data of the Cluster Compound Films,  $MoS_4^{2-}$  and their Cluster Ions

specimen	$\nu_{Mo-S}(\text{term})$	$\nu_{Mo-S}(\text{br})$	$\nu_{Fe-S}(\text{br})$	$\nu_{Mo-O}$
Mo-S-Fe film				
red-brown	500, 519, 543	425, 431	378, 353, 338, 325	955
puce	499, 518, 542	425, 433	379, 341, 327	956
invisible green	501, 541	426, 434	378	951
gray-black	500, 518, 543	426, 432	377	869
blue	498, 520, 542	425	378	955
$MoS_4^{2-}$	480			
$MoOS_3^{2-}$	485			835
$[Fe(MoS_4)_2O]^{3-}$	488, 465	420, 435	342	920, 880
$[Fe(MoS_4)_2O]^{2-}$	486	439	349	
$[Fe_3S_7(SCH_2CH_2OH)Cl]$			395, 325	

### 2.2 膜层的 FT-Raman 结果分析

簇合物膜及  $MoS_4^{2-}$  的 FT-Raman 特征频率列于表 2。由表 2 可知,在  $548$ ,  $436$ ,  $318 \sim 378 \text{ cm}^{-1}$  左右分别为端基 Mo-S 键、桥基 Mo-S 键和 Fe-S 桥键的特征吸收<sup>[9,10]</sup>。这些结果都从另一方面说明  $MoS_4^{2-}$  与钢表面发生配位化学反应而形成了 Mo-S-Fe 配位键。

### 2.3 红棕色膜的 XPS 和 AES 分析

#### 2.3.1 膜层的元素组成

用 XPS 和 AES 对簇合物膜在  $Ar^+$  溅射前后的组成元素进行分析,不同颜色膜层所得结果相似。 $Ar^+$  溅射前,在 XPS 全扫描中检测到了  $Fe_{2p}$ ,  $Fe_{3p}$ ,  $Fe(A)$ ,  $Mo_{3d}$ ,  $Mo_{3p}$ ,  $S_{2p}$ ,  $O_{1s}$ ,  $O_{2s}$ ,  $O(A)$ ,  $C_{1s}$  信号峰( $0 \sim 1000 \text{ eV}$ ), AES 中检测到了 Mo、S、Fe、O、C 信号, $Ar^+$  溅射 10 min 后 C 峰消失,其余峰保留,说明元素 C 只存于膜层表面,系污染造成,膜层由 Fe、Mo、S、O 元素组成,

是  $\text{MoS}_4^{2-}$  与钢表面反应的结果, 与 FT-IR、F-IR 和 FT-Raman 光谱分析完全一致。

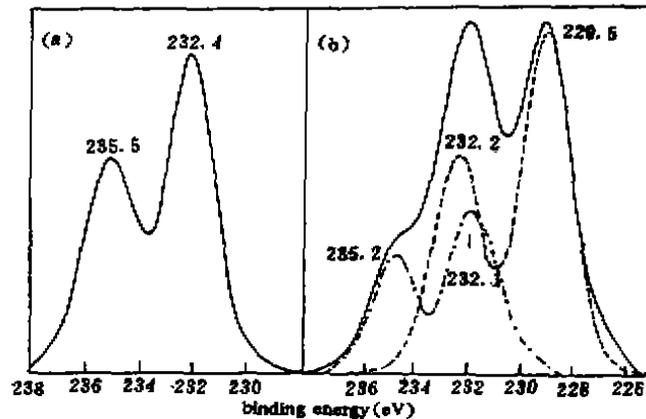
表 2 簇合物膜和  $\text{MoS}_4^{2-}$  的拉曼特征频率

Table 2 FT-Raman Characteristic Frequencies of the Cluster Compound Films and  $\text{MoS}_4^{2-}$   $\text{cm}^{-1}$

specimen	$\nu_{\text{Mo-S}}(\text{term})$	$\nu_{\text{Mo-S}}(\text{br})$	$\nu_{\text{Fe-S}}(\text{br})$
Mo-S-Fe film			
red-brown	548	431	318
gray-black	542	436	340
blue	549	439	341, 378
$\text{MoS}_4^{2-}$	479, 456		

### 2.3.2 膜层组成元素的价态

组成簇合物膜的各元素的高分辨 XPS 谱是在  $\text{Ar}^+$  溅射 10 min 后组成基本恒定时测定的, 可以作为确定膜层中元素价态的依据。图 1 是红棕色膜层中  $\text{Mo}_{3d}$  的高分辨 XPS 谱, 图 1 表明, 在溅射前 Mo 的结合能与  $\text{MoO}_3$  (或  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) 中 Mo 的  $3d_{5/2}$  232.6 和  $3d_{3/2}$  235.8 eV<sup>[11]</sup> 接近, 这表明在膜层表面 Mo 是以  $\text{Mo(VI)}$  状态存在, 但比  $\text{MoS}_4^{2-}$  中  $\text{Mo}_{3d}$  的结合能升高, 这是由于形成了 Mo-S-Fe 键, Mo 的电子云密度下降导致结合能升高。溅射 10 和 21 min 后, 出现一个新峰, 与  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoO}_2$  的  $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$  结合能 229.6 eV<sup>[13]</sup> 相近, 说明在膜层内部以  $\text{Mo(IV)}$  和  $\text{Mo(VI)}$  两种价态共存。这是由于  $\text{MoS}_4^{2-}$  与铁反应成膜时, 钼被铁还原或  $\text{Ar}^+$  溅射时也可能使之还原为  $\text{Mo(IV)}$ 。



(a) no sputtering

(b) after sputtering 10 min

图 1 红棕色膜的  $\text{Mo}_{3d}$  高分辨 XPS 谱

Fig. 1 High resolution XPS spectra of  $\text{Mo}_{3d}$  in the red-brown film

红棕色膜层的  $\text{S}_{2p}$  高分辨谱显示(表 3), 溅射前膜层  $\text{S}_{2p}$  结合能分别与  $\text{SO}_4^{2-}$  (168.5 eV)、 $\text{SO}_3^{2-}$  (166.5 eV)、 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  (162.2 eV) 相近<sup>[12]</sup>, 这表明膜表面含有 +6、+4、-2 价硫, 其中 -2 价 S 可以认为是  $\text{MoS}_2$  与  $\text{MoO}_n\text{S}_{4-n}^{2-}$  中的硫信号。溅射 10 和 21 min 后, 膜层  $\text{S}_{2p}$  结合能对应于  $\text{MoS}_2$  结构中 -2 价硫, 这表明膜内部 S 为 -2 价, 端 S 和桥 S 结合能无明显差别。

红棕色膜层中  $\text{Fe}_{2p}$  的高分辨 XPS 谱显示(表 3), 溅射前膜中的  $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$  与  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中

Fe(II)的结合能(710.8~711.2 eV)<sup>[12]</sup>相近,表明在膜表面以 Fe(II)状态存在。溅射 10 min 后,膜表面的 Fe(II)峰消失而出现 709.6 eV 峰,与 FeO 和 FeS 中的 Fe(I)的结合能<sup>[13]</sup>接近,说明在膜层内部铁以 Fe(I)状态存在。溅射 21 min 后,Fe<sub>2p</sub>结合能为 709.4 eV[Fe(I)]和 707.0 eV[Fe]两个峰,说明已接近铁基体而出现了单质铁。膜层中 Fe(I)的存在是因为在成膜过程中铁表面发生氧化所致,在膜表面存在的 Fe(II)是 Fe(I)被空气氧化的结果。

### 2.3.3 膜层厚度及元素含量

在 Ar<sup>-</sup> 不断溅射膜层的同时,用 AES 结合深度剖析技术定量测定元素的相对原子百分含量,得到了图 2 所示的红棕色膜层的元素组成的 AES 深度分布曲线。从图 2 可知,刻蚀时间在 5~40 min 之间膜层的组成基本恒定,继续溅射时,Fe 的浓度迅速上升,Mo、S、O 浓度下降,说明已溅射到 Fe 基体。从组成恒定区求得膜层的大致元素组成为:Fe 26.3%、Mo 14.3%、S 33.6%、O 25.6%。利用 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为标准,在实验条件下的溅射速度约为 5 nm/min,由此可计算出红棕色膜的厚度约为 175 nm。

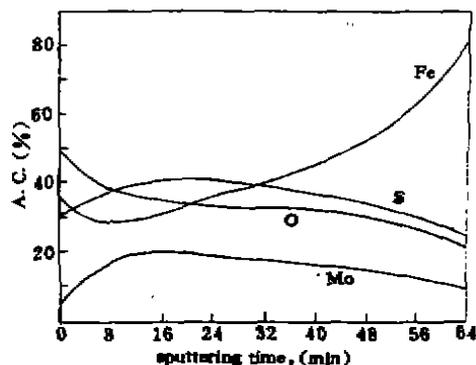


图 2 红棕色膜的 AES 深度剖析曲线

Fig. 2 AES depth profile curves of the red-brown film

### 2.4 其他部分彩色膜的 XPS 和 AES 分析

XPS 和 AES 对铁表面其他部分彩色膜层的元素组成、价态和厚度进行了分析,其结果列于表 3 和表 4 中。从表中数据可知,不同颜色膜组成元素及其存在价态相同,在膜表面均以 Mo(VI)、Fe(II)和 S(+6、+4、-2)存在,在膜内层以 Mo(IV)、Mo(VI)、Fe(I)和 S(-2)存在。但组成元素的百分含量和膜层厚度不同,厚度与反应时间有关,时间越长,膜越厚,膜为 Fe 与 MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> 发生配位化学反应生成的表面多分子层。膜层呈现不同颜色的原因与膜的组成变化和膜厚度不同有关。

表 3 不同颜色簇合物膜中 Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>、Mo<sub>3d<sub>5/2</sub></sub>和 S<sub>2s</sub>的结合能

Table 3 Binding Energies of Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, Mo<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> and S<sub>2s</sub> in Various Colour Cluster Compound Films

specimen	binding energy	binding energy	binding energy
	Fe <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> /eV	Mo <sub>3d<sub>5/2</sub></sub> /eV	S <sub>2s</sub> /eV
red-brown film			
before sput.	711.2	232.4	168.5, 166.2, 162.7
sput. 10 min	709.6	232.2, 229.5	161.9
sput. 21 min	709.4, 707.0	232.1, 229.4	162.0
blue film			
before sput.	711.3	232.1	168.6
sput. 10 min	710.9, 709.2	232.3, 229.3	168.3, 161.7
sput. 21 min	709.5, 706.8	232.2, 229.0	162.1, 161.5
gray-black film			
before sput.	711.1	232.2	168.2, 162.6
sput. 10 min	709.4	232.5, 229.2	163.0, 161.5
sput. 21 min	709.3, 707.1	232.3, 229.0	161.6

表 4 不同颜色簇合物膜厚度及元素含量

Table 4 Film Thickness and Elemental Composition of Various Colour Cluster Compound Films

specimen	film thickness/nm	composition (A. C. %) of the film			
		Fe	Mo	S	O
Mo-S-Fe film					
red-brown	175	26.3	14.3	33.6	25.6
blue	225	49.2	9.9	3.1	37.3
gray-black	330	39.8	12.3	32.5	15.7

加热后膜层所含元素种类及价态不变,但其元素分布有所改变。膜表面氧化加剧,膜内层部分-2价S被氧化为+4和+6价S并向膜表面扩散,在组成恒定区Mo、S含量减少,这是因为加热使Mo、S向内层渗透并使膜厚度增加。

### 3 结 论

通过化学浸渍法 $\text{MoS}_4^{2-}$ 在钢表面发生配位化学反应可获得装饰性良好的彩色Mo-S簇合物膜。膜由Fe、Mo、S、O元素组成,在膜内部其化合价分别为+2、+4(+6)、-2、-2。AES测得膜的厚度及各组成元素的相对百分含量,反应时间越长,膜越厚,膜是具有多分子层结构的复杂体系。各元素在膜层表面以 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 形式存在,而在膜内则以Mo-S-Fe簇合物、 $\text{MoS}_2$ 及FeO等形式共存。

### 参 考 文 献

- [1] Ye X. R., Hou H. W., Xin X. Q., Hammer C. F. *Applied Surface Science*, 1995, 89, 151.
- [2] Ye X. R., Xin, X. Q., Zhou H. N. *Plat. & Surf. Finish*, 1998, 63(5), 142.
- [3] Ye X. R., Xin X. Q., Hammer C. F. *Applied Spectroscopy*, 1995, 11(2), 1583.
- [4] Ye X. R., XIN F. B., XIN X. Q. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27(6), 659.
- [5] Ye Xiang-Rong(叶向荣), HOU Hong-Wei(侯红卫), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Yanqiang Huaxue Xuebao (Chinese J. Appl. Chem.)*, 1995, 12(2), 5.
- [6] Ye Xiang-Rong(叶向荣), XI Xin-Quan(忻新泉) *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, 1995, 35, 462.
- [7] McDonald J. W., Friesen G. D., Rosenhein L. D., Newton W. E. *Inorg. Chim. Acta*, 1983, 72, 205.
- [8] Muller A., Diemann E., Jostes R., Bogge H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1981, 20, 934.
- [9] ZHANG Zhi-Gui(张致贵), GUO Chun-Xiao(郭纯孝), FAN Yu-Guo(樊玉国) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)* 1986, 2(1), 32.
- [10] Muller A., Schmidt K. H. *Coord. Chem. Rev.*, 1974, 14, 115.
- [11] Urgen M., Stole U., Kirchheim R. *Corros. Sci.*, 1990, 30, 377.
- [12] Wagner C. D., Riggs W. M., Daris L. E., Moulder J. F., Muilenberg, G. E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp; Eden Praire, MN, 1979.
- [13] Guenhour A., Faucheu J., Ben B. A. *Corrosium*, 1988, 44(4), 214.

**COLOURED Mo-S-Fe CLUSTER COMPOUND FILMS ON STEEL SURFACE**LI Dao-Hua<sup>\*,\*</sup> YE Xiang-Rong ZHOU Yi-Ming XIN Xin-Quan<sup>\*</sup>*(Coordination Chemistry Institute of Nanjing University, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing 210093)*

Cluster compound films with various colours for decorative purpose had been formed by the coordination reactions of  $\text{MoS}_4^{2-}$  on the surface of steel. The results of FT-IR, F-IR, FT-Raman, XPS and AES analyses showed that the cluster films were composed of the elements Fe, Mo, S and O. Fe existed as Fe(III) and Mo existed as Mo(VI) in the surface of the films, but as Fe(II), Mo(IV) and Mo(V) in the internal layer of the films, S and O were  $-2$  valence states. The relative atomic percent contents and the thickness of the films were calculated at the constant elemental composition section on the AES profile curves. The longer the reaction time, the thicker the films, thus a multimolecular layer structure of the films was verified.

**Keywords:** surface Mo-S-Fe cluster compound films XPS AES