

# 锡表面 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ 彩色簇合物膜的组成与结构研究\*

李道华, 江文世

(西昌学院 四川西昌 615013)

摘要:通过 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{W})\text{S}_4$ 溶液浸渍,在金属Sn表面获得了不溶性且具有金属光泽的 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ 彩色簇合物膜。FT-IR、F-IR、FT-Raman、XPS和AES研究表明,簇合物膜中存在 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ 、端基 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S}$ 和端基 $\text{Mo}(\text{W})\text{-O}$ 键,膜层由 $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_4$ 、Sn和O元素组成,膜为多分子层结构,从AES深度分布曲线的组成恒定区求得了元素的相对原子百分数和膜层厚度。

关键词:  $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$  彩色簇合物膜 组成 结构

中图分类号: O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1008-4169(2004)03-0043-04

## 0 引言

$\text{Mo}(\text{W})\text{S}_4^{2-}$ 是一种低毒、低污染和低剂量的金属表面钝化剂,本文研究了 $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_4^{2-}$ 在金属锡表面的配位化学反应及形成的不溶性彩色簇合物膜。采用 FT-IR、F-IR、FT-Raman、XPS 和 AES 研究了  $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_4^{2-}$  在金属锡表面的成键特征和波谱变化,探讨了簇合物膜的组成、结构、化学状态和形成机理。

## 1 实验部分

### 1.1 彩色簇合物膜的制备

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 按文献合成<sup>[1]</sup>。纯度为99.99%的金属Sn片经沾有MgO粉的砂纸打磨,用丙酮洗去油污,5% $\text{HNO}_3$ 溶液活化5s并用去离子水反复洗涤。在室温下浸入0.002 mol·L<sup>-1</sup>  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 溶液中反应20min后取出,依次用蒸馏水和丙酮洗涤,并用冷风干燥,得到了金属锡表面 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ 彩色簇合物膜。

### 1.2 FT-IR、F-IR和FT-Raman光谱测试

FT-IR、F-IR用FT-66V真空红外光谱仪测定,分辨率为4.0 $\text{cm}^{-1}$ ,分别扫描200次和500次,FT-Raman光谱用FT-RFS100拉曼光谱仪测定,分辨率为4.0 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描500次。

### 1.3 XPS和AES测试

用美国Perkin-Elmer PHI-550 ESCA/SAM多功

能电子能谱仪进行XPS和AES分析,以Al K $\alpha$  (1486.6eV)X射线为激发源,分析室压力为10<sup>-7</sup>Pa,溅射面积为5 $\times$ 5 $\text{mm}^2$ ,结合能用C<sub>1s</sub>(284.6eV)标定,测定误差为 $\pm 0.1\text{eV}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ 簇合物膜的FT-IR、F-IR和FT-Raman结果分析

用FT-IR、F-IR和FT-Raman光谱分析簇合物膜的成键特征。 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ 簇合物膜、 $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_4^{2-}$ 及其簇离子<sup>[1]</sup>的主要红外和远红外特征吸收见表1,结果表明, $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ 簇合物膜中S原子可分为两类:一类是桥基S,当 $\text{MoS}_4^{2-}$ 或 $\text{WS}_4^{2-}$ 与锡表面发生配位化学反应时,形成 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ 配位键,桥中 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S}$ 键比未配位的 $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_4^{2-}$ 减弱,其伸缩振动频率减小;另一类是端基S,未参与表面配位化学反应,端基 $\text{Mo}(\text{W})\text{-S}$ 键增强而键长缩短,其伸缩振动频率蓝移。膜在956~969 $\text{cm}^{-1}$ 和768~789 $\text{cm}^{-1}$ 处吸收分别与 $[\text{Sn}(\text{MoOS}_3)_2]^{2-}$ 中 $\text{Mo}=\text{O}$ 和 $[\text{Sn}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$ 中 $\text{W}=\text{O}$ 键的振动吸收接近,可以认为是在反应过程中 $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_4^{2-}$ 中部分S被O取代形成 $\text{Mo}(\text{W})\text{O}n\text{S}_{4-n}^{2-}$ ( $n=1\sim 3$ )离子的结果,膜层中存在端基 $\text{Mo}=\text{O}$ 键和端基 $\text{W}=\text{O}$ 键。

作为红外光谱的补充,由FT-Raman特征频率可知, $\text{Mo-S-Sn}$ 簇合物膜在511~518、430~433、321~

收稿日期: 2004-06-09

\* 四川省教育厅自然科学基金重点项目(2002A114和2004A044);四川省教育厅青年基金资助项目(2000-B33)。

作者简介:李道华(1966—),男,化学系副教授,主要从事金属表面配位化学、分子结构和纳米材料研究。

表1  $Mo(W)-S-Sn$ 簇合物膜、 $Mo(W)_4S_4^{2-}$ 及其簇离子的特征红外吸收和拉曼特征频率( $cm^{-1}$ )

样品	$\nu_{Mo(W)-S}$ (端基)	$\nu_{Mo(W)-S}$ (桥基)	$\nu_{Sn-S}$ (桥基)	$\nu_{Mo(W)-O}$
<b>Mo-S-Sn膜</b>	$\nu_{Mo-S}$	$\nu_{Mo-S}$	$\nu_{Sn-S}$	$\nu_{Mo-O}$
金黄色	526, 518, 503, 512*	436, 427, 401, 372, 430*	346, 313, 326*	958
橙红色	528, 511, 502, 518*	430, 421, 406, 371, 433*	340, 312, 329*	969
玫瑰红	530, 510, 506, 511*	432, 429, 402, 373, 431*	342, 320, 321*	956
$[Sn(MoS_4)_2]^{2-}$	502, 481	446, 431	326	
$[Sn(MoOS_3)_2]^{2-}$	499, 486	451	329	920, 901
$MoS_4^{2-}$	480, 479*, 456*			
$MoOS_3^{2-}$	485			835
$MoO_2S_2^{2-}$	490			792, 830
$MoS_2$		384, 470		
<b>W-S-Sn膜</b>	$\nu_{W-S}$	$\nu_{W-S}$	$\nu_{Sn-S}$	$\nu_{W-O}$
浅黄色	516, 511, 502, 510*	429, 426, 410, 369, 432*	352, 311, 325*	770
红褐色	512, 510, 501, 508*	430, 427, 409, 371, 433*	351, 319, 326*	768
蓝紫色	520, 518, 506, 508*	438, 431, 416, 372, 436*	356, 320, 327*	789
$[Sn(WS_4)_2]^{2-}$	491, 486	451, 430	321	
$[Sn(WOS_3)_2]^{2-}$	490, 482	456, 439	327	788
$WS_4^{2-}$	460, 485*, 459*			
$WO_2S_2^{2-}$	490, 499			850, 795

329 $cm^{-1}$ , W-S-Sn簇合物膜在508~510、432~436、325~327 $cm^{-1}$ 分别为端基 $Mo(W)-S$ 键、桥基 $Mo(W)-S$ 键和Sn-S桥键的特征吸收,其结果从另一方面说明 $Mo(W)_4S_4^{2-}$ 与锡表面发生反应而形成了 $Mo(W)-S-Sn$ 配位键。膜由 $Mo(W)-S-Sn$ 簇合物和 $Mo(W)_4S_4^{2-}$ 组成。

2.2  $Mo(W)-S-Sn$ 簇合物膜的XPS和AES分析

2.2.1 膜层的元素组成

用XPS和AES研究簇合物膜的元素组成,不同颜色膜层所得结果相似。图1为Mo-S-Sn金黄色膜层溅射前后的XPS全扫描图,图1表明,Ar<sup>+</sup>溅射前检测

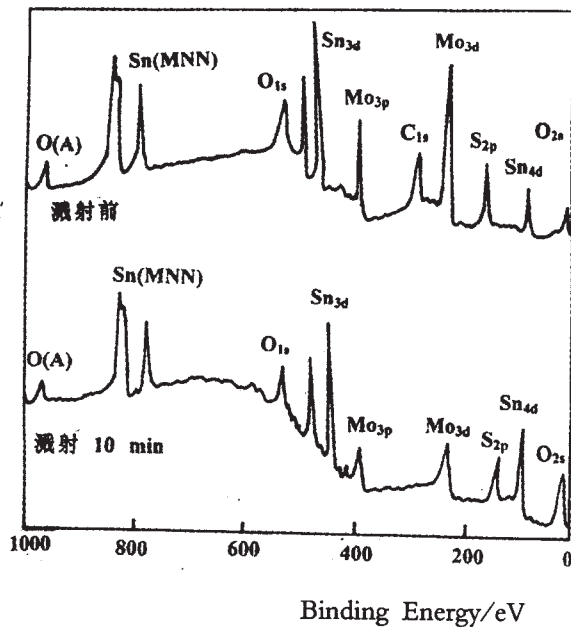


图1 Mo-S-Sn金黄色膜层的XPS全扫描图

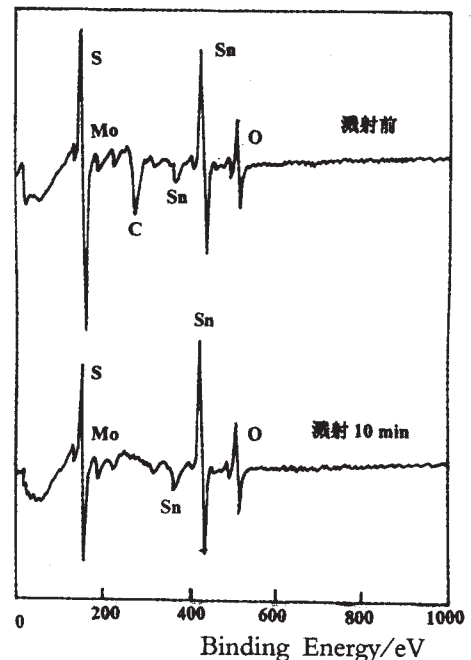


图2 Mo-S-Sn金黄色膜层的AES图

到了 $\text{Sn}_{3s}$ 、 $\text{Sn}_{3p}$ 、 $\text{Sn}_{3d}$ 、 $\text{Sn}(\text{MNN})$ 、 $\text{Sn}_{4s}$ 、 $\text{Sn}_{4p}$ 、 $\text{Mo}_{3d}$ 、 $\text{Mo}_{3p}$ 、 $\text{S}_{2p}$ 、 $\text{O}_{1s}$ 、 $\text{O}_{2s}$ 、 $\text{O}(A)$ 、 $\text{C}_{1s}$ 信号峰(0~1000eV), $\text{Ar}^+$ 溅射10min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,Mo-S-Sn金黄色膜层由Sn、Mo、S和O元素组成。

从Mo-S-Sn金黄色膜层溅射后的AES图(图2所示)中也检测到了Sn、Mo、S和O信号,同样说明金黄色膜层由Sn、Mo、S和O元素组成,是 $\text{MoS}_4^{2-}$ 与锡表面反应的结果,与FT-IR、F-IR和Raman光谱结果一致。

2.2.2 膜层组成元素的价态

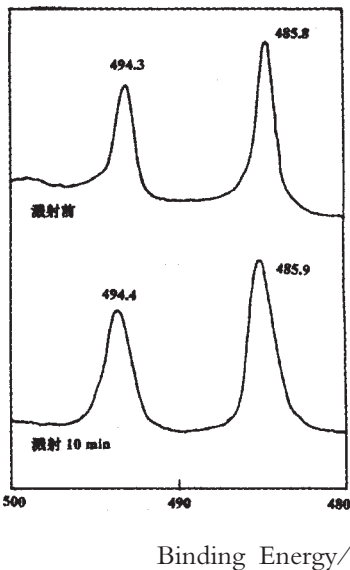


图3 Mo-S-Sn金黄色膜层中 $\text{Sn}_{3d}$ 的高分辨XPS谱

图3是膜层中 $\text{Sn}_{3d}$ 的高分辨谱,结果表明,溅射前及溅射10min、30min膜层的 $\text{Sn}_{3d}$ 的结合能分别为485.8、485.9、486.0eV,对应于 $\text{SnS}$ 中 $\text{Sn}(+2)$ 的结合能,表明在膜层中锡以+2价存在,膜层中 $\text{Sn}^{2+}$ 的存在是因为在成膜过程中锡表面发生氧化所致。

膜层的 $\text{S}_{2p}$ 高分辨谱显示,溅射前及溅射10min、30min膜层的 $\text{S}_{2p}$ 分别为162.7、162.5和162.1eV,这些都属于Mo-S-Sn配位键配位后S的电子云密度降低,其内层电子更难激发,以致于其结合能比未配位的 $\text{MoS}_4^{2-}$ 离子略有升高。

2.2.3 膜层厚度及元素含量

在 $\text{Ar}^+$ 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4所示的膜层的元素组成的AES深度分布曲线。从图4可知,刻蚀时间在5~35min之间膜层的组成基本恒定,继续溅射时,Sn的浓度迅速上升,Mo、S、O浓度下降,说明已溅射到Sn基体。从组成恒定区求得

Mo-S-Sn金黄色簇合物膜中 $\text{Mo}_{3d}$ 的高分辨XPS谱表明,溅射前 $\text{Mo}_{3d}$ 的结合能232.2和235.3eV与 $\text{MoO}_3$ (或 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )中 $\text{Mo}_{3d}$ 的结合能接近,表明膜表面Mo呈+6价。簇合物膜中 $\text{Mo}_{3d}$ 的结合能比 $\text{MoS}_4^{2-}$ 中 $\text{Mo}_{3d}$ 的结合能230.0eV升高,这是由于Mo-S-Sn键的形成使Mo电子云密度下降所致。 $\text{Ar}^+$ 分别溅射10min和30min后, $\text{Mo}(+6)$ 的235.3eV(235.2eV)仍然保持,但峰强度减弱,同时又出现一个229.3eV(229.6eV)新峰,与 $\text{MoS}_2$ 中 $\text{Mo}_{3d}$ 的结合能接近,说明在膜内部Mo以+6、+4价共存。

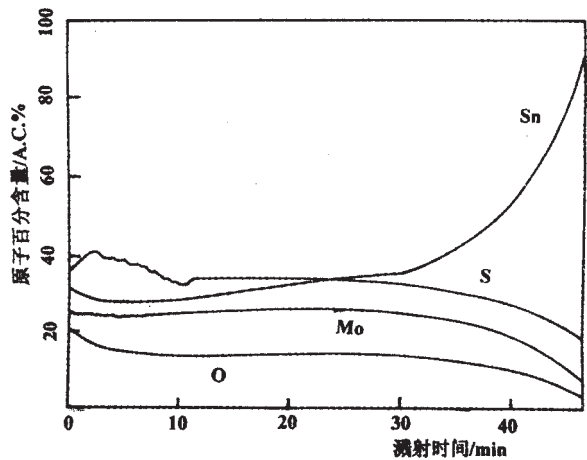


图4 金黄色Mo-S-Sn簇合物膜的AES深度剖析曲线

膜层的大致元素组成为 Sn28.3%、Mo20.8%、S33.6%、O17.1%。利用 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 作为标准,在实验条件下的溅射速率约为5nm/min,由此可计算出Mo-S-Sn金黄色簇合物膜的厚度约为150nm。膜为Sn与 $\text{MoS}_4^{2-}$ 发生配位化学反应生成的表面多分子层。

3 结论

$\text{Mo}(W)_4^{2-}$ 与金属Sn表面发生配位化学反应,获得了不溶性且具有良好装饰效果的Mo(W)-S彩色簇合物膜。膜层中各元素在膜内部分别以 $\text{Mo}(W)$ -S-Sn簇合物、 $\text{MoS}_4^{2-}$ 和 $\text{SnO}$ 等形式存在, $\text{Mo}(W)$ 在膜层表面呈 $\text{Mo}^{6+}$ ( $\text{W}^{6+}$ ),在膜内层以 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{Mo}^{4+}$ ( $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{W}^{4+}$ )存在,而金属Sn、S、O在膜层表面分别以 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{S}^{6+(4+2-)}$ 、 $\text{O}^{2-}$ 形式存在,而在膜内部分别以 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{O}^{2-}$ 形式存在。 $\text{Mo}(W)$ -S-Sn彩色簇合物膜可以描述为多层结构,外层已被部分氧化,内层存在

MoS<sub>4</sub>或WS<sub>2</sub>单元,膜层为多分子层组成的复杂体系。

表 2 Mo(W)-S-Sn彩色簇合物膜层中组成元素的结合能

样品	Ar <sup>+</sup> 溅射时间/min	结合能/eV	结合能/eV	结合能/eV	结合能/eV
<b>Mo-S-Sn膜</b>		<b>Sn<sub>3d5/2</sub></b>	<b>SnM<sub>4</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub></b>	<b>Mo<sub>3d5/2</sub></b>	<b>S<sub>2p</sub></b>
金黄色	溅射前	485.8	816.1	231.5	168.3,162.7
	溅射10min	485.9	816.2	232.6,229.1	162.5
	溅射30min	486.0	817.0	231.8,229.5	162.1
橙红色	溅射前	485.7	816.3	231.7,229.3	168.4,162.1
	溅射10min	485.4	816.2	231.6,229.2	162.1
	溅射30min	485.9	816.9	231.9,229.3	162.2
玫瑰红	溅射前	485.8	816.4	231.8,229.4	168.5,166.2,162.7
	溅射10min	485.6	816.5	232.3,229.2	161.9
	溅射30min	485.7	816.6	232.6,229.3	162.0
<b>W-S-Sn膜</b>		<b>Sn<sub>3d5/2</sub></b>	<b>SnM<sub>4</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub></b>	<b>W<sub>4f7/2</sub></b>	<b>S<sub>2p</sub></b>
浅黄色	溅射前	485.8	816.9	35.3	168.7,165.7
	溅射10min	485.7	816.8	34.8,32.1	161.6,162.2
	溅射30min	485.9	816.6	35.1,32.6	161.6,162.3
红褐色	溅射前	485.7	816.7	35.8	161.7,162.2
	溅射10min	486.1	816.5	35.6,32.2	161.8,162.5
	溅射30min	486.0	816.9	34.6,32.3	161.9,162.1
蓝紫色	溅射前	485.9	816.7	35.9	161.7,162.0
	溅射10min	485.8	816.5	34.5,32.2	161.8,162.3
	溅射30min	485.7	816.8	34.8,32.6	161.5,162.5

表 3 Mo(W)-S-Sn彩色簇合物膜层的厚度、组成和元素的价态

样品	膜层厚度/nm	组成/A.C.%				组成元素的价态							
		Sn	Mo	S	O	外层				内层			
<b>Mo-S-Sn膜</b>		<b>Sn</b>	<b>Mo</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>Sn</b>	<b>Mo</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>Sn</b>	<b>Mo</b>	<b>S</b>	<b>O</b>
金黄色	150	28.3	20.8	33.6	17.1	+2	+6	+6,+4,-2	-2	+2	+6	-2	-2
橙红色	180	32.1	19.6	28.9	19.2	+2	+6	+6,+4,-2	-2	+2	+6	-2	-2
玫瑰红	220	36.2	20.1	30.2	13.3	+2	+6	+6,+4,-2	-2	+2	+6	-2	-2
<b>W-S-Sn膜</b>		<b>Sn</b>	<b>W</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>Sn</b>	<b>W</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>Sn</b>	<b>W</b>	<b>S</b>	<b>O</b>
浅黄色	160	30.6	20.3	33.1	15.8	+2	+6	+6,+4,-2	-2	+2	+6	-2	-2
红褐色	190	31.2	19.1	30.2	19.3	+2	+6	+6,+4,-2	-2	+2	+6	-2	-2
蓝紫色	260	29.5	19.6	32.9	17.8	+2	+6	+6,+4,-2	-2	+1	+6	-2	-2

参考文献:

[1]李道华.光谱法研究钢铁表面彩色Mo-S-Fe簇合物膜[J].

化学研究与应用,2004,16(3)

[2]王建祺,吴文辉,冯大明.电子能谱学引论[M].北京:国防

工业出版社,1992:559~560.

## Investigation on Constitution and Structure of the Colored Mo(W)-S-Sn Cluster Compound Film on Tin Surface

LI Dao-hua, Jiang Wen-shi

(Xichang College, Xichang, Sichuan 615013)

**Abstract** Colored Mo(W)-S-Sn cluster compound film as an insoluble metallic luster was (下转 48 页)

情得到显著控制的成效。

病,又大力发展了生产,增加疫区农民收入,减少支

4.2 利用放养鱼鸭采食钉螺,既能有效防治血吸虫

出,一举多得。

佑君、裕隆、小庙试区螺情、耕牛及人群血吸虫病感染率变化表

项 目	1994年	1995年	1996年	1997年	1998年	1999年	1999年比1994年下降率(%)
钉螺感染率(%)	0.0421					0.0206	61.456
感染钉螺密度(只/0.11m <sup>2</sup> )	0.00473					0.000163	57.667
钉螺面积(m <sup>2</sup> )	1452122					1250302	25.777
耕牛感染率(%)	20.66	11.99	9.21	7.45	6.04	5.03	74.315
人群感染率(%)	7.7	5.6	5.65	8.5	5.27	4.76	26.266
病牛逐年减少(只)		285	404	453	469	539	215(头)

## Research on Demonstrating Experimental Technology of Raising Killing Snail to Prevent Japanese Snail Fever in Xichang

Xu Yong-dong

(Bureau of Animal Husbandry of Xichang of Sichuan Province, Xichang, Sichuan 615000)

**Abstract:** In order to explore the technology of raising killing snail to prevent japanese snail fever some experimental fish pools, creeks and paddy fields were picked out for raising fish and ducks feeding on killing snails to prevent japanese snail fever. After five years' demonstrative research and popularization, the epidemic is drastically under control and snail infection rate and density have dropped by 71.84% and 80.00% respectively. Infection rates of ploughing oxen and human beings have dropped by 73.36% and 48.05% respectively, with apparent social economic and ecological benefits.

**Key Words:** Killing Snail Raising; Snail Fever; Experiment and Demonstration

(上接 46 页)

coated on tin surface by immersing in  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{W})\text{S}_4$  solution. The results of FT-IR, F-IR, FT-Raman, XPS and AES analyses have indicated the existence of  $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ , terminal  $\text{Mo}(\text{W})\text{-S}$  and  $\text{Mo}(\text{W})\text{-O}$  bonds in the cluster film which was composed of the elements  $\text{Mo}(\text{W})$ , S, Sn and O. A multimolecular layer structure of the films has been verified. The relative atomic percent contents and thickness of the film was calculated at the constant elemental composition section on the AES profile curves.

**Key words:**  $\text{Mo}(\text{W})\text{-S-Sn}$ ; Colored Cluster Compound Films; Constitution; Structure