

## Образование поликристаллического оксида молибдена на аноде в разряде с водным катодом при атмосферном давлении

А. В. Хлюстова, Н. А. Сироткин, В. А. Титов, Л. А. Кузьмичева

*При горении разряда постоянного тока с водным катодом и анодом из молибдена наблюдалось образование поликристаллического осадка на аноде при токе разряда 60–70 мА. Полученный продукт изучен с использованием методов рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. Показано, что на аноде осаждается оксид молибдена  $MoO_3$  в  $\alpha$ -модификации. В спектрах излучения разряда обнаружены линии атомов молибдена. Исследовано влияние условий горения разряда на формирование продукта. Показано, что поликристаллический оксид практически не осаждается при использовании разряда с металлическим катодом и разряда в аргоне с водным катодом.*

*Ключевые слова:* плазма, газовый разряд, водный катод, оксид молибдена.

### Введение

Оксид молибдена  $MoO_3$  является перспективным материалом для использования в качестве фотокатализатора [1], фотохромного и электрохромного материала [2, 3], а также при производстве литий-ионных батарей и светоизлучающих диодов [4–6]. Наночастицы оксида молибдена обладают бактерицидными свойствами [7–10] и могут быть использованы для уничтожения раковых клеток [11].

Известны несколько полиморфных модификаций  $MoO_3$ : стабильная при нормальных условиях орторомбическая  $\alpha$ - $MoO_3$ , а также метастабильные моноклинная  $\beta$ - $MoO_3$  и гексагональная  $h$ - $MoO_3$  фазы. Последняя образуется при гидротермальном синтезе [12–15]. Оксид молибдена в метастабильной модификации  $\beta$ - $MoO_3$  был получен с использованием микроплазмы СВЧ-разряда при атмосферном давлении [16–18], а в  $\alpha$ -фазе – в плазме дугового разряда [19, 20], наносекундного им-

пульсного разряда между двумя металлическими электродами [21], а также – в микроволновом разряде [22]. Пленки поликристаллического оксида молибдена были получены также при горении контактного разряда в водном растворе буры в присутствии этиленгликоля на молибденовых пластинах, которые использовали в качестве катода [23].

В данной статье представлены результаты, которые показывают возможность синтеза  $MoO_3$  на молибденовом аноде при горении разряда постоянного тока с водным катодом при атмосферном давлении.

### Экспериментальная установка и методы измерений

Разряд постоянного тока при атмосферном давлении возбуждали в замкнутой ячейке, схема которой детально описана ранее [24]. В качестве катода использовали дистиллированную воду, анодом служил молибденовый стержень диаметром 0,5 мм. Для замыкания электрической цепи в воду был погружен графитовый стержень диаметром 5 мм. Объем воды в ячейке – 50 мл, расстояние между поверхностью жидкости и молибденовым анодом составляло в разных экспериментах от 2 до 4 мм.

Разряд возбуждали как в воздухе, так и в потоке аргона. Ток разряда изменяли от 20 до 70 мА, напряжение на электродах не превышало 0,8 кВ, время горения разряда варьировали от 20 до 60 минут. В отдельных экспериментах разряд возбуждали в воздухе при атмосферном давлении между молибденовым анодом и металлическим

Хлюстова Анна Владимировна, научный сотрудник, к.х.н.  
Сироткин Николай Александрович, научный сотрудник, к.х.н.

Титов Валерий Александрович, главный научный сотрудник, д.ф.-м.н.

Кузьмичева Людмила Алексеевна, научный сотрудник, к.х.н.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН.  
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1.  
Тел. +7(4932) 33-62-59.

E-mail: kav@isc-ras.ru; titov25@gmail.com

Статья поступила в редакцию 27 октября 2017 г.

© Хлюстова А. В., Сироткин Н. А., Титов В. А.,  
Кузьмичева Л. А., 2017

катодом, а именно, пластиной из меди с размерами 20×20 мм и толщиной 3 мм.

Спектры излучения разряда регистрировали с помощью спектрофотометра AvaSpec ULS3648 (Avantes, Netherlands) в диапазоне волн 200–950 нм. Массу анода измеряли до и после эксперимента на аналитических весах AND HR-150AZ с точностью 0,1 мг.

Полученный твердый продукт механически удаляли с анода и исследовали методом рентгенофазного анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker) с источником излучения Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  нм). Спектры поглощения порошка в ИК-области получали на спектрометре VERTEX 80v (Bruker Optics, Germany) при спектральном разрешении 0,5 см $^{-1}$  в диапазоне волновых чисел 500–4000 см $^{-1}$ . При этом использовали таблетки, спрессованные с бромидом калия. Отнесение полос поглощения проводили в соответствии с данными работ [13, 14].

Поверхность кристаллов и их элементный состав были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH (Czech Republic), снабженного приставкой для энергодисперсионного микроанализа EDS (Oxford Instruments, UK).

### Результаты и обсуждение

В спектре излучения разряда в воздухе между поверхностью воды и молибденовым анодом наряду с полосами второй положительной системы азота,  $\gamma$ -системы молекул NO и полосами OH радикалов присутствуют линии водорода (H $\alpha$ , 656,3 нм и H $\beta$ , 486,1 нм) и кислорода ( $\lambda = 777$  и 845 нм). После двух–трех минут горения разряда при токе  $i \geq 60$  мА в спектре появляются линии Mo I (рис. 1), при этом наблюдается образование кристаллического осадка на аноде (рис. 2). Образования осадка не наблюдалось даже при длительном горении разряда (60 минут) при токе разряда ниже 60 мА.

Визуальные наблюдения показали также, что осадок накапливается на расстоянии 2 – 3 мм от конца анода (см. рис. 2). Аналогичные наблюдения описаны в работах [19, 20] при синтезе оксида молибдена в дуговом разряде. Авторы связывают это с неоднородным распределением температуры электродов: действительно, на конце электрода она превышает 1150 °С, и оксид молибдена полностью испаряется с поверхности [25].

Атмосфера инертного газа (аргона) часто используется при синтезе наночастиц в газоразрядной плазме [17, 18, 26–28]. В наших экспериментах, когда разряд с водным катодом возбуждали в потоке аргона при токе 60–70 мА, образование оксида молибдена не наблюдалось,

хотя в спектрах излучения присутствовали полосы радикалов OH и атомарного кислорода. Аналогичный отрицательный результат был получен и при зажигании разряда с двумя металлическими электродами в воздухе. Следовательно, окисление наиболее эффективно идет при совместном действии кислорода воздуха и паров воды (продуктов ее диссоциации в плазме).

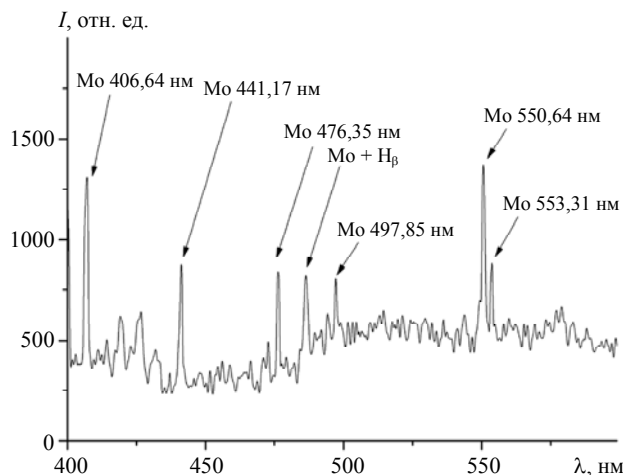


Рис. 1. Фрагмент спектра интенсивности  $I$  излучения разряда в воздухе между молибденовым анодом и водным катодом.

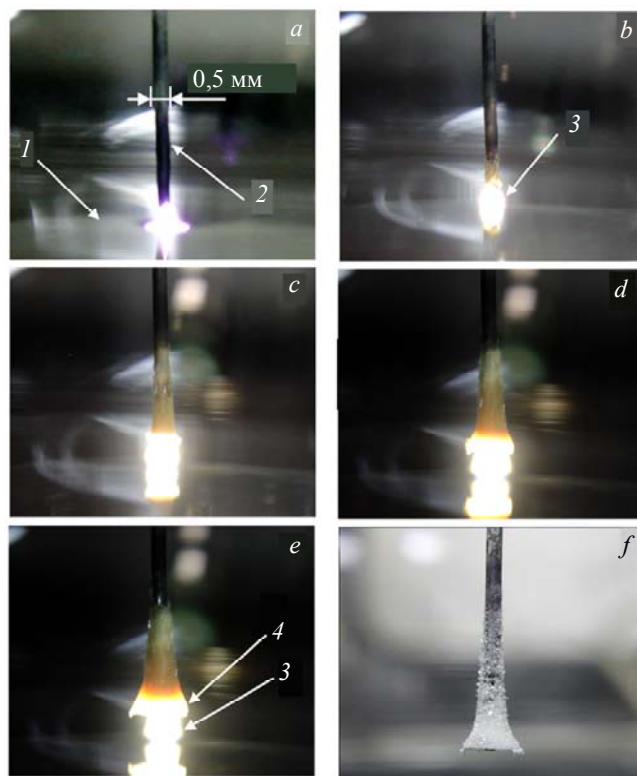


Рис. 2. Внешний вид разряда в процессе формирования осадка на аноде: а) через 10 с; б) 70 с; в) 360 с; д) 480 с; е) 720 с; ф) после выключения разряда. Обозначено: 1 – поверхность жидкого катода, 2 – молибденовый анод, 3 – разряд, 4 – образующийся осадок.

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) получены микрофотографии частиц, образующихся на аноде. Одна из них представлена на рис. 3. Здесь ясно видна слоистая 2D-структура, характерная для стабильной при нормальных условиях  $\alpha$ -фазы  $\text{MoO}_3$ . В энергодисперсионных спектрах присутствовали только линии атомов молибдена и кислорода. Найденное по соотношению интенсивностей линий отношение концентраций атомов  $[\text{Mo}]:[\text{O}]$  равно 1:2.97, что близко к стехиометрическому в оксиде  $\text{MoO}_3$ .

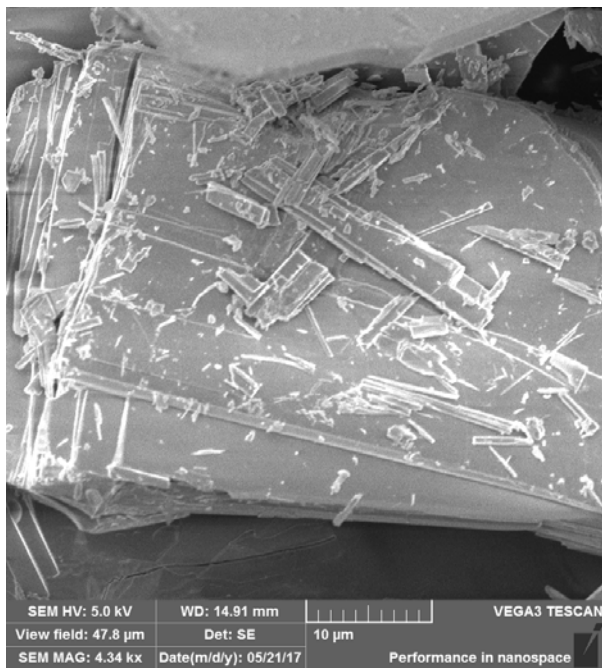


Рис. 3. СЭМ-изображение частиц, осаждающихся на аноде.

На рис. 4 показана рентгенограмма полученного порошка. Характеристические дифракционные линии при углах  $2\theta = 12.7, 23.34, 25.72, 27.24$  и  $38.99^\circ$  соответствуют плоскостям (020), (110), (040), (021) и (060) в орторомбической фазе  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  с параметрами решетки  $a = 3.96 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.92 \text{ \AA}$  и  $c = 3.6 \text{ \AA}$  (COD card No. 96-900-9671) [29]. Оценки размера кристаллитов по уравнению Дебая-Шерера дали значение около 45 нм.

В ИК-спектрах полученного порошка присутствует ряд полос поглощения, которые характерны для  $\text{MoO}_3$ . Полоса при  $561 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связей  $\text{Mo}-\text{O}$ , полоса  $819 \text{ см}^{-1}$  – для связей  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ , полосы при  $855 \text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями связей  $\text{O}-\text{O}$  в пероксомолибденовом комплексе, а полосы при  $999 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи  $\text{Mo}=\text{O}$ , характерной для слоистой орторомбической структуры  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  [13]. Вместе с тем, в спектрах присутствуют полосы ( $3400, 1642 \text{ см}^{-1}$ ), которые обусловлены наличием кристаллизационной и адсорбированной воды [14].

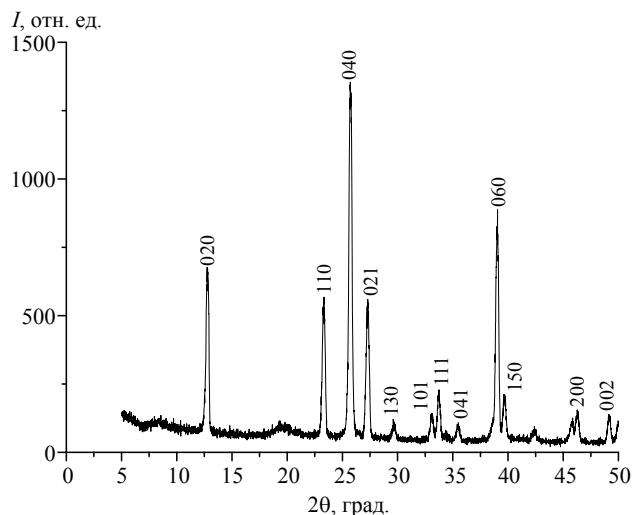


Рис. 4. Дифрактограмма порошка оксида молибдена.

Оценки затрат энергии на образование оксида молибдена (в расчете на один атом молибдена, входящий в его состав) были сделаны с использованием соотношения:  $\epsilon_{atom} = P/\nu$  [ $\text{эВ атом}^{-1}$ ], где  $P$  – мощность, вкладываемая в разряд,  $\nu$  – скорость образования оксида [27]. Значения средней скорости определяли по массе осадка, накопившегося на аноде за время эксперимента. Результаты оценок представлены в таблице. Полученные значения по порядку величины близки к тем, что были найдены при использовании наносекундного импульсного разряда (а именно, 300–2400  $\text{эВ/атом Mo}$ ) [27]. Следует отметить, что в работе [27] была получена смесь полиморфных модификаций  $\alpha$  и  $\beta$ . Согласно данным, представленным в работах [26, 27], диапазон значений затрат энергии на формирование ультрадисперсных частиц составляет от 1 до 600  $\text{кэВ атом}^{-1}$ . Наши эксперименты показали также, что с ростом тока разряда (рассеиваемой мощности) энергозатраты заметно уменьшаются.

Таблица

Энергетические затраты на образование  $\text{MoO}_3$

$I$ , mA	$U$ , В	$P$ , Вт	$\nu$ , $10^{-5} \text{ г с}^{-1}$	$\epsilon$ , $\text{кэВ атом}^{-1}$
60	612	36,72	2,78	2,2
65	610	39,65	3	1,1
70	605	42,35	4,17	0,9

## Заключение

В работе показано, что при горении разряда постоянного тока в воздухе между молибденовым анодом и водным катодом происходит образование поликристаллического  $\text{MoO}_3$  в орторомбической  $\alpha$ -модификации. Его осаждение на аноде наблюдается только при токе разряда, превышающем некоторое пороговое значение. При этом оса-

док не накапливается при горении разряда в аргоне или в воздухе между двумя металлическими электродами. Следовательно, окисление наиболее эффективно идет при совместном действии кислорода воздуха и паров воды (продуктов ее диссоциации в плазме).

Полученный продукт изучен с использованием методов рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа и инфракрасной спектроскопии. Затраты энергии на синтез оксида уменьшаются с ростом тока разряда и составляют около 1 кэВ на атом молибдена при мощности разряда ~40 Вт.

Полученные результаты могут быть использованы для повышения эффективности процессов получения оксида молибдена  $\text{MoO}_3$ , который является перспективным материалом для использования в различных научных и технических приложениях, например, в качестве фотокатализатора, фотохромного и электрохромного материала, а также при производстве литий-ионных батарей и светоизлучающих диодов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chen Y., Lu C., Xu L., Ma Y., Hou W., Zhu J. J. // Cryst. Eng. Comm. 2010. Vol. 12. No. 11. P. 3740.
2. Yao J. N., Yang Y. A., Loo B. H. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. No. 11. P. 1856.
3. Yao D. D., Field M. R., O'Mullane A. P., Kalantar-Zadeh K., Ou J. Z. // Nanoscale. 2013. Vol. 5. No. 21. P. 10353.
4. Sen U. K., Mitra S. // RSC Adv. 2012. Vol. 2. No. 29. P. 11123.
5. Sakaushi K., Thomas J., Kaskel S., Eckert J. // Chem. Mater. 2013. Vol. 2. No. 12. P. 2557.
6. Fu Q., Chen J., Shi C., Ma D. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5. No. 13. P. 6024.
7. Zollfrank C., Gutbrod K., Wechsler P., Guggenbichler J. P. // Mater. Sci. Eng. C. 2013. Vol. 32. No. 1. P. 47.
8. Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S. J. // Coll. Surf. B: Biointerfaces. 2013. Vol. 112. No. 1. P. 521.
9. Krishnamoorthy K., Premanathan M., Veerapandian M., Kim S. J. // Nanotechnology. 2014. Vol. 25. No. 31. P. 315101.
10. Desai N., Mali S., Kondalkar V., Mane R., Hong C., Bhosale P. // J. Nanomed. Nanotechnol. 2015. Vol. 6. No. 11. P. 338.
11. Tran T. A., Krishnamoorthy K., Song Y. W., Cho S. K., Kim S. J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. No. 4. 2980.
12. Ramana C. V., Atuchin V. V., Kesler V. G., Kochubey V. A., Pokrovsky L. D., Shutthanandan V., Becker U., Ewing R. C. // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 253. No. 12. P. 5368.
13. Zakharova G. S., Taschner C., Volkov V. L., Hellmann I., Klingeler R., Leonhardt A., Buchner B. // Solid State Sci. 2007. Vol. 9. No. 11. P. 1028.
14. Atuchin V. V., Gavrilova T. A., Kostrovsky V. G., Pokrovsky L. D., Troitskaia I. B. // Inorganic Materials. 2008. Vol. 44. No. 6. P. 622.
15. Manivel A., Lee G. J., Chen C. Y., Chen J. H., Ma S. H., Horng T. L., Wu J. J. // Mat. Res. Bull. 2015. Vol. 62. No. 1. P. 184.
16. Bose A. C., Shimizu Y., Mariotti D., Sasaki T., Terashima K., Koshizaki N. // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. No. 24. P. 5976.
17. Mariotti D., Lindstrom H., Bose A. C., Ostrikov K. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. No. 49. P. 495302.
18. Mariotti D., Bose A. C., Ostrikov K. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2009. Vol. 37. No. 6. P. 1027.
19. Lebid A., Veklich A., Boretskij V., Savenok S., Andreev O. // J. Phys.: Conf. Series. 2014. Vol. 550. No. 1. P. 012027.
20. Veklich A., Lebid A., Boretskij V., Cressault Y., Valensi F., Lopatko K., Aftandilyants Y. // Plasma Phys. Technol. 2017. Vol. 4. No. 1. P. 28.
21. Klinbumrung A., Thongtem T., Thongtem S. // J. Nanomaterials. 2012. Vol. 2012. No. 1. P. 10.
22. Sharma R. K., Saini S. K., Kumar P., Singh M., Reddy G. B. // AIP Conf. Proc. 2016. Vol. 1728. No. 1. P. 020116.
23. Stojadinovic S., Tadic N., Sisovic N. M., Vasilic R. // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 117. No. 23. P. 233304.
24. Kuzmicheva L. A., Maksimov A. I., Titova Yu. V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2004. No. 4. P. 57.
25. Vahldiek F. W. // J. Less Common Metals. 1968. Vol. 16. No. 4. P. 351.
26. Pai D. Z. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. Vol. 44. No. 17. P. 174024.
27. Pai D. Z., Ostrikov K., Kumar S., Lacoste D. A., Levchenko I., Laux C. O. // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. No. 1. P. 1221.
28. Shimizu Y., Bose A. C., Mariotti D., Sasaki T., Kirihara K., Suzuki T., Terashima K., Koshizaki N. // Japan. J. Appl. Phys. 2006. Vol. 45. No. 10B. P. 8228.
29. Crystallography Open Database (COD) / <http://www.crystallography.net>

## Formation of polycrystalline molybdenum oxide on the anode in a discharge with a water cathode at atmospheric pressure

A. V. Khlyustova, N. A. Sirotkin, V. A. Titov, and L. A. Kuzmicheva

G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS  
1 Academicheskaya str., Ivanovo, 153045, Russia  
E-mail: kav@isc-ras.ru; titov25@gmail.com

Received October 27, 2017

*Formation of polycrystalline precipitate was observed on the molybdenum anode during the burning of a DC discharge with water cathode at the discharge current of 60–70 mA. The obtained product has been characterized using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. It was found that the MoO<sub>3</sub> oxide in the  $\alpha$ -modification is deposited on the anode. Lines of molybdenum atoms were detected in the discharge emission spectra. The influence of the discharge parameters on the formation of the product was investigated. It has been shown that the polycrystalline oxide practically does not precipitate when using a discharge with a metal cathode and discharge in argon with a water cathode.*

*Keywords:* plasma, gas discharge, water cathode, molybdenum oxide.

### REFERENCES

1. Y. Chen, C. Lu, L. Xu, Y. Ma, W. Hou, and J. J. Zhu, *Cryst. Eng. Comm.* **12** (11), 3740 (2010).
2. J. N. Yao, Y. A. Yang, and B. H. Loo, *J. Phys. Chem. B.* **102** (11), 1856 (1998).
3. D. D. Yao, M. R. Field, A. P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, and J. Z. Ou, *Nanoscale.* **5** (21), 10353 (2013).
4. U. K. Sen and S. Mitra, *RSC Adv.* **2** (29), 11123 (2012).
5. K. Sakaushi, J. Thomas, and S. Kaskel, *J. Eckert Chem. Mater.* **2** (12), 2557 (2013).
6. Q. Fu, J. Chen, and C. Shi, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **5** (13), 6024 (2013).
7. C. Zollfrank, K. Gutbrod, P. Wechsler, and J. P. Guggenbichler, *Mater. Sci. Eng. C.* **32** (1), 47 (2012).
8. K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, and S. J. Kim, *Coll. Surf. B: Biointerfaces.* **112** (1), 521 (2013).
9. K. Krishnamoorthy, M. Premanathan, M. Veerapandian, and S. J. Kim, *Nanotechnology.* **25** (31), 315101 (2014).
10. N. Desai, S. Mali, V. Kondalkar, R. Mane, C. Hong, and P. Bhosale, *J. Nanomedicine Nanotechnology.* **6** (11), 338 (2015).
11. T. Anh Tran, K. Krishnamoorthy, Y. W. Song, S. K. Cho, and S. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6** (4), 2980 (2014).
12. C. V. Ramana, V. V. Atuchin, V. G. Kesler, V. A. Kochubey, L. D. Pokrovsky, V. Shutthanandan, U. Becker, and R. C. Ewing, *Appl. Surf. Sci.* **253** (12), 5368 (2007).
13. G. S. Zakharova, C. Taschner, V. L. Volkov, I. Hellmann, R. Klingeler, A. Leonhardt, and B. Buchner, *Solid State Sci.* **9** (11), 1028 (2007).
14. V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, V. G. Kostrovsky, L. D. Pokrovsky, and I. B. Troitskaia, *Inorganic Materials.* **44** (6), 622 (2008).
15. A. Manivel, G. J. Lee, C. Y. Chen, J. H. Chen, S. H. Ma, T. L. Horng, and J. J. Wu, *Mat. Res. Bull.* **62** (1), 184 (2015).
16. A. C. Bose, Y. Shimizu, D. Mariotti, T. Sasaki, K. Terashima, and N. Koshizaki, *Nanotechnology.* **17** (24), 5976 (2006).
17. D. Mariotti, H. Lindstrom, A. C. Bose, and K. Ostrikov, *Nanotechnology.* **19** (49), 495302 (2008).
18. D. Mariotti, A. C. Bose, and K. Ostrikov, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** (6), 1027 (2009).
19. A. Lebid, A. Veklich, V. Boretskij, S. Savenok, and O. Andreev, *J. Phys.: Conf. Series.* **550** (1), 012027 (2014).
20. A. Veklich, A. Lebid, V. Boretskij, Y. Cressault, F. Valensi, K. Lopatko, and Y. Aftandilyants, *Plasma Phys. Technol.* **4** (1), 28 (2017).
21. A. Klinbumrung, T. Thongtem, and S. Thongtem, *J. Nanomaterials.* **2012** (1), 10 (2012).
22. R. K. Sharma, S. K. Saini, P. Kumar, M. Singh, and G. B. Reddy, *AIP Conf. Proc.* **1728** (1), 020116 (2016).
23. S. Stojadinović, N. Tadić, N. M. Šišović, and R. Vasilović, *J. Appl. Phys.* **117** (23), 233304 (2015).
24. L. A. Kuzmicheva, A. I. Maksimov, and Yu. V. Titova, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, No. 4, 57 (2004).
25. F. W. Vahldiek, *J. Less Common Metals.* **16** (4), 351 (1968).
26. D. Z. Pai, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (17), 174024 (2011).
27. D. Z. Pai, K. Ostrikov, S. Kumar, D. A. Lacoste, I. Levchenko, and C. O. Laux, *Sci. Rep.* **3** (1), 1221 (2013).
28. Y. Shimizu, A. C. Bose, D. Mariotti, T. Sasaki, K. Kirihara, T. Suzuki, K. Terashima, and N. Koshizaki, *Japan. J. Appl. Phys.* **45** (10B), 8228 (2006).
29. *Crystallography Open Database (COD)*, <http://www.crystallography.net>