

钼在[BMP]Tf₂N 离子液体中的低温电沉积

杨慧玲¹, 丁晶晶², 江奕东², 凌国平¹

(1. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 江油 621907)

摘 要: 研究了金属钼 (Mo) 在离子液体 1-丁基-1-甲基吡咯烷双(三氟甲磺酰)亚胺盐 ([BMP]Tf₂N) 中的电沉积。采用 MoCl₅-[BMP]Tf₂N 离子液体体系作为电沉积的电解质, 测定了不同温度下的伏安曲线 (CV)。用恒电位法进行电沉积, 沉积物通过扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS)、透射电镜 (TEM) 和光电子能谱 (XPS) 进行了观察和表征。结果表明, 在 25~120 °C 的温度范围内, 当温度高于 100 °C 时, Mo 的电化学还原行为发生明显的变化。在 120 °C, Pt 基板上, -2.2 和 -2.7 V 恒电位电沉积均能得到金属态的 Mo。其中, -2.2 V 时得到非晶态的 Mo, 沉积层平整、无裂纹; -2.7 V 时得到晶态和非晶态混合的 Mo, 沉积层有裂纹。而在 60 °C, Mo(V) 还原后形成难溶产物以致无法得到 Mo(0)。最后, 对 Mo 的电化学还原机理进行了讨论。

关键词: Mo; [BMP]Tf₂N; 离子液体; 电沉积

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1523-06

金属钼 (Mo) 具有高耐磨、高导电导热、耐含硫熔盐和熔融锌腐蚀等众多优良性能, 常被用于制成阻热层和耐磨层。在精密制造领域, 也希望使用 Mo 制作高耐蚀和耐磨的金属微构件^[1]。通常, 工业上使用热喷涂法^[2], PVD^[3,4]法等制备 Mo 涂层。然而, 这些方法通常需要高温, 这将导致基材力学性能的下降; 同时, 成本高、工艺复杂, 也限制了这些方法更广泛的应用。

电沉积法是一种常用的表面技术, 适合在各种尺寸和异形件的表面制备金属膜层。最早的 Mo 镀层, 就是采用非水的熔盐电沉积法获得的^[5]。用于 Mo 电沉积的熔盐主要有氟化物体系、氯化物体系、氧化物体系或钼酸盐体系等。然而, 这些熔盐的熔点高, 电沉积 Mo 的温度均在 500 °C 以上^[6]。

为避免高温带来的不利影响, 研究人员开展了低温熔盐电沉积 Mo 的研究。H. Nakajima 等人在 ZnCl₂-NaCl-KCl 熔盐中, 以 MoCl₃ 为 Mo 源, 在 250 °C 下获得了非晶的 Mo 镀层^[7]; 他们进一步在 ZnCl₂-氯化 N-乙基-N-甲基吡咯烷 (EMPyrrCl) 熔盐中, 以 MoCl₃ 为 Mo 源, 并添加 KF, 在 150 °C 下获得了非晶的 Mo 镀层^[8]。高炳亮等在二(三氟甲磺酰)亚胺锂和二(三氟甲磺酰)亚胺铯 (LiTFSI-CsTFSI) 熔盐中, 以 MoCl₃ 和 MoCl₅ 为 Mo 源, 在 150 °C 下获得了非晶的 Mo 镀层^[9,10]。此外, 也有研究者试图在水溶液中低温电沉积 Mo, 但

由于 Mo 的还原电位低, 99% 以上的电流都被用于电解水产生 H₂, 电流效率极低, 不具备实用价值^[11]。

离子液体是由离子组成的熔点低于 100 °C 的液体^[12]。它由于具有电导率高、蒸气压低、电化学窗口宽等特点而受到电沉积研究者的重视。离子液体根据阴离子不同, 可以分为两类, 第 1 类是基于卤元素或卤化金属、对水氧敏感的离子液体, 其阴离子为 AlCl₄⁻ 或者 Al₂Cl₇⁻ 等, 适合在活泼金属表面上电沉积制备镀层^[13]; 第 2 类是对水和氧稳定型的离子液体, 其阴离子一般为四氟化硼离子 (BF₄⁻), 双(三氟甲磺酰)亚胺离子 (Tf₂N⁻) 等。[BMP]Tf₂N 是以 Tf₂N⁻ 为阴离子、[BMP]⁺ (1-丁基-1-甲基吡咯烷离子) 为阳离子的第 2 类离子液体, 又称 [BMP]TfSA 或 [BMP]TFSI。它在室温下的阴极电位窗口为 -3.2 V, 且熔点低、粘度低 (25 °C 时粘度为 63 mPa·s)^[14], 适合作为低温电沉积研究的电解质。近年来, 研究人员使用 [BMP]Tf₂N 离子液体实现了多种金属, 特别是和 Mo 相似的高熔点金属如 Ta^[15]、Zr^[15]、Nb^[16] 等的电沉积。

本实验首次采用 [BMP]Tf₂N 离子液体体系进行 Mo 电沉积的研究, 为 Mo 的低温电沉积制备提供一定的理论和技术支持。

1 实 验

收稿日期: 2017-05-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51271166)

作者简介: 杨慧玲, 女, 1991 年生, 硕士生, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-87952648, E-mail: 21426081@zju.edu.cn

所用的[BMP]Tf₂N (99%) 购自中国科学院兰州化学物理研究所。使用前将[BMP]Tf₂N 在 80 °C 下进行 10 h 真空干燥处理, 以去除其中含有的气体和水。MoCl₅ (99.6%) 购自阿拉丁, 使用前未经任何处理。将 MoCl₅ 加入[BMP]Tf₂N 中, 其中 MoCl₅ 含量为 0.5% (摩尔分数)。镀液配制和电化学实验均在 Ar 气保护的手套箱中进行, 手套箱内水含量和氧含量小于 1 μL/L。

采用三电极体系开展研究, 以 Pt 板(10 mm×10 mm×0.2 mm) 为工作电极, Pt 丝 (φ0.06 mm×30 mm) 为准参比电极。电化学测试和电沉积时的辅助电极分别为 Pt 板和 Mo 板, 尺寸为 30 mm×10 mm×0.2 mm。Pt 丝、Pt 板纯度为 99.99%, Mo 板纯度为 99.99%。实验前, 将 Pt 板和 Pt 丝经打磨、酸液浸泡处理后乙醇超声清洗后并吹干; Mo 板经打磨、氢氟酸泡后乙醇超声清洗后吹干。电化学测试和电沉积均在普林斯顿的 Parstat2273 电化学工作站上完成。

电沉积结束后, 试样用乙醇超声、去离子水清洗并吹干。用场发射扫描电子显微镜及能谱 SEM&EDS (HITACHI S-4800、SIRION-100 FEI)、透射电子显微镜 TEM (Tecnai G2 F20 S-TWIN FEI)、光电子能谱 XPS (SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi) 对沉积物进行表征和分析。其中, SEM&EDS 和 XPS 样品为带基板的镀层, TEM 的样品为粉末, 它是将沉积物从基板上刮下来然后与乙醇混合后研磨, 最后将含有沉积粉末的乙醇混合液滴入有碳支持膜的多孔微栅(铜网)上制得的。XPS 测试前, 用 Ar⁺对镀层表面进行溅射以清洁表面, 条件为 3 keV, 30 s。

2 结果与讨论

2.1 温度对 MoCl₅-[BMP]Tf₂N 电化学行为的影响

首先在 25 °C 下检测了[BMP]Tf₂N 的 CV 曲线, 结果如图 1 中 a 所示。可以看出: 在-3.2 和 2.8 V 处电流密度明显增大, 说明该离子液体室温时电化学窗口为 6.0 V。表 1 是不同温度下测得的[BMP]Tf₂N 的电位窗口值。从表中数据可以看出, 随着温度升高, 窗口电位范围变窄。

图 1 中 b 为 25 °C 下, MoCl₅-[BMP]Tf₂N 的 CV 曲线, 对比图 1 中 a 可以看出, [BMP]Tf₂N 中加入 MoCl₅ 后, 出现 3 个明显的还原峰 R1、R2 和 R4。图 2 为不同温度下 MoCl₅-BMPTf₂N 的 CV 曲线, 由图可见, 当温度从 25 °C 升高至 60 °C 时, 在 R4 峰左右出现了另外 2 个还原峰 R3 和 R5, 其余还原峰的电位正移、峰值增大。60 °C 升高至 80 °C 时, 还原峰的数量不变, 峰值电位正移、峰值增大; 当温度达到 100 °C 时, 还原峰的数量虽不变, 但 R4 和 R5 电流密度增加

明显, 而 R1、R2 和 R3 电流密度与 80 °C 相比增加不明显; 进一步升高至 120 °C 时, R2 和 R3 峰消失, 使 CV 曲线上该区间出现平台, 说明随温度升高, Mo 离子的还原行为发生了明显变化。关于这些峰所对应的电化学反应, 将在 2.4 节进行详细的讨论。

2.2 恒电位电沉积

在 60 °C、-1.7 和-2.7 V 的电位下分别进行了 1 h 的恒电位沉积。结果在-1.7 V 得到绿色的泥状物, 在-2.7 V 得到黑褐色泥状物, 这些物质极易用乙醇漂洗干净。

在 100 °C, -2.7 V 电位下进行恒电位沉积 1 h, 结果得到了黑色的镀层。将其放在乙醇中漂洗时发现镀层与基板的结合较差, 容易脱落。

在 120 °C, -2.2 和-2.7 V 的电位下分别进行了 1 h 的恒电位沉积, 结果均得到了黑色的沉积层。将附着有沉层的基板放入乙醇中超声清洗 2 min 后, 发现沉积物与基板结合良好。

图 3 分别为 100 °C, -2.7 V; 120 °C 下, -2.2 和-2.7 V 的恒电位沉积 1 h 后的 SEM 照片。由图 3a 可见, 100 °C 时得到的镀层较疏松。120 °C、-2.2 V 恒电位沉积得到的镀层表面平整无裂纹, 有一些颗粒状突起分布其中(图 3b)。由图 3c 可知, 120 °C, -2.7 V 恒电位沉积得到的镀层呈现颗粒状, 并有明显的裂纹, 这与 LiTFSI-CsTFSI 体系中得到的镀层形貌相似^[9]。

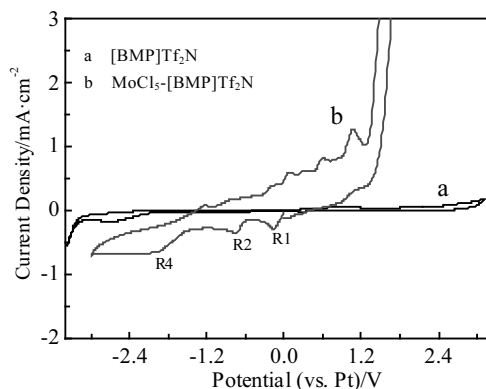


图 1 25 °C 下离子液体的循环伏安曲线, 扫速速度 50 mV/s
Fig.1 Cyclic voltammograms of ionic liquids at 25 °C (scan rate: 50 mV/s)

表 1 [BMP]Tf₂N 离子液体在不同温度下的电化学窗口

Table 1 Electrochemical window of [BMP] Tf₂N ionic liquid at different temperatures

Temperature/°C	Anode window/V	Cathode window/V
25	2.8	-3.2
60	2.5	-3.0
80	2.5	-2.8
100	2.4	-2.7
120	2.3	-2.7

表2为沉积物的能谱分析结果,由表可见,沉积物均以Mo元素为主。且120℃下所得沉积物中的Mo含量比100℃的多。此外,沉积物中还含有少量的C、O等元素,可能是外部污染所致。而检测出Cl元素,是由于沉积层清洗不够彻底,表面残留少量的镀液。

2.3 沉积物的表征

由于100℃时得到的沉积层与Pt基板结合力差,清洗时不易与沾粘的离子液体分离,因此只对120℃恒电位电沉积得到的沉积物进行了表征。

2.3.1 XPS 分析

为确定镀层中的Mo元素是否为金属态的Mo,首先对镀层进行了XPS分析,结果如图4所示。从图4a中可知,XPS图谱中出现了Mo的3s、3p、3d、4p峰。除此之外,还有C 1s峰和O 1s峰,以及强度较低的Cl 2p、S 2p和Pt 4f峰。少量的Cl来自MoCl₅; S、C和O峰来自[BMP]Tf₂N; Pt是刮下镀层时基板Pt粘附其上所致。图4b为Mo 3d轨道的XPS谱,可见在228.0和231.2 eV处有2个峰。根据文献[17],分别对应金属态Mo的3d_{5/2}和3d_{3/2},它们表示自旋量子数分别为±1/2时,Mo 3d轨道上电子被电离所需的能量。

Mo及含Mo相关化合物的Mo 3d轨道的XPS结合能如表3所示。可见除了Mo(0)之外,其他的Mo

相关化合物的3d轨道XPS结合能的值与Mo相差较大。XPS结果表明,所得的沉积层确实为金属态的Mo。也就是说,与文献[9,10]相比,本实验在更低的温度下得到了Mo。

2.3.2 TEM 分析

图5a, 5b和5c是120℃, -2.2 V的透射电镜高分辨照片和衍射花样。从图5a可见,视野范围内的镀

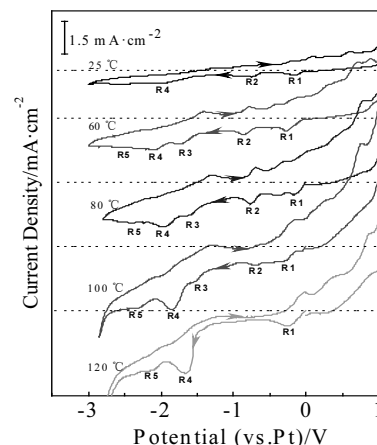


图2 不同温度下MoCl₅-[BMP]Tf₂N的CV曲线,扫描速率50 mV/s

Fig.2 Cyclic voltammograms of MoCl₅-[BMP]Tf₂N at different temperatures (scan rate: 50 mV/s)

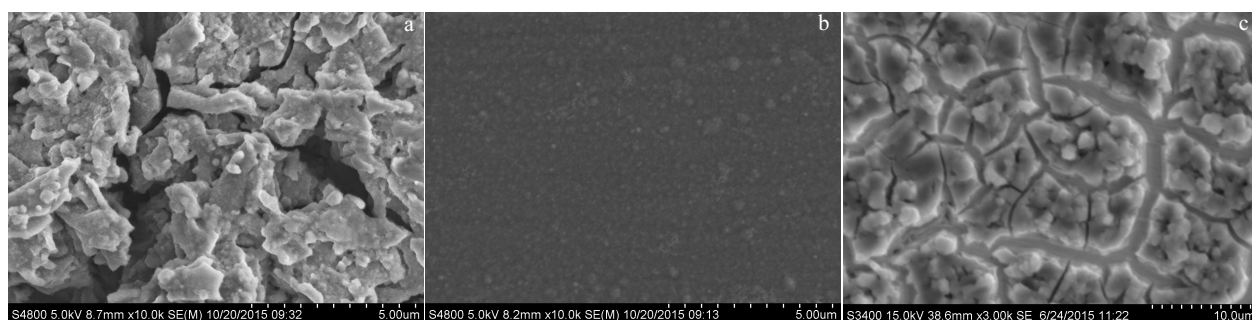


图3 MoCl₅-[BMP]Tf₂N 体系中恒电位电沉积1 h 沉积物的SEM照片

Fig.3 SEM images of deposition obtained by potentiostatic electrolysis for 1 h in MoCl₅-[BMP]Tf₂N melt: (a) -2.7 V at 100 °C, (b) -2.2 V at 120 °C, and (c) -2.7 V at 120 °C

表2 MoCl₅-[BMP]Tf₂N 体系中恒电位电沉积1 h 沉积物的EDS分析

Table 2 EDS analysis of deposition obtained by potentiostatic electrolysis for 1 h in MoCl₅-[BMP]Tf₂N melt (ω/%)

Element	100 °C, -2.7 V	120 °C, -2.2 V	120 °C, -2.7 V
Mo	34.2	45.9	53.1
Cl	2.4	3.3	4.7
C	30.1	27.1	28.5
O	33.3	23.7	13.7

层均为无序排列;图5b为图5a放大后的HRTEM,更清晰地显示出无序的结构。图5c为该镀层的电子衍射花样,衍射呈现晕状,无衍射环,进一步证实镀层为非晶态结构。

图6是120℃, -2.7 V的电镜高分辨照片和衍射照片。从图6a中可以看出,视野范围的镀层呈现弥散状和横条纹状交错分布,表明存在晶态与非晶态物质。图6b为图6a条纹状区域放大后的照片,可见大量同方向条纹。测量结果表明,该晶面对应金属Mo的(110)面。图6c为晶态、非晶态过渡区域的HRTEM,

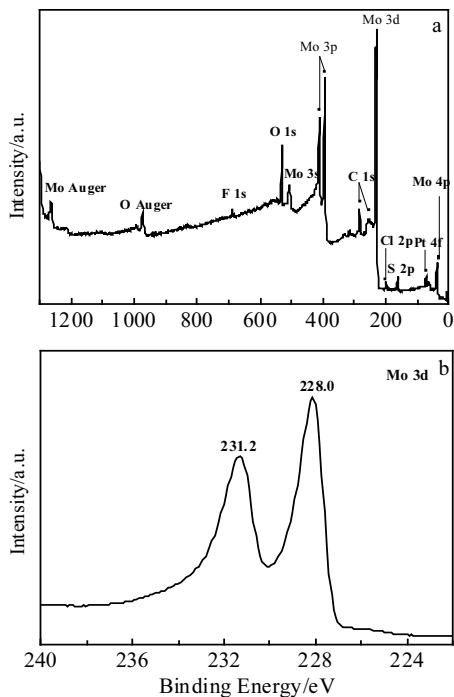


图 4 $\text{MoCl}_5\text{-[BMP]Tf}_2\text{N}$ 体系中, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 -2.7 V 恒电位沉积 1 h 沉积物的 XPS 全谱和 Mo 3d 轨道 XPS 谱

Fig.4 XPS spectrum of deposition obtained by potentiostatic electrolysis for 1 h at -2.7 V in $\text{MoCl}_5\text{-[BMP]Tf}_2\text{N}$ melt at $120\text{ }^\circ\text{C}$: (a) survey scan and (b) Mo 3d scans

表 3 Mo 3d 轨道的 XPS 结合能			
Table 3 Binding energies (eV) of Mo 3d orbital obtained by XPS			
	$3d_{5/2}$ binding energy/eV	$3d_{3/2}$ binding energy/eV	Ref.
Mo	227.9	231.1	[17]
MoCl_3	230.0	233.2	[18]
MoCl_4	230.6	233.8	[18]
MoCl_5	231.0	234.2	[18]
MoO_2	232.0	235.2	[18]

照片左下角区域呈非晶态状, 而中部区域则为晶态的条纹状。图 6d 为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 -2.7 V 沉积物的选区电子衍射花样, 由图可知该衍射花样以一个衍射环为主, 该衍射环上分布多个衍射斑点, 说明该沉积物是多晶的。经标定, 强度最大的衍射环为 Mo 的 (110) 晶面, 这与图 6b 是一致的。也就是说, 与文献[9,10]相比, 本实验得到的 Mo 沉积层除非晶态外, 还含有部分晶态。

在 TEM 观察同时进行了 EDS 分析, 结果如图 7 所示。可见沉积物主要是 Mo, 这也进一步证实 TEM 电镜观测的晶态物质为金属 Mo。图谱中 Cu 和 C 元素来自使用的多孔微栅, 少量的 Pt 元素存在是刮下镀层时基板粘附其上所致。极少的 Cl 元素来自 MoCl_5 。

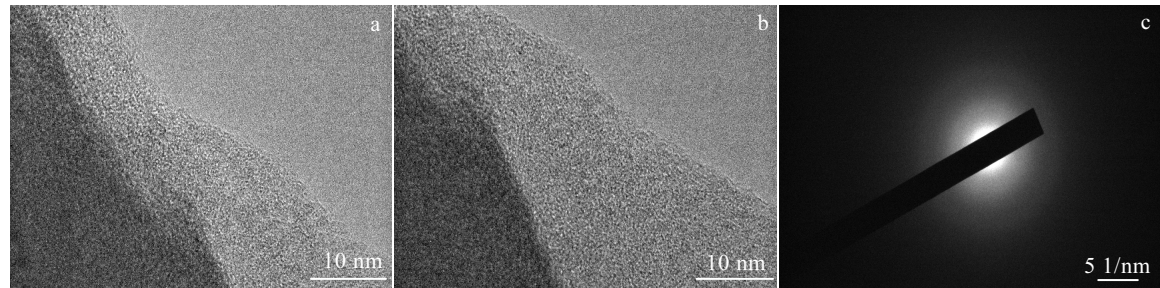


图 5 $\text{MoCl}_5\text{-[BMP]Tf}_2\text{N}$ 体系中, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 -2.2 V 恒电位电沉积 1 h 沉积物粉末样的 TEM 照片和衍射花样

Fig.5 TEM images (a, b) and diffraction pattern (c) of deposition powder obtained by potentiostatic electrolysis at -2.2 V for 1 h in $\text{MoCl}_5\text{-[BMP]Tf}_2\text{N}$ melt at $120\text{ }^\circ\text{C}$

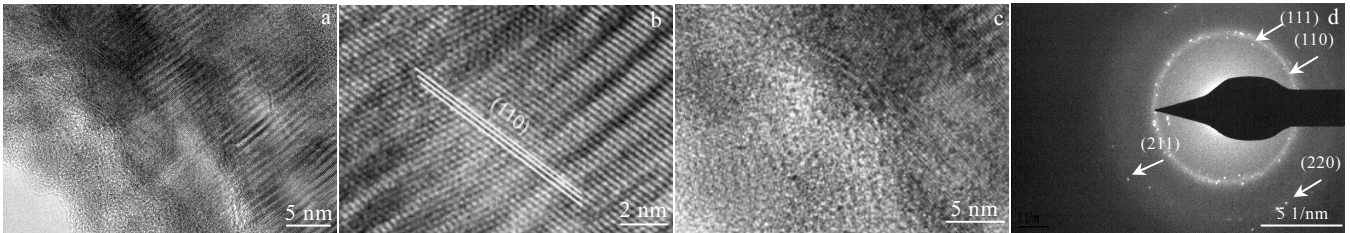


图 6 $\text{MoCl}_5\text{-[BMP]Tf}_2\text{N}$ 体系中, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 -2.7 V 恒电位电沉积 1 h 沉积物粉末样的 TEM 照片和选区电子衍射花样

Fig.6 TEM images (a~c) and selected area electron diffraction pattern (d) of deposition powder obtained by potentiostatic electrolysis at -2.7 V for 1 h in $\text{MoCl}_5\text{-[BMP]Tf}_2\text{N}$ melt at $120\text{ }^\circ\text{C}$

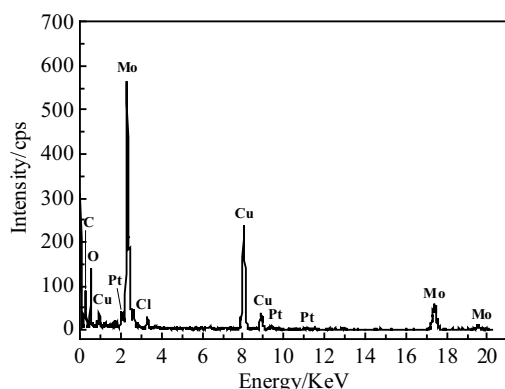


图7 MoCl₅-[BMP]Tf₂N 体系中, 120 °C、-2.7 V 恒电位电沉积 1 h 沉积物粉末样的 EDS 分析

Fig.7 EDS analysis of deposition powder obtained by potentiostatic electrolysis at -2.7 V for 1 h in MoCl₅-[BMP]Tf₂N melt at 120 °C

2.4 讨论

对离子液体电沉积而言, 体系的电化学窗口是能否获得沉积物的重要因素。对于高熔点金属来说, 它们的还原电位很负, 需要电化学窗口宽、尤其是阴极窗口电位负的体系以实现其电沉积。相比 LiTFSI-CsTFSI 体系阴极窗口电位为 -2.0 V^[9], 本研究采用的[BMP]Tf₂N 离子液体, 其阴极窗口电位达 -3.2 V。这为成功还原出金属态的 Mo 提供重要的保障。

与 LiTFSI-CsTFSI 体系相比, 本研究在更低温度下 (120 °C) 获得了金属 Mo 镀层, 这与电解液体系的熔点有关。LiTFSI-CsTFSI 体系的熔点为 112 °C^[9], 这决定了其无法在低于 112 °C 进行沉积。即使在略高于熔点温度, 也会因粘度高而不易沉积。而对于 MoCl₅-[BMP]Tf₂N 体系, 由于其阴阳离子尺寸大, 相互作用力小, 具有较低的熔点 (-7.3 °C)^[14], 因此可以在更低温度下镀 Mo。

但是, 当温度低于 100 °C 时, 在 MoCl₅-[BMP]Tf₂N 体系中电沉积, 也得不到金属 Mo。其原因分析如下: Mo(V)向 Mo(0)电化学还原的过程中, 要经历多个低价态。低温时, 在某些低价态下, 会形成不溶的还原产物, 即泥状沉积物, 从而阻碍 Mo 离子向 0 价的还原。这种现象普遍存在于其他多价态难熔金属中, 如 Nb^[19], Ta^[20], Zr^[21]等的电沉积。在温度较高时, 低价不溶物可溶, 因此以离子状态存在, 所以能够继续还原, 从而得到金属 Mo。

关于电化学还原中 Mo 价态变化规律的研究, 主要集中在高温熔盐中。以 Mo(V)为钼源时, 其还

原峰的数量通常多达 4~6 个。一般认为, Mo 作为典型的多价态金属, 在还原的同时易发生歧化反应, 这导致电化学还原过程非常复杂。Phillips 等^[22]在研究高温熔盐中 Mo 的电化学还原行为中, 提出 Mo(V)是经过 Mo(IV)、Mo(III)、Mo(II)、Mo(0)一系列还原最终得到金属 Mo 的, Mo(V)→Mo(IV)的转变是不可逆的, 且此反应是整个还原过程的限制环节。Inman 等^[23]则认为, Mo(V)首先被还原为 Mo(III), Mo(III)在体系中以 Mo₂Cl₉³⁻、MoCl₆³⁻等复杂聚合物的形式存在, 而且它们可以相互转化, 最后 Mo(III)直接还原为 Mo(0)。作者曾以 MoCl₃ 为钼源进行了 Mo 的电化学行为研究。结果发现, CV 曲线上共有 3 个峰, 但在 0 到 -1.0 V 范围内并未观察到还原峰。并且在 25 至 120 °C 范围内, 从[BMP]Tf₂N-MoCl₃ 体系中只能得到泥状沉积物。由此, 作者推测 [BMP]Tf₂N-MoCl₅ 离子液体中, Mo(V)首先被还原为 Mo(IV), 但 Mo(IV)并未被还原为 Mo(III), 而是直接还原为某低价态, 然后该价态继续还原最终得到了 Mo(0)。图 2 的 CV 曲线中出现如此多的还原峰, 很可能是歧化反应所致。

过电位是影响金属电沉积层的重要因素。当过电位较大时, 形核驱动力大, 足以使被还原出的 Mo 进行规则排列, 从而有利于晶态 Mo 的形成, 但也因此在镀层内产生大的内应力, 使镀层易开裂; 而当过电位较小时, 形核驱动力降低, 沉积过程缓慢, 易得到非晶结构, 且沉积层的内应力较小, 不易开裂。

3 结论

1) 当温度高于 100 °C 时, Mo 的电化学还原行为发生明显变化, 部分还原峰消失。

2) 在该体系中能够在 120 °C 下实现 Mo 的电沉积。沉积电位为 -2.2 V 时, 镀层为平整无裂纹的非晶态金属 Mo; 沉积电位为 -2.7 V 时, 镀层为非晶和晶态混合的金属 Mo。而在较低温度下无法得到金属 Mo 的原因是低温下 Mo(V)还原得到了低价态难溶物质, 进一步还原为 Mo(0)的过程被阻碍。

参考文献 References

- [1] Baumgärtner M, Lanzinger G, Hahn L *et al. Transactions of the Institute of Metal Finishing*[J], 2016, 93(6): 283
- [2] Bujna M, Pristavka M, Kaplík P. *Advanced Materials Research*[J], 2013, 801: 35
- [3] Singh J, Wolfe D E. *Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2005, 14(4): 448
- [4] Rafaja D, Köstenbauer H, Mühle U *et al. Thin Solid Films*[J],

- 2013, 528(4): 42
- [5] Senderoff S, Brenner A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1954, 101(1): 16
- [6] Malyshev V V. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*[J], 2007, 41(3): 284
- [7] Nakajima H, Nohira T, Hagiwara R. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(18): 3776
- [8] Nohira T, Kitagawa K, Hagiwara R *et al.* *Electrochemistry*[J], 2009, 77(8): 687
- [9] Gao Bingliang(高炳亮), Wang Zhaowen(王兆文), Toshiyuki Nohira(野平俊之) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1292
- [10] Gao Bingliang(高炳亮), Wang Zhaowen(王兆文), Toshiyuki Nohira(野平俊之) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1676
- [11] Syed R, Ghosh S K, Sastry P U *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 261: 15
- [12] Wasserscheid P, Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*[M]. Weinheim: VCH-Wiley, 2007: 25
- [13] Ling Guoping(凌国平), Li Yan(李岩), Zhang Zhouyong(张舟永). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1460
- [14] Crosthwaite J M, Muldoon M J, Dixon J K *et al.* *The Journal of Chemical Thermodynamics*[J], 2005, 37(6): 559
- [15] Mais L, Mascia M, Vacca A *et al.* *Chemical Engineering Transactions*[J], 2014, 41: 97
- [16] Giridhar P, Zein El Abedin S, Bund A *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 129: 312
- [17] Bianchi C L, Cattania M G, Villa P. *Applied Surface Science*[J], 1993, 70-1(A): 211
- [18] Grim S O, Matienzo L J. *Inorganic Chemistry*[J], 1975, 14(5): 1014
- [19] Ting G, Fung K, Mamantov G. *Electrochemical Science and Technology*[J], 1976, 123(5): 624
- [20] Barnard P, Hussey C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1990, 137(3): 913
- [21] Gilbert B, Mamantov G, Fung K. *Inorganic Chemistry*[J], 1975, 14(8): 1802
- [22] Phillips J, Osteryoung R A. *Electrochemical Society*[J], 1977, 120(10): 1465
- [23] Inman D, White S H. *Applied Electrochemistry*[J], 1978, 8(5): 375

Electrodeposition of Molybdenum in the [BMP]Tf₂N Ionic Liquid at Low Temperature

Yang Huiling¹, Ding Jingjing², Jiang Yidong², Ling Guoping¹

(1. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. China Academy of Engineering Physics, Jianguyuan 621907, China)

Abstract: Electrodeposition of molybdenum in the 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide ([BMP]Tf₂N) ionic liquid was investigated. MoCl₅-[BMP]Tf₂N was used as the electrolyte of electrodeposition and cyclic voltammetry curves were tested at various temperatures ranging from 25 °C to 120 °C. Electrodeposition was carried out using a potentiostatic method. Deposits were observed and characterized by SEM, EDS, TEM and XPS. The results show that the electrochemical reduction behavior of Mo changes significantly when the temperature above 100 °C in the temperature range of 25~120 °C. The metallic molybdenum can be obtained potentiostatically at -2.2 V and -2.7 V on platinum electrode at 120 °C. Deposit obtained at -2.2 V is flat without cracks, while deposit obtained at -2.7 V contains crystalline molybdenum with cracks in the deposited layer. The reduction product for Mo(V) is insoluble substance so that Mo(0) cannot be obtained at 60 °C. Mechanism of the electrochemical reduction of molybdenum in the [BMP]Tf₂N was also discussed.

Key words: Mo; [BMP]Tf₂N; ionic liquids; electrodeposition

Corresponding author: Ling Guoping, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87952648, E-mail: linggp@zju.edu.cn