

1003-7713/2001/06-0705-6

直接热氧化制备氧化钛薄膜电极的研究^{*}

I. 制备、结构和电化学性质

冷文华^{**}, 张昭, 成少安, 张鉴清, 曹楚南

(浙江大学玉泉校区化学系, 杭州 310027)

摘要: 采用原子力显微镜、X光衍射仪、电化学阻抗谱等手段对热氧化制备氧化钛膜的结构和电化学性质进行了研究。结果表明,金属钛直接热氧化制备的薄膜为金红石型二氧化钛薄膜,随氧化温度升高和时间延长,薄膜结晶度逐渐增大,随氧化温度升高,二氧化钛平带电位向负方向移动;当温度大于600℃后,二氧化钛结晶致密,电子导电性减小。

关键词: 氧化钛;热氧化;电化学阻抗

中图分类号:O641 文献标识码:A

1 引言

近年来,半导体尤其是二氧化钛由于在光电转换、腐蚀、纳米加工和光催化降解污染物等领域显示了广泛的应用前景,因而得到普遍研究^[1]。对光电转换和光电催化而言,TiO₂因其高稳定性和良好的光催化活性被认为是目前较好的催化剂。采用溶胶-凝胶^[2]、气相沉积^[3]、阳极氧化^[4]、电泳^[5]等制备TiO₂的方法研究较多,而对直接热氧化制备研究很少^[6]。Hartig等研究了用钛热氧化、阳极氧化及其氧化后氢还原处理、气相沉淀制备氧化膜的电化学和光电化学性质^[7],发现直接热氧化法能得到最佳的光阳极和最高的光电转换效率,但未研究氧化膜的阻抗性质和光电催化性能。Camara等中运用电化学阻抗谱技术研究了钛金属在400℃氧化较短时间(小于45 min)氧化钛膜的电化学和电性质^[6],但未研究它们的光电和光电催化性能。

深入掌握半导体和半导体/电解质界面性质对于半导体的制备、光电转换和光电催化降解污染物等领域具有重要的理论意义和应用价值。电化学方法尤其是电化学阻抗谱,因其灵敏度高、小幅电信号扰动、测量频率宽等优点,而能获得更准确更多的电极界面信息,成为国际上电化学研究中的一种十分有用的手段^[8,9]。本文采用多种表征手段并结合电化学阻抗谱对在不同温度和时间下,直接热氧化制备钛氧化膜的结构、电化学性质及其相互关系进行了研究。

2 研究方法

2.1 氧化钛膜的制备及表征

工业纯钛片TA1(厚度0.15 cm,含量不小于99.7%),切割成2×2 cm(样品A)和12×6

^{*} 国家自然科学基金资助项目(29877024)。

^{**} 通讯联系人, Email: lengwh@css.zju.edu.cn

收稿日期:2001-03-20;修回日期:2001-08-29。

cm(样品B)薄片,依次经0#和8#金刚砂纸打磨,去离子水清洗,置入 $\varphi(\text{HNO}_3)/\varphi(\text{HF})=31$ 混合液中刻蚀30 s。再经丙酮和去离子水清洗,自然干燥后置入马福炉中于空气条件下,从室温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至设定温度,然后在此温度下保温给定时间,冷却至室温即得氧化钛样品。在样品背面点焊导线后,除工作部分外其余用环氧树脂密封,即为薄膜电极(以 TiO_2/Ti 表示,下同)。物相鉴定是在日本产Rigaku D/max-3B型X射线衍射仪上进行($\text{CuK}\alpha$ 为辐射源,40 kV,40 mA, $8^\circ/\text{min}$,衍射角 2θ 为 $20^\circ\text{--}80^\circ$)。膜的形貌和聚集状态用AFM-II型原子力显微镜(浙江大学光电系制造)观测。XPS的测试是在VG Scientific ESCALAB MARK RD II型光电子能谱仪上测定。

2.2 电化学测量

电化学测试在常规硼硅酸玻璃三电极系统中进行,其中 TiO_2/Ti 为工作电极(WE,面积为 2 cm^2);Pt丝为对电极(CE),饱和甘汞电极作参比(SCE); $0.5\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=6.0$)为支持电解质,NaOH或 H_2SO_4 调节pH;全部溶液均用分析纯化学试剂和二次蒸馏水配制。电化学测量前电解质预先用高纯氮除氧,每次测量后平衡10 min。所有测量均在室温下和CHI电化学工作站上进行,除非说明外,文中电位均相对于饱和甘汞电极。

3 结果与讨论

3.1 氧化钛膜的结构特征

表面氧化膜的XPS光电子能谱分析表明氧化膜为 TiO_2 ,与文献[7]报道的结果一致。有资料表明,钛金属即使在室温下也很容易生成几个纳米厚的氧化膜^[10]。

物相鉴定结果见图1。X射线衍射分析结果表明,金属钛在 $400\text{--}800^\circ\text{C}$ 煅烧下,氧化钛膜为金红石型多晶薄膜。当氧化温度达到 600°C 时,开始出现金红石型[110]面衍射峰($2\theta=27.6^\circ$),至 800°C 时,该衍射峰强度最大;另外,随氧化时间延长,如图1b所示,该衍射峰强度逐渐增大。

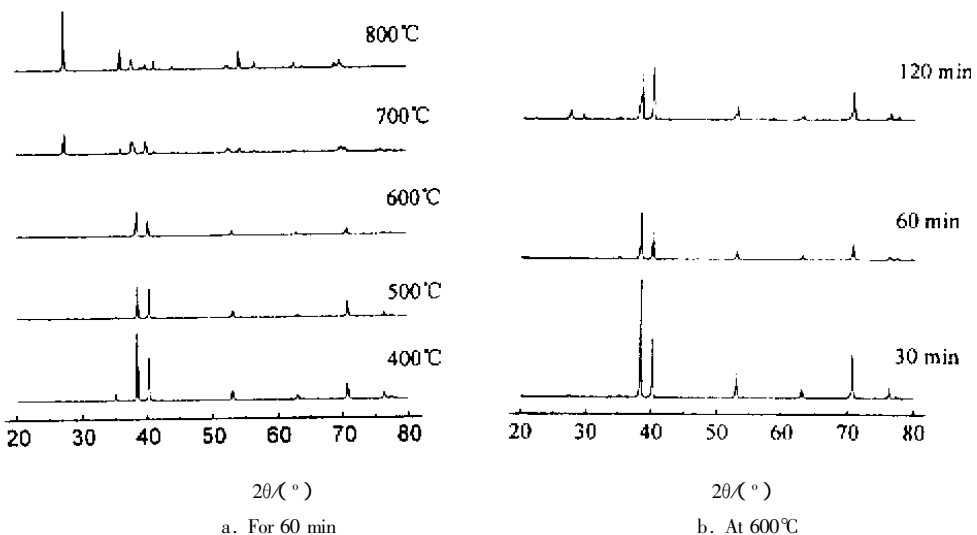
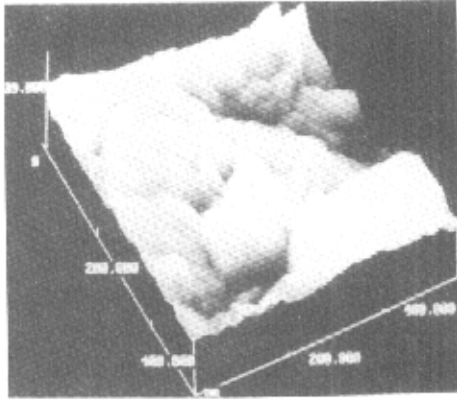


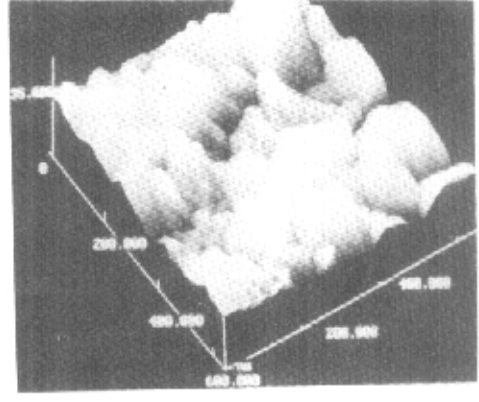
图1 TiO_2/Ti 薄膜电极的XRD图

Fig.1 XRD spectra of electrode sample thermally formed

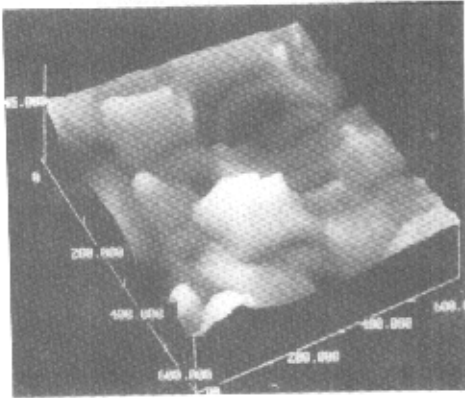
金属钛在不同氧化温度和时间下薄膜的 AFM 表面形貌如图 2 所示。AFM 分析表明 TiO_2/Ti 电极表面比较平整, 微晶呈四方柱, 微粒之间存在少量微孔。随温度升高和氧化时间延长, 孔隙率减少, 表面结晶致密度增大, 但粒径变化不明显, 与图 1 中氧化钛 110 面衍射峰宽度变化是不大一致的。



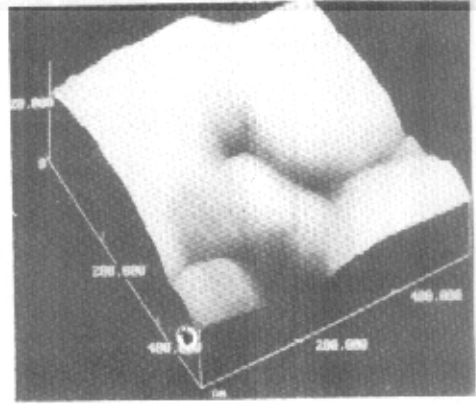
a. 500°C, 1 h



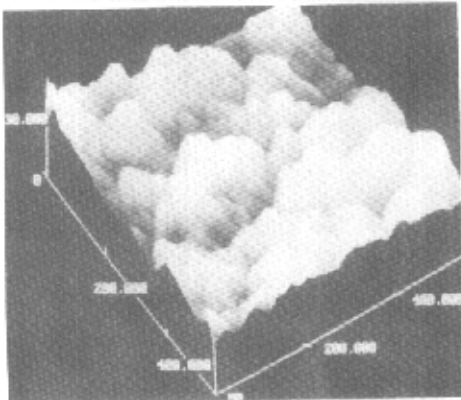
b. 600°C, 1 h



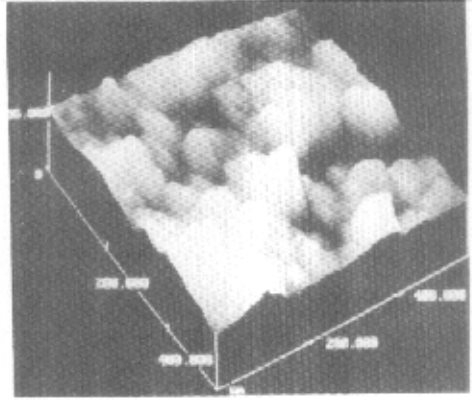
c. 700°C, 1 h



d. 800°C, 1 h



e. 600°C, 10 min



f. 600°C, 2 h

图 2 TiO_2/Ti 薄膜电极的 AFM 图

Fig.2 AFM of electrode sample thermally formed at a range of temperature and time

3.2 氧化钛膜的阻抗性质

Bisquert 等采用双指数模型分析了 TiO_2 纳米多孔电极的阻抗模型^[8], 认为其界面阻抗存在松弛现象, 界面阻抗可用电荷转移电阻 R_{ct} 与常相位角元件 Q 并联等效电路表示。其理论模型与实验结果非常吻合。另外, 许多研究亦发现 TiO_2 电极存在弥散效应^[6, 10], 即半导体电极的空间电荷层电容可用常相位角元件 Q 来描述, 其阻抗为:

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n}$$

式中, $j = \sqrt{-1}$, ω 为角频率。 Q 有两个参数, Y_0 与频率无关, 总取正值, 单位为 $\Omega \cdot \text{s}^n$; n 是无单位的指数, $0 < n < 1$, 当 $n = 1$, Q 变成了电容。图3给出 TiO_2/Ti 电极典型的阻抗频谱图。实验发现热氧化制备的 TiO_2/Ti 电极存在弥散效应。无光照时 TiO_2/Ti 电极在 $-0.41.0 \text{ V}$, 法拉第电流很小, 说明电荷转移电阻 R_{ct} 很大(趋向于无穷大), 故可不考虑法拉第阻抗, 在耗尽情况下, 双电层电容 C_{dl} 远大于空间电荷层电容 C_{sc} , 因此, 无光照时, TiO_2/Ti 电极的整个频谱数据可用 R_s 和 Q 串联等效电路进行拟合。拟合结果良好, 误差均小于 5%。实验结果表明, 无光照时, TiO_2/Ti 电极的界面阻抗表现为一个单纯的常相位角元件, n 值在 0.70-0.95 之间变化。随温度的升高, Y_0 减小, 阻抗增大; 在相同氧化温度下, 随氧化时间延长, Y_0 减小, 阻抗亦增大。

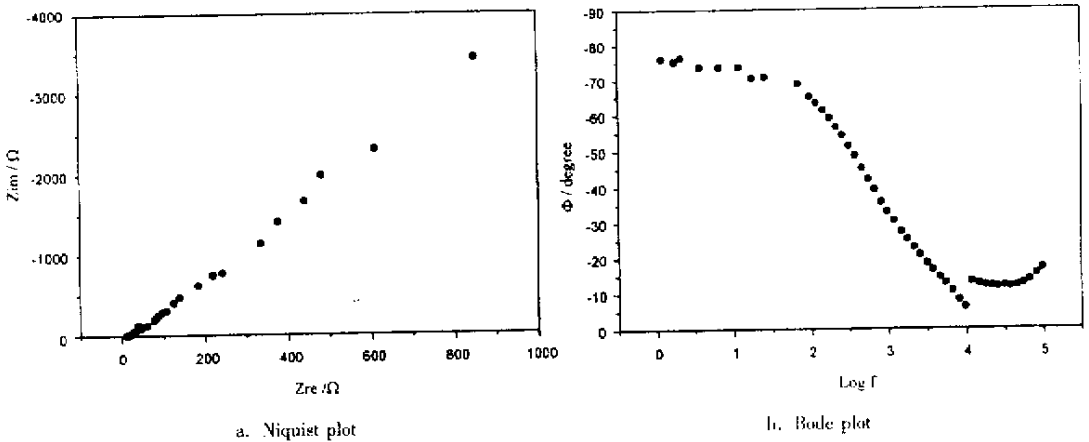


图3 典型的阻抗频谱图

Fig. 3 Typical EIS plot obtained under potentiostatic control at 0.0 V for TiO_2/Ti electrode without illumination

一般来说, 本征半导体符合 Mott - Schottky 关系, 对 n 型半导体满足下列关系^[6]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right)$$

式中, C_{SC} 为半导体空间层电容; ϵ 为氧化膜的相对介电常数; ϵ_0 为真空介电常数; e 为单位电荷; N_D 为电子供体浓度 (cm^{-3}); E_{fb} 为平带电位; E 为外加电位; k 为玻耳兹曼常数; T 为温度。

由上式可见, 以 C_{SC}^2 作图为直线, 由直线截距和斜率可求得 E_{fb} 和 N_D 。利用阻抗测量计算平带电位, 必须求得不同电位下的空间电荷层电容。由于, 空间电荷层与溶液双电层是串联关系, 故实际测量的电容是它们的总电容。文献中采用 RQ 串联等效电路^[6], 并假定双电层电容

为 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 对整个平谱数据进行拟合来求空间电荷层电容。这种方法不尽合理,因为双电层电容是很难估计的。在耗尽情况下, C_{dl} 远大于 C_{SC} , 因此,在高频时,只有界面的固体一侧被触及到,则双电层电容可以忽略不计。结合上述实验结果,无光照时,电荷转移电阻相当于无穷大,因此在高频范围时电极的等效电路可用 R_s 和 Q_{SC} 串联表示。事实上,实验发现,在足够高的频率时,阻抗实部的幅度与频率基本无关,只是虚部幅度随频率的变化,因此上述简化是合理的。在此频率段,用电容代替常相位角没有很大差别,所以由阻抗虚部可求得空间电荷层电容,即 $C_{SC} = (| - Z_{im} | \omega)^{-1}$ 。

图 4 给出了典型的 Mott - Schottky 图,计算表明,在不同煅烧温度和氧化时间下制备的二氧化钛薄膜,在 $-0.50, 2 \text{ V}$ 均较好地符合 Mott - Schottky 关系。从 Mott - Schottky 图求得 E_{fb} 列于表 1。由表 1 知,随氧化温度升高,平带电位基本上是负移的,其大小将直接影响氧化膜的光电流响应的起始电位。另外,由图 4 可见,随外加正向电压增大,空间电荷层电容 C_{SC} 减小,当电容不再变化时,空间电荷层厚度达到最大,所以此时可估算氧化膜层厚度 d , 即

$$d = \epsilon_r \epsilon_0 A / C_{SC}$$

式中, ϵ_r 和 ϵ_0 分别为氧化膜的相对介电常数和真空介电常数; A 为电极面积,取相对介电常数为 $80^{[4]}$,可计算氧化膜的最小厚度,列于表 1。由表 1 可见,随氧化温度升高和氧化时间的延长,厚度不断增大,厚度大小与采用测厚仪的结果^[7]基本上是相当的。

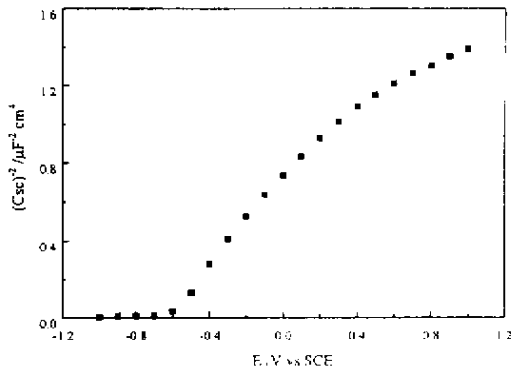


图 4 典型的 TiO_2/Ti 薄膜电极 Mott - Schottky 关系

Fig.4 Typical Mott - Schottky plot for TiO_2 film thermally formed at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min

表 1 不同氧化温度和时间下的 TiO_2/Ti 薄膜电极的平带电位 E_{fb} 、掺杂浓度 N_D 和膜厚 δ

Table 1 Parameters derived from Mott - Schottky plots for TiO_2 thermally grown for various temperature and time (pH = 6.0, $f = 962 \text{ Hz}$)

Oxidation temperature and time	E_{fb}/V vs SCE	$N_D/10^{18} \text{ cm}^{-3}$	δ/nm
400 $^\circ\text{C}$,1h	-0.59	25.6	15.74
500 $^\circ\text{C}$,1h	-0.61	9.49	27.6
600 $^\circ\text{C}$,1h	-0.63	1.47	83.4
700 $^\circ\text{C}$,1h	-0.87	0.0856	366
800 $^\circ\text{C}$,1h	-1.09	0.00513	1212
400 $^\circ\text{C}$,2h	-0.607	11.4	24.4
500 $^\circ\text{C}$,2h	-0.57	7.05	30
600 $^\circ\text{C}$,2h	-0.417	1.05	108.2
600 $^\circ\text{C}$,0.5h	-0.563	6.38	36

最后,由 Mott - Schottky 图的斜率可求得电子供体浓度 N_D ,列于表 1。需要指出的是,通常由于半导体存在表面态,所以 N_D 随频率而变化^[9],故在给定频率下测得的 N_D 值不反应半导

体固定的多子浓度。但是,由于这里是在相同频率下测得不同氧化温度和时间下的氧化钛膜电极 N_D 值,故其相互之间具有可比性。由表1可见,随氧化温度的升高和氧化时间的延长, N_D 值不断减小, N_D 的减小意味着导电性下降。

4 结 论

金属钛直接热氧化制备的二氧化钛薄膜为金红石型,随氧化温度升高和时间延长,孔隙率减少,表面结晶致密度增大。随氧化温度升高,二氧化钛平带电位向负方向移动;当温度大于600℃后,二氧化钛表面致密,电子导电性减小。

参 考 文 献

- [1] Wan Haibao(万海保), Cao Lixin(曹立新), Zeng Guangfu(曾广赋), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 469
- [2] Hao Yanzhong(郝彦忠), Yang Maizhi(杨迈之), Yu Zhen(余顿), *et al.* *Acta Phys - Chim. Sin.* (物理化学学报), 1998, **14**: 309
- [3] Boschloo G K, Goossens A, Schoonman J. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 1311
- [4] Mikula M, Blecha J, Ceppan M. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**: 3470
- [5] Tan Xiaochun(谭小春), Huang Songyu(黄颂羽). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 416
- [6] Camara O R, De Pauli C P, Vasschetto M E. *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**: 247
- [7] Hartig K J, Getoff N, Nauer G. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1983, **8**: 603
- [8] Bisquert J, Garcia - Belmonte G, Fabregat - Santiago F, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 2287
- [9] Gomes W P, Vanmaekelbergh D. *Electrochim Acta*, 1996, **41**: 967
- [10] Cui Baoyu(崔宝玉), Zhang Zhenbang(张振邦), Huo Shizhong(火时中). *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术), 1994, **60**: 123

A Study of Titanium Oxide Film Electrodes Prepared by Direct Thermal Oxidation*

I. Preparation, Structure and Electrochemical Properties

Leng Wenhua**, Zhang Zhao, Cheng Shaoan, Zhang Jianqing, Cao Chunan
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The preparation, structure and electrochemical properties of titanium oxide film formed by direct thermally oxidation of titanium were investigated by atomic force microscopy, X-ray diffraction, electrochemical impedance spectroscopy and etc. The results showed that the film is rutile TiO₂ and the crystallization increases with increasing the oxidation temperature and time, the flat band potential shift to negative with increasing the temperature. The TiO₂ become compact gradually and the electric conductivity decrease when the temperature was higher than 600℃.

Key word Titanium oxide, Thermal oxidation, Electrochemical impedance

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29877024).

** To whom correspondence should be addressed, Email: lengwh@css.zju.edu.cn