

2009-08-28

Electrochemical Studies on the Ionic Charge Transfer Properties of the Oxygen Vacancy Defects in the Oxide Films Formed on Titanium

De-sheng KONG

Hai-yan LIU

Wen-juan FAN

Wen-hua LV

Zhang-yu YU

Yuan-yuan FENG

Recommended Citation

De-sheng KONG, Hai-yan LIU, Wen-juan FAN, Wen-hua LV, Zhang-yu YU, Yuan-yuan FENG. Electrochemical Studies on the Ionic Charge Transfer Properties of the Oxygen Vacancy Defects in the Oxide Films Formed on Titanium[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(3): 320-325.

DOI: 10.61558/2993-074X.2003

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss3/17>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2009)03-0320-06

钛表面二氧化钛膜中氧空位点缺陷 传输性能的电化学研究

孔德生^{*}, 刘海燕, 吕文华, 范文娟, 郁章玉, 冯媛媛

(曲阜师范大学化学系, 山东 曲阜 203165)

摘要: “钛 /TiO₂ 氧化膜 /溶液”界面电极体系的电化学性能主要决定于钛表面的 TiO₂ 氧化物膜. 本文利用多种电化学技术, 结合半导体物理的 Mott-Schottky 分析和 Einstein 方程, 研究了金属钛在 1.0 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中表面半导体 TiO₂ 氧化膜的生长及氧化膜中氧空位点缺陷在外加电场作用下的传输性能, 并根据离子性电荷传输与电子性电荷传输对电场变化响应时间之不同特点, 确定氧化膜中点缺陷扩散系数. 结果表明, 电极电位或阳极析氧反应对稳态电流 (i_{ss})、氧化膜的阳极化常数 (α)、膜中电场强度 ($\bar{E}$)、以及膜中氧空位点缺陷的扩散系数 (D_0) 等重要物理化学参数, 均有显著影响, 并依据氧化膜中的结构变化进行分析.

关键词: TiO₂ 氧化膜; 氧空位点缺陷; 扩散系数; 电容测量; Mott-Schottky 分析

中图分类号: O646

文献标识码: A

TiO₂ 氧化物材料较高的稳定性、光电转换效率和催化活性等特点, 使得“钛 /TiO₂ 氧化膜 /溶液”界面电极体系在金属腐蚀与防护、太阳能电池、电催化或钛基涂层电极等方面具有重要的研究和应用价值^[1-3]. 进一步研究 TiO₂ 氧化膜的固体性能和氧化膜中的电子 /离子传输等, 是深入认识“钛 /TiO₂ 氧化膜 /溶液”界面体系物理 /化学过程及其机制的关键^[4].

金属氧化物存在的 Schottky 晶格点缺陷主要有金属空位、氧空位和填隙离子. 在外加电场作用下, 点缺陷在氧化膜中的电迁移 /扩散运动对金属表面阳极氧化物膜的形成及膜的导电性能具有决定性的影响^[5-6]. 钛表面的 TiO₂ 氧化层是一种宽禁带 n 型半导体材料 ($E_g = 3.2$ eV), 氧化膜的 n 型特性源自于氧化膜中的优势点缺陷——氧空位. 虽然国内外众多研究者已经对“钛 /TiO₂ 氧化膜 /溶液”体系作了广泛的研究, 对于钛表面 TiO₂ 氧化膜的电子导电性能也有了较为深入的认识^[4, 7], 但有关氧化膜中氧空位点缺陷传输性能的研究则相对不足, 到目前为止, 文献中尚未见报道.

另一方面, 在不同 pH 值的电解质溶液中和在较高电位 ($>2 \sim 3$ V_{SCE}) 下, 钛 /TiO₂ 氧化膜电极表面将发生阳极析氧反应, 因此目前文献报道的“钛 /TiO₂ 氧化膜 /溶液”体系的电化学研究, 一般都是在 < 3 V_{SCE} 的较低电位区间内进行的, 以避免阳极析氧反应对电极表面主要电化学反应的影响. 最近, 作者利用电化学方法研究了钛 /TiO₂ 氧化膜电极表面的阳极析氧对该膜 n 型半导体本体性能及其表面物理化学过程的影响^[6, 8], 溶液介质条件对金属铬表面氧化物膜 p 型半导体本体性能的影响^[9]. 本文结合半导体理论中的 Mott-Schottky 分析, 在 $0 \sim 7$ V_{SCE} 的较宽电位范围内, 进一步研究了 Ti 表面 TiO₂ 氧化膜中氧空位点缺陷的传输性能以及电极电位 (和表面阳极析氧反应) 对氧空位点缺陷扩散系数的影响.

1 实验

1.1 电极及电解质溶液

三电极体系. 工作电极为纯度 99.8% 的金属钛 (Aldrich 公司), 周围用环氧树脂密封, 底部露

出 0.133 cm^2 工作面. 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 以双盐桥与电解池相连. 对电极为大面积 Pt 片. 每次实验前, 工作电极使用金相砂纸打磨至 06# 二次蒸馏水清洗. 电解质溶液为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$, 由二次蒸馏水及分析纯试剂配制. 文中所给电位值均相对于 SCE. 室温 ($20\pm 2^\circ\text{C}$) 下实验.

1.2 仪器及测量

电化学测试使用 M283 恒电位/恒电流仪和 M1025 频率响应探测仪 (美国 EG&G PARC 公司), 并由 EG&G PowerCV、PowerCorr、PowerSine 电化学软件支持. CV 测量电位区间为 -1.8 V 至 $+7\text{ V}$, 扫描速率 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 钛表面氧化物膜由恒电位极化 (1200 s) 形成, 然后进行膜的还原或电容测量. 膜还原电流密度为 $50\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. 电容测量使用的交流电频率为 10 kHz 和 20 Hz .

2 结果与讨论

2.1 循环伏安测试

图 1 分别示出表面洁净的钛电极在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ 溶液中第 1 周 (a) 和第 2 周 (b) 的伏安扫描曲线. 如图, Ti 的钝化电位区为 $0\sim 6\text{ V}$, 在约 3 V 处出现的阳极电流峰对应于 TiO_2 氧化膜表面的阳极析氧, 该析氧峰将钝化电位分为低电位区 ($<3\text{ V}$) 和高电位区 ($>3\text{ V}$) 两个部分, 负于 -1 V 的阴极电流对应于表面析氢反应, 第 1 周扫描 (a), 于 6 V 之后电流急剧升高, 是因为膜的过钝化溶解和阳极介电破裂而引起的^[8].

反向扫描低于 -0.3 V 后出现的阴极电流峰

C1, 乃对应于膜中 Ti(IV) 还原为 Ti(III) , 而从第 2 周起所显示氧化峰 A1, 当是由于第 1 周扫描时膜中形成的 Ti(III) 重新氧化为 Ti(IV) 而导致的, A1 与 C1 的峰电位之差为 45 mV , 说明这是一个准可逆氧化/还原过程. 另外, 从第 2 周起, 表面阳极析氧反应和膜的过钝化溶解均受到极大的抑制 (b), 该电极在 $0\sim 6\text{ V}$ 电位区间内, 伏安曲线表现出 Ti/TiO_2 膜/溶液界面体系的双层特性和电容性特征, 这同时也表明, 膜的阴极还原 (C1 峰) 并不能去除钛表面的氧化物层.

2.2 氧化膜厚度

上述钛表面 TiO_2 氧化物膜是借助恒电位极化形成的, 成膜电位控制在约 $0\sim 6\text{ V}$ 的阳极钝化电位区内. 由于钛极易钝化, 在恒电位极化初始的 100 s 内, 电流很快降至最低, 随后变化不大. 本实验分别以不同的阳极电位极化, 极化时间均为 1200 s 以达到准稳定状态. 稳态电流 (i_s) 值由恒电位成膜终态时读取, 结果见图 2. 可以看出, 在 $<3\text{ V}$ 的较低电位范围内, 稳态电流随成膜电位正移而缓慢增大, 而在 $>3\text{ V}$ 的较高电位下, 稳态电流显著增大. 根据 Macdonald 等提出的点缺陷模型 (PDM)^[5-10], 在稳态阳极极化条件下, 穿过半导体氧化物膜的电荷传输主要是氧化膜中离子性点缺陷在外电场作用下的扩散迁移. 因此, 图 2 中 i_s 随电位正移的增加应可归结为 TiO_2 膜中氧空位点缺陷的电迁移电流随电位的增加.

表面氧化膜的厚度可由恒电流还原法确定. 实验表明, 较适宜的阴极电流密度为 $i_c = 50\text{ }\mu\text{A}$.

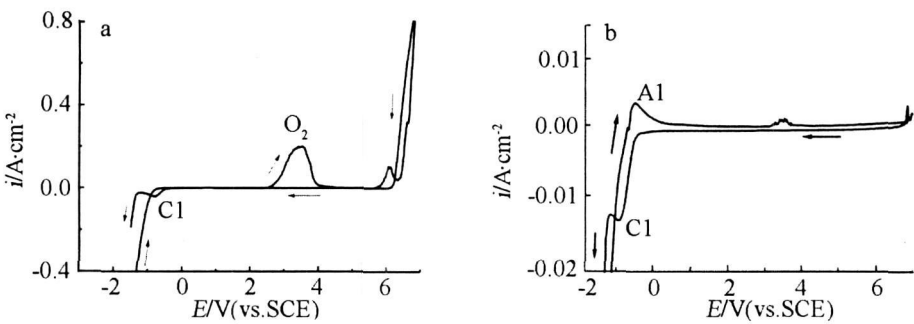


图 1 钛电极在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线 (扫速 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) a 第 1 周, b 第 2 周

Fig 1 Cyclic voltammograms of the Ti electrode in $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ solution

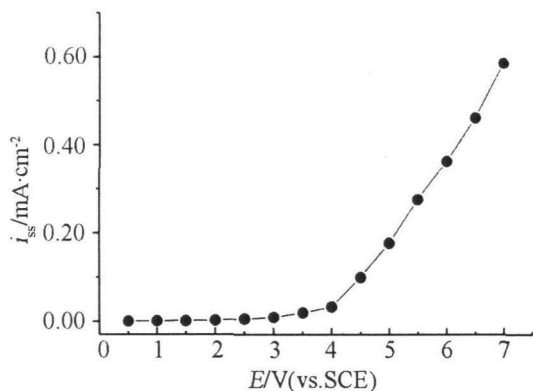


图 2 钛在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中于不同电位下阳极极化 1200 s 的稳态电流变化

Fig 2 Steady-state current estimated from the potentiostatic polarization of the Ti electrode at different anodic potentials in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ solution for 1200 s

图 3a 示出于 2V、4V、6V 下形成的表面氧化膜在恒电流还原过程中的计时电位曲线。由图可见， $E \sim t$ 曲线可分为 3 个部分：初始阶段，电位迅速下降（ab 段），相当于电极表面的电容性充电过程；其后的 bc 段则对应于表面氧化膜中 Ti(IV) 的还原（ $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$ ）；随着反应的进行，电极电位逐渐降低，并最终趋于稳定（cd 段）。而膜还原时间（ t_r ）即由 bc 段和 cd 段延长线的交点投射至横轴确定。

表面氧化物层厚度（ d ）可由下式计算：

$$d = \frac{QM}{zF} \quad (1)$$

式中， $Q(i, t_r)$ 为膜还原电量， M 为 TiO_2 摩尔质量， z （ $=1$ ）为电子转移数， F 为 Faraday 常数， ρ

（ $3.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）为氧化膜密度。据式（1）可计算氧化膜厚度随成膜电位的变化关系，即如图 3b 所见，电位升高，膜的厚度线性增大，但在低于 3 V 和高于 3 V 的两个电位区间内，膜的生长速率 α 分别为 0.55 和 $4.08 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ ，而且前者（ $<3 \text{ V}$ ）形成的氧化膜厚度小于 3 nm ，接近钛在空气中自然氧化所形成的氧化膜厚度^[7]。参照图 1 可以看出，表面阳极析氧反应的发生（3 V），显著促进了钛表面氧化膜的生长。在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，金属钛在 $2.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 和 $8.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 形成的表面氧化膜厚度分别为 4 nm 和 20 nm ^[4]，与图 3b 的结果相近。

2.3 电容对交流电频率的依赖性

电容测量是研究金属表面半导体氧化物膜内电荷传输性能的一种灵敏而重要的手段。半导体 TiO_2 膜中的电荷传输主要有两种形式：即电子性电荷传输和离子性点缺陷（氧空位）电荷传输。与电子性电荷传输相比，氧化物中的离子性电荷传输是一个慢步骤，因此在利用交流电技术的测量中，二者的响应频率会完全不同，可以利用这一差异研究氧化物膜中氧空位点缺陷的传输性能。

图 4 示出钛在不同电位下形成的表面氧化膜电极体系的测量电容（ C ）随频率（ f ）的变化关系。对金属/氧化膜/溶液体系，其测量电容包含氧化物膜内的空间电荷区电容（ C_{sc} ）和氧化膜/溶液界面 Helmholtz 双电层电容（ C_{H} ）两个部分，且在对应的等效电路中，二者为串联关系：

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{sc}}} + \frac{1}{C_{\text{H}}} \quad (2)$$

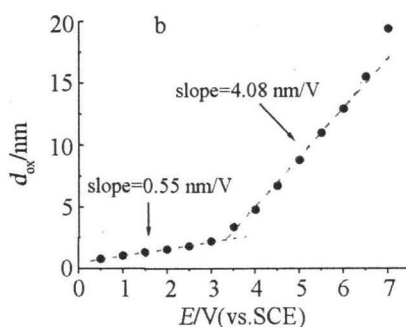
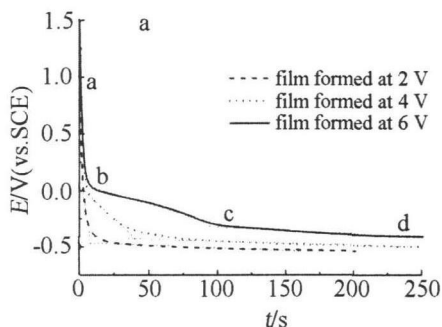


图 3 钛表面氧化物膜恒电流还原的电位-时间曲线（a）和由方程（1）确定的氧化膜厚度随膜形成的电位变化（b）

Fig 3 Galvanostatic reduction curves of the oxide films formed on titanium in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ solution at 2 V, 4 V and 6 V, $i_r = 50 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a), and the film thickness as a function of film formation potentials estimated according to the equation (1) (b)

对半导体氧化物钝化膜覆盖电极, 通常 $C_{sc} \ll C_H$, 故由式 (2) 可以看出, 测量电容主要决定于氧化物膜内的空间电荷区电容, 即:

$$C \approx C_{sc} \tag{3}$$

由图 4 可见, 在大于 10^3 Hz 的高频区, 测量电容基本为一常数, 受频率变化的影响较小, 可认为, 这是氧化膜空间电荷区内被氧离子空位捕获的电子电荷响应. 而在小于 10^3 Hz 的低频区, 界面电容随频率的降低而增大, 这是由于氧化膜中氧离子空位点缺陷在电场作用下的电迁移运动所致. 据此, 以下电容测量选择的较高和较低交流电频率分别为 10 kHz 和 20 Hz

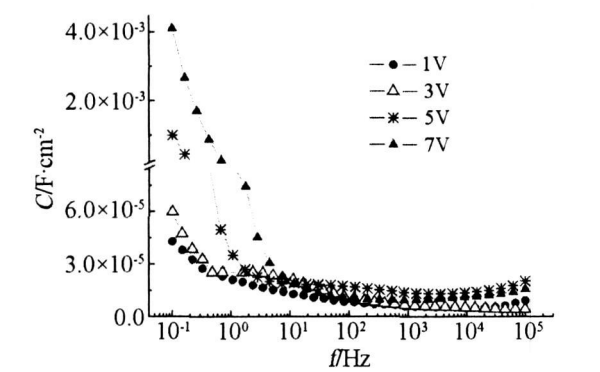


图 4 钛在不同电位下形成的表面氧化膜测量电容随频率的变化

Fig 4 Capacitance versus frequency curves for the steady state oxide films on titanium formed and measured at 1, 3, 5 and 7 V

2.4 Mott-Schottky分析

Mott-Schottky理论描述了半导体内的空间电荷区电容平方倒数 (C_{sc}^{-2}) 与施加电位 (E) 之间的直线关系. 依式 (3), 对 n 型半导体, Mott-Schottky 方程表达为 [6]:

$$\frac{1}{C^2} \approx \frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D} (E - E_{FB} + \frac{kT}{q}) \tag{4}$$

式中, N_D 为半导体掺杂密度 (dopant density), E_{FB} 为半导体材料平带电位 (flatband potential), 可分别由 $C_{sc}^{-2} \sim E$ 直线的斜率及其截矩确定; ϵ 为半导体介电常数, 对于钛表面氧化膜, $\epsilon = 60$; ϵ_0 为真空电容率 ($8.85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$), q 为电子电荷 ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$), k 为 Boltzmann 常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为实验温度. 室温下 kT/q 很小 (约 25 mV), 可忽略.

图 5a 给出分别在 10 kHz 和 20 Hz 下测量的钛表面氧化膜典型的 $C_{sc}^{-2} \sim E$ 变化关系. 如图在高于 0.5 V 以上电位区内, C_{sc}^{-2} 与 E 成 Mott-Schottky 直线关系, 其于 0~0.5 V 范围内的弯曲, 可归因于 TiO_2 氧化膜表面态的影响 [8,9]. 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中, 据图 5a 由 $C_{sc}^{-2} \sim E$ 曲线在横坐标上的截矩确定的钛表面氧化膜平带电位 $E_{FB} = -0.2 \text{ V}$, 与先前利用伏安测量的 E_{FB} 值很好地吻合 [8]. 图 5b 示出根据方程 (4) 由 $C_{sc}^{-2} \sim E$ 曲线 Mott-Schottky 直线段斜率确定的 TiO_2 氧化膜的掺杂浓度 N_D 随成膜电位的变化关系. 可以看出, 对某一给定电位下形成的氧化膜, 其于 20 Hz 测量的 N_D 值比之用 10 kHz 测量的增大了约一个数量级. 结合前面的讨论, 二者之差 ΔN_D 可视为 TiO_2 氧化膜中发生电迁移氧空位点缺陷的电荷密度.

根据电学基本原理, TiO_2 氧化膜中氧空位点缺陷在电场力作用下的稳态电迁移电流 (i_s) 与其电荷密度 (ΔN_D) 和电迁移率 (μ) 成正比:

$$i_s = q \hat{H} \Delta N_D \tag{5}$$

式中, $\hat{H}$ 为膜中电场强度, 可由图 3 确定的膜生长速率为: $\hat{H} = 1/\alpha$. 参照 Einstein 方程 [21]

$$\mu = \frac{q}{kT} D_0 \tag{6}$$

式中, D_0 为 TiO_2 膜中氧空位的扩散系数. 由此可得:

$$D_0 = \frac{kT i_s}{q \hat{H} \Delta N_D} \tag{7}$$

根据方程 (7) 及上述确定的 i_s (图 2)、 $\hat{H}$ (图 3b)、 ΔN_D (图 5) 等相关物理化学参数, 即可得到钛在不同阳极电位下形成的表面 TiO_2 氧化膜中氧空位点缺陷的扩散系数 D_0 . 图 6 表明, 氧化膜中氧空位扩散系数 D_0 随成膜电位的升高而增大, 且在钝化区内于较高电位 ($>3 \text{ V}$) 下形成的氧化膜, 其离子性点缺陷的扩散系数 D_0 比在较低电位 ($<3 \text{ V}$) 下成膜的高出 2~3 个数量级. 又据图 6, 后者的 D_0 值则与文献报道的 TiO_2 单晶氧空位的 D_0 值 ($10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级) [11] 相近. 另外, 参照方程 (7) 当可认为, 该氧化膜氧空位扩散系数 D_0 随成膜电位之增大而增大 (图 6) 应是导致 “Ti/ TiO_2 氧化膜/溶液” 体系稳态电流 i_s 随电位的增大而增大 (图 2) 的主要原因.

以上结果表明, TiO_2 氧化膜表面阳极析氧反

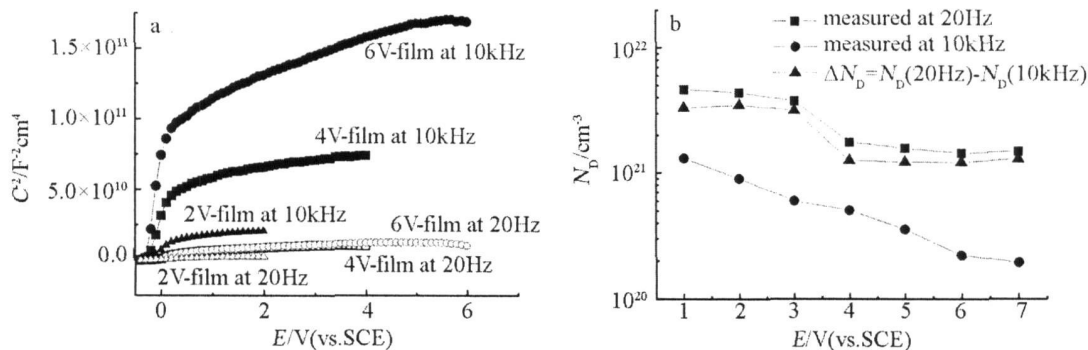


图 5 以 20 Hz 和 10 kHz 频率交流电测量的典型 $C^{-2} \sim E$ 曲线 (a) 和由 Mott-Schittly 直线确定的氧化膜掺杂浓度随膜形成电位的变化 (b)

Fig 5 Typicle $C^{-2} \sim E$ plots measured with AC frequencies of 20 Hz and 10 kHz respectively for the oxide films on titanium at different film formation potentials (a), and the dopant density estimated from the slope of Mott-Schittly straight lines as a function of the film formation potentials (b)

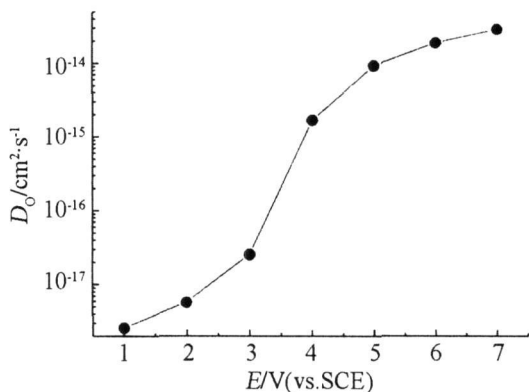


图 6 不同电位下形成的氧化膜氧空位点缺陷的扩散系数

Fig 6 Diffusion coefficient of oxygen vacancy point defects in the oxide films formed on titanium at different film formation potentials

应的发生 (>3 V, 图 1), 对氧化膜中的离子性点缺陷的传输性能 (图 2、图 6) 以及氧化膜的生长 (图 3b) 具有显著影响. 这可以从 TiO_2 氧化膜表面阳极析氧反应对氧化膜本体结构变化的影响方面得到解释. 前人利用 X 光电子能谱 (XPS)、扫描力显微镜 (SFM)、扫描 投射电子显微镜 (SEM/TEM)、Rutherford 背散射 (RBS)、电化学石英晶体微天平 (EQCM) 和光电化学等技术, 分别研究了钛表面 TiO_2 氧化膜晶体结构, 结果表明: 随着电位的升高及表面阳极析氧反应的发生, 氧化膜趋向于从无定型结构向膜的结晶化转变, 并在较高电位下形成具有金红石结构的 TiO_2 多晶相. 另一方面, 与无定型结构的膜相比, 膜的结晶化使晶粒之间的界面密度增大, 而晶粒边界正是离子性点

缺陷易于迁移 扩散的路径和通道, 因此导致在较高电位下 (>3 V) 膜中氧空位点缺陷的扩散系数 D_0 显著大于在较低电位下 (<3 V) 的 D_0 (图 6).

3 结 论

应用电化学方法在较宽电位范围内制备的钛表面 TiO_2 阳极氧化膜, 于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中, 电极电位大于 3 V 时, 膜表面发生明显的析氧反应. 与在电位小于 3 V 的较低电位下形成的 TiO_2 氧化膜相比, 析氧反应对氧化膜的形成有显著的促进作用, 并使膜的生长速率由较低电位下的 $\alpha = 0.55 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ 增大至较高电位时的 $\alpha = 4.08 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$. 同时, >3 V 下所形成的氧化膜其氧空位扩散系数 D_0 显著大于 <3 V 下成膜的氧空位 D_0 值, 这可归因于阳极析氧反应对 TiO_2 氧化膜从无定型结构向晶体化结构相转变的促进作用.

参考文献 (References):

- [1] Ahn S J, Kim D Y, Kwon H S. Analysis of repassive kinetics of titanium based on the point defect model [J]. J Electrochem Soc 2006, 153(9): B370-B374.
- [2] Villullas H M, Mattos-Costa F I, Bulhoes L O S. Use of highly-ordered TiO_2 nanotube Arrays in dye-sensitized solar cells [J]. J Phys Chem B. 2004, 108 (34): 12898-12903.
- [3] Chu Daobao (褚道葆), Shen Guangxia (沈广霞), Zhou Xingfu (周幸福), et al. Electrocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 film modified Ti electrode [J]. Chem J Chin Univ. 2002, 23(4): 678-681.

- [4] König U, Schultze J W. Interfacial electrochemistry, theory, experiment and applications [M]. New York: Marcel Dekker, 1996. 649-672.
- [5] Macdonald D D. The point defect model for the passive state [J]. J Electrochem Soc, 1992, 139(12): 3434-3449.
- [6] Kong D-S. The Influence of fluoride on the physico-chemical properties of anodic oxide films formed on titanium surfaces [J]. Langmuir, 2008, 24(10): 5324-5331.
- [7] Boxley C J, White H S. Nanoscale imaging of the electronic conductivity of the native oxide film on titanium using conducting atomic force microscopy [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(36): 9677-9680.
- [8] Kong D-S, Wu J-X. An electrochemical study on the anodic oxygen evolution on oxide film covered titanium [J]. J Electrochem Soc, 2008, 157(1): C32-C40.
- [9] Kong D-S, Chen S-H, Wang C, et al. A study of the passive films on Cr by capacitance measurement [J]. Corros Sci, 2003, 45(4): 747-758.
- [10] Macdonald D D. Passivity—the key to our metals-based civilization [J]. Pure Appl Chem, 1999, 71(6): 951-978.
- [11] Butler M A. Aging effects in defect-doped semiconducting electrodes [J]. J Electrochem Soc, 1979, 126(2): 338-341.
- [12] Leach J S L, Pearson B R. Crystallization in anodic oxide films [J]. Corros Sci, 1988, 28: 43-56.
- [13] Casillas N, Snyder S R, Smyrl W H, et al. Correlation of electron-transfer rates with the surface density of states of native and anodically grown oxide films on titanium [J]. J Phys Chem, 1991, 95(18): 7002-7007.
- [14] Kozłowski M, Smyrl W H, Atanasoska L, et al. Local film thickness and photoresponse of thin anodic TiO₂ films on polycrystalline titanium [J]. Electrochim Acta, 1989, 34: 1163-1168.
- [15] Nelson J C, Oriani R A. Stress generation during anodic oxidation of titanium and aluminum [J]. Corros Sci, 1993, 34(2): 307-326.

Electrochemical Studies on the Ionic Charge Transfer Properties of the Oxygen Vacancy Defects in the Oxide Films Formed on Titanium

KONG De-sheng^{*}, LIU Hai-yan, FAN Wen-juan, LV Wen-hua

YU Zhang-yu, FENG Yuan-yuan

(Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong, China)

Abstract: The ionic charge transfer properties of the oxygen vacancy point defects in TiO₂ films formed on titanium were studied in 1.0 mol·L⁻¹ HClO₄ solution with cyclic voltammetry, potentiostatic polarization, galvanostatic reduction and capacitance measurements. The measured capacitance data were analyzed based on the Mott-Schottky equation and Einstein equation. Based on the different response times to the changes of the applied electric field between the ionic and the electronic charge transfers, the diffusion coefficient of the point defects in the anodic oxide film on titanium was estimated. It was shown that the passive potential region for titanium in 1.0 mol·L⁻¹ HClO₄ ranged from ca. 0 to 6 V. Some important physico-chemical properties in relation with the point defects (oxygen vacancy) transfer, such as the steady-state current (i_s), the film oxidation factor (α), the field strength within the film ($\hat{H}$) and the diffusion coefficient of the oxygen vacancies (D_0), were found to be potential-dependent. The effects of anodic oxygen evolution and of the film structure changes at higher potentials on the film bulk properties were also discussed.

Key words: TiO₂ film; oxygen vacancy defects; diffusion coefficient; capacitance measurements; Mott-Schottky analysis