

氧化鈦薄膜之電化學特性與結構分析研究

李公正、涂肇嘉*、黃清安、高玉玲*

The Electrochemical Characteristics and Microstructure Analysis of Titanium Oxide

K. C. Li, G. C. Tu*, C. A. Huang, and Y. L. Kao*

摘要

本研究主要探討 α -Ti 經酸洗後分別於 350°C 至 750°C 間進行氧化處理所得之氧化鈦組織的電化學特性。實驗中採用純鈦及氧化鈦旋轉圓柱電極，於 1M H_2SO_4 溶液中進行陽極極化測試與交流阻抗測試，並利用 SEM/EDS 及 XRD 觀察分析純鈦與氧化鈦相組成及其界面顯微組織作為輔證。研究結果得知， α -Ti 在各種不同溫度氧化所得之氧化鈦，陽極鈍態電流會隨著氧化溫度的提高而降低；此亦可由交流阻抗偏置鈍態電位測試中，傳導阻抗值 (R_t) 值印證。氧化溫度愈高則表面裂紋愈寬，但表面裂紋寬度增加並未提高鈍態解離速率。此外，結合 XRD 分析同時提供不同裂解溫度之氧化鈦結構則由較不穩定之銳鈦礦轉變成穩定之金紅石，氧化層顏色亦隨價數不同產生多樣的顏色變化。

關鍵詞：氧化鈦、陽極極化測試、交流阻抗測試。

ABSTRACT

The aim of this research is to investigate the electrochemical behavior of TiO_2 which was obtained from different pickling methods of α -Ti and then oxidized at 350 as well as 750°C. The RCE electrode was made from pure titanium and titanium oxide was used in all experiments. Anodic polarization and AC impedance test of the RCE were carried out in 1 M H_2SO_4 solution; furthermore, SEM, EDS, and XRD were used to observe and analyze the interfacial microstructure of pure titanium and titanium oxide. From the results, the anodic passive current decreased with increasing the oxidation temperature of α -Ti. The similar results were also achieved with AC impedance test polarized in the passive potential, the higher oxidation temperature and the lower the charge-transfer resistance (R_{ct}). The width of the surface crack enlarged as the oxidation temperature was raised, but the passive dissolution rate increased with increasing the surface-crack width. The XRD results show that TiO_2 structure could be unstable anatase or stable rutile at different oxidation temperatures. Besides, the oxides may have different color when TiO_2 was constructed in different valence bond.

Keywords: titanium oxide, anodic polarization test, AC impedance test

長庚大學機械系 腐蝕工程實驗室

Dept. Mechanical Engineering, Chang-Gung University, Taoyuan, Taiwan, Republic of China

* 交通大學材料科學暨工程學系 腐蝕工程實驗室

Dept. Materials Science and Engineering, Chiao-Tung University, Hsinchu, Taiwan, Republic of China

一、前言

鈦及鈦合金具有良好抗蝕能力、高強度比及良好機械性質等特性，在空氣中或水自然形成穩定、連續及附著佳之具防護性氧化物【1】，故廣泛應用於生化移植器材，航太工業及化學工業等領域，並且做為尺寸穩定陽極(Dimension Stable Anode, DSA)工業之電極材料。

近年來有關不溶解陽極處理已有許多文獻記載【2-4】，以鈦為基材於濃鹽酸或硫酸中酸洗後，進行熱分解方式構成表面氧化物層。Makaricev【5】指出多孔 DSA 電極 ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$) 可提高電導率，增加抗蝕性；因此氧化處理溫度對鈦基材的選擇就顯得很重要。

有關於鈦的氧化過程迄今已經有一系列完整研究【6】，Tomashov【7】等研究指出 800°C 於氧氣和氮氣下熱氧化，鈦形成內部屬 TiO 和外部 TiO_2 之金紅石 (rutile) 結構，在低溫時則產生單一 TiO_2 的金紅石。Cot【8】等證明當鍛燒溫度超過 500°C 時，二氧化鈦會由銳鈦礦 (anatase) 轉變為金紅石結構，且隨鍛燒溫度升高，氧化層之孔徑由 6nm 增大至 180nm 。Hackley【9】提出輔證當鍛燒溫度提高，氧化層孔徑變大，其表面積則急速遞減，且孔隙逐漸減少。

本文主要目的為探討 Ti/TiO_2 電極，在不同溫度氧化，所得之氧化鈦薄膜結構之陽極極化與交流阻抗行為，討論氧化處理對 Ti/TiO_2 的阻值及介面的影響，並藉由 SEM / ED 及 XRD 分析，觀察氧化鈦組織結構。

二、實驗方法

2-1 試片準備及前處理

選用基材為 99.5wt% 純鈦棒，進行 $\alpha\text{-Ti}$ 熱處理 (900°C 保溫時間 30min 後爐冷至 550°C 保溫時間 30min)。將處理後之材質製作旋轉圓柱電極 (直

徑 8mm 、長度 4mm)，其暴露表面積為 1cm^2 ，經酒精清洗後自然乾燥保存，以便進行氧化處理。

TiO_2 / Ti 電極備製：以 $\alpha\text{-Ti}$ 為基材置於 water : $\text{HCl} = 1:1$ (wt) 溶液中，加熱至 85°C 酸洗 30min，後用無水酒精洗淨烘乾後，於 350°C 、 450°C 、 550°C 、 650°C 及 750°C 溫度下進行高溫氧化，氧化時間為 20min，清洗乾糙，所獲得氧化鈦薄層即為電化學檢測分析對象。

2-2 電化學分析

測試電池採用旋轉圓柱電極，電化學裝置如圖 1 所示，以 $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ 為參考電極，白金網為輔助電極，儀器設備主要為恆電位儀 (Potentiostat / galvanostat, EG & G Model 273A) 及所配合之頻率響應器 (FRA, EG & G Model 1025)，試樣暴露面積為 1cm^2 ，溫度為 $28 \pm 1^\circ\text{C}$ ，測試液為 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 加 99.8% 酒精。

電化學檢測可分為陽極極化及交流阻抗測試；在陽極極化測試方面，系統穩態時間為 20min，進行動電位陽極極化掃描，掃描電位範圍 8V 至 -250mV (vs. E_{corr})。在交流阻抗方面，以偏置鈍態電位 2V (vs. $\text{Ag} / \text{AgCl}_{\text{sat}}$) 進行測試，系統穩態時間為 120min，測試頻率選用範圍為 $1\text{MHz} - 0.01\text{Hz}$ ，振幅電位 $\pm 5\text{mV}$ ，測試結果將以 Nyquist 圖記錄儲存於個人電腦硬碟中。

2-3 顯微結構觀察

利用 SEM / EDS 分析儀器，觀察鈦基氧化覆膜表面組成及基材與氧化層結合形貌，配合電化學測試之結果，對氧化鈦作一完整的分析。並藉由 XRD 分析確定此氧化物之相變化。

三、結果與討論

圖 2 所示為鈦基材之前處理及不同裂解溫度處理後，氧化鈦表面顯微結構 SEM 觀察之結果，其表

面呈現出龜裂狀，裂紋寬度隨裂解溫度上升有增加趨勢，因表面裂紋的產生是由於冷卻過程所造成，藉由SEM觀察可明顯看出 750°C 氧化鈦表面裂紋寬度較 350°C 氧化鈦來的大；而表一則顯示經不同高溫裂解溫度所產生氧化皮膜色澤變化及其相態組成，由表可知 550°C 以上所有的氧化鈦均為金紅石相形成，且以 (110) 方向繞射峰訊號最強。450°C 以下所得氧化鈦繞射峰值，對照 ASTM 值則呈現鈦相出現。因鈦基為 3d³ 軌域其可能產生 Ti⁺、Ti²⁺、Ti³⁺ 及 Ti⁴⁺ 不同價數，與氧相結合產生不同顏色之氧化層【10】，且氧化皮膜表面色澤隨處理溫度與時間的不同，而有所改變。藉由圖 3 EDS 分析氧化鈦之結果顯示隨，氧化溫度的增加，氧的含量有上升的趨勢，氧化鈦於 350°C 及 450°C 裂解溫度下，氧元素含量相當少。在 X-ray 繞射分析（圖 4）經 750°C 氧化處理之鈦基材有金紅石及鈦相的存在。Birch【11】等證明 500°C 至 700°C 氧化鈦為金紅石結構。然而，當氧化溫度在 450°C 以下時，X-ray 繞射分析無法分辨其組成相。

鈦金屬在氧化時，開始主要是氧離子的擴散，氧化膜在金屬介面上生長，經 20min 後，由於氧化膜在微觀上是多孔的，氧分子通過孔隙接近金屬界面的位置，並在該處發生氧的還原反應。從另一個角度來看，在氧化溫度上升會造成氧擴散加快，造成氧化膜阻值增加。

將不同熱分解溫度之氧化鈦浸置於 1M H₂SO₄ + 99.8% 酒精溶液中，予以陽極極化檢測，掃描電位由高到低電位，快速達表面穩態，茲將測試結果分別說明如下：圖 5 為鈦基材前處理及經氧化鈦生成處理後，於 1M H₂SO₄ 溶液中之陽極極化測試比較。由圖中顯示不同鈦基前處理其陽極極化曲線並沒有顯著差異，無法藉由鈍態電流判別前處理之不同，隨提高熱氧化溫度，其腐蝕電位並未有顯著變化，且不同氧化溫度之氧化鈦於鈍態電流區其電流值呈定值，並不因動電位掃描而造成氧化膜穩定性的衰減或破壞，由此說明熱氧化溫度增高加強氧化膜的

保護性及氧化膜對電位變化的敏感性。為輔證氧化鈦之陽極極化在鈍態電流區之差異，本研究將每一試樣偏置電位於 2V，進行準穩態之交流阻抗測試。

由圖 5 之陽極極化曲線結果，偏置電壓 2V，進行交流阻抗測試，藉由 Nyquist 圖，判別不同鈦基前處理及氧化鈦在 1M H₂SO₄ 溶液之腐蝕行為，並配合測試後表面顯微結構進行探討。圖 6 為鈦基材之前處理及其上氧化鈦覆層處理後，偏置電位 2V 之交流阻抗測試比較圖；由 Nyquist 圖可以明顯觀察到，在 2V 時 Nyquist 圖呈現二個半圓弧，其氧化鈦表面解離的模式由二個電阻、電容所並聯之等效電路模擬（圖 7 所示）。

由圖 6 很明顯看出 750°C 的氧化鈦的電荷傳導阻抗遠大於 350°C 氧化鈦及鈦基材，且傳導阻抗變化趨勢，與陽極極化有相同的情形。這說明鈦於 650°C-750°C 氧化時，鈦的氧化速率明顯提高，氧化層形成較密緻，造成耐蝕性增加【11】。圖 8 同時比較氧化鈦經交流阻抗測試後之 SEM 表面形貌，可知氧化鈦偏置在 2V 電位時其表面腐蝕情形。分別對 350°C、750°C 氧化鈦測試後表面進行觀察，350°C 氧化鈦表面呈現孔洞破裂，因其傳導阻抗較小，加速電極反應過程。

藉由鈦及氧化鈦在 1M H₂SO₄ 酒精溶液中的耐蝕研究，得知 α 鈦在高溫 β 區（900°C）內退火，然後急速冷卻以便產生一種細小針狀或 Widmanstaetten 的 α 晶粒組織，而熱氧化溫度對氧化鈦的耐蝕性能有明顯的影響，由以上測試結果得知熱氧化溫度提高，增加氧化物本身的擴散速率，且氧化層的電阻值隨氧化層內之化學成分、結晶結構、結晶方向等性質而改變。

四、結論

探討 α -Ti 經酸洗後分別於 350°C 至 750°C 間進行氧化處理所得之氧化鈦組織的電化學特性。其在氧化過程中，550°C 以上溫度所得氧化鈦以金紅石

相形成，並具有 [110] 方向之優選方位。另外， α -Ti 鈦在空氣中經不同氧化溫度處理後，隨溫度上升阻值會增加，即氧含量增加會促使氧化鈦薄膜的阻值提升。由電化學分析結果，可發現氧化鈦與鈦基間的擴散現象。

由於氧化物之擴散決定薄膜其組成，故隨氧化溫度增加，鈦的氧化速率明顯提高，氧化層形成較密緻，此測試結果與顯微組織相輔。

五. 參考文獻

1. J. Lausmaa and H. Mattson, *Applied Surf. Sci.*, 44 (1990) pp.133-146
2. L. A. da Silva, and V. A. Alves, *Electrochim. Acta*, Vol. 42, No. 2 (1997) pp. 271-281.
3. V. A. Alves, L.A. Silva, and J.F.C. Boodts *Electrochimica Acta*, Vol. 44, No. 8-9 (1998) pp. 1525-1534.
4. T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts, and L. O. S. Bulhoes, *Electrochim. Acta*, Vol. 44, NO,24 (1999) pp. 4203-4216.
5. J. Krysa, R. Mraz, and I. Rousar, *Materials Chemistry and Physics* 48 (1997) pp.64-67.
6. P. Kofstad, K. Hauffe, and H. Kjollesdal, *Chem. Scand Acta*, 12(2), (1958) p.239.
7. N. D. Tomashov, *Corrosion and Protection of Metal Structural Material* (1961), pp.5-260.
8. F. Cot, A. Larbot, G. Nabias, and L. Cot, *Journal of the European Ceramic Society* v 18 n, 14 Dec. 1998.
9. Paik, Ungyu, Hackley, and A.Vincent, *Journal of the American Ceramic Society* 83 10, Oct 2000, *American Ceramic Soc*, pp. 2381-2384.
10. 李文超，*中國材料工程期刊*(1998) pp. 29-32.
11. J. R. Birch and T. D. Burleigh, *Corrosion*, Vol. 56, 12 (2000) pp.1233-1241.

表1. 鈦基材經不同氧化溫度處理，其氧化膜色澤變化表

Table 1. The color variation of the titanium oxide obtained from pure titanium oxidized at different temperatures.

Temp. (°C)	Color	Phase
350°C	Gray	Ti-Titanium
450°C	Yellow	Ti-Titanium
550°C	Blue	Rutile-TiO ₂
650°C	Gray	Rutile-TiO ₂
750°C	Gray	Rutile-TiO ₂

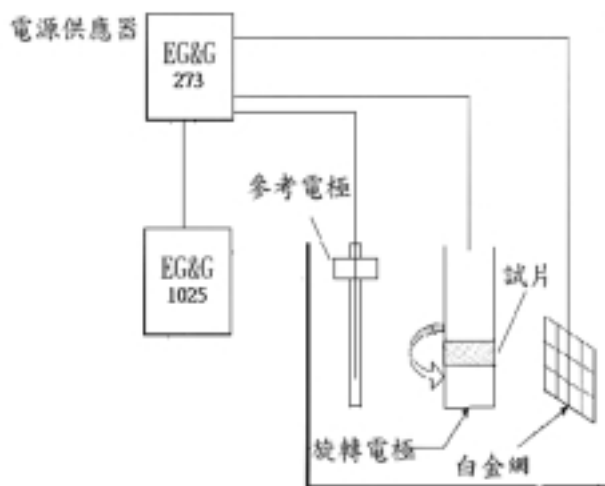


圖1. 電化學檢測之儀器組裝圖

Fig.1 The schematic construction of the electrochemical test.

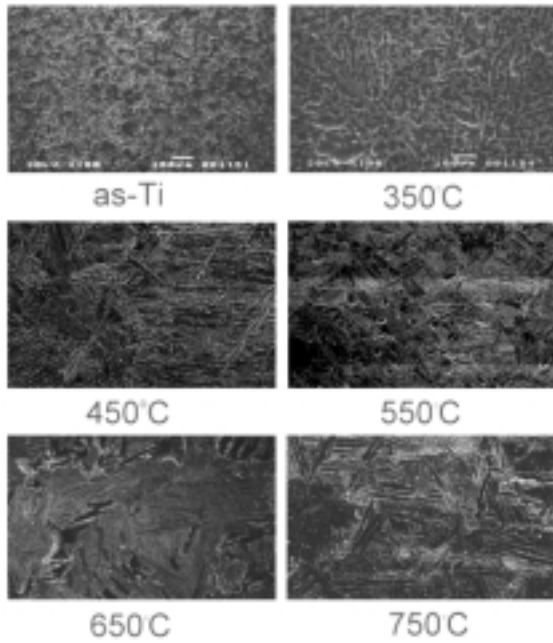


圖2. 鈦經不同氧化溫度處理之表面 SEM 顯微結構觀察

Fig. 2 The SEM-micrograph of the titanium oxidized at different temperatures.

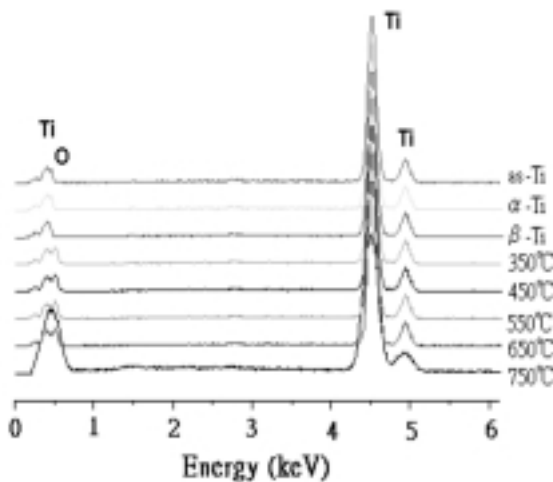


圖3. 鈦及不同氧化溫度處理後氧化之 EDS 分析結果

Fig. 3 The EDS analysis of titanium oxidized at different temperatures.

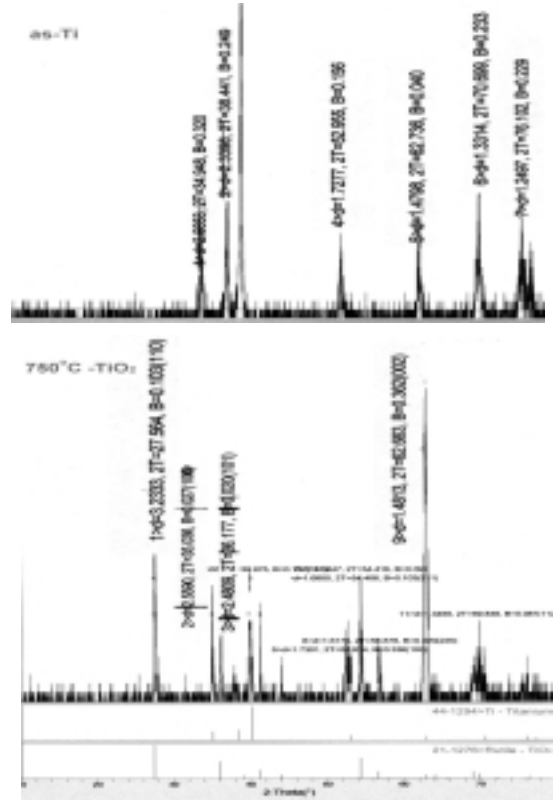


圖4. 鈦及 750°C 氧化鈦之表面 XRD 分析結果

Fig. 4 The XRD analysis of the surfaces of titanium and titanium oxide (oxidation at 750°C).

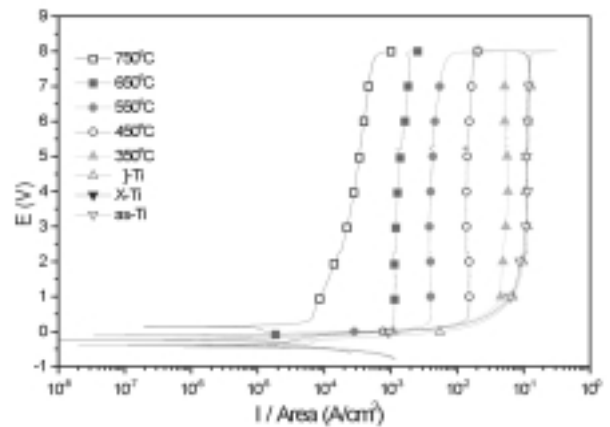


圖5. 鈦及不同溫度處理氧化鈦於 1M H₂SO₄ + 酒精溶液中陽極極化比較

Fig. 5 Anodic polarization curves of titanium and titanium oxide oxidized at different temperatures (testing electrolyte: 1M H₂SO₄ + Ethanol).

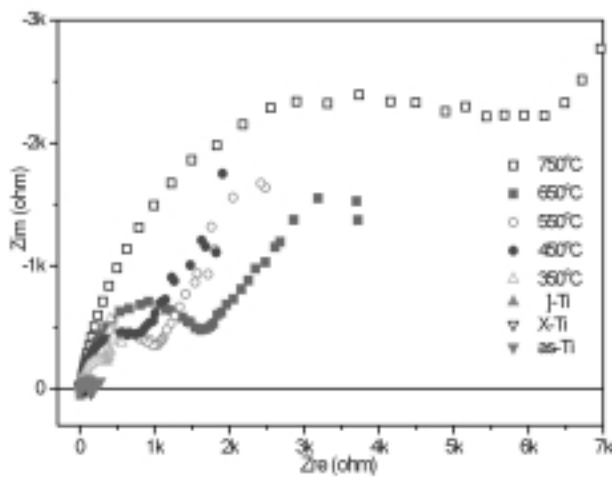


圖6. 鈦及氧化鈦偏置鈍態電位 2V 交流阻抗測試之 Nyquist 圖

Fig. 6 Nyquist plot of AC impedance test polarized in the passive potential of titanium and titanium oxide.

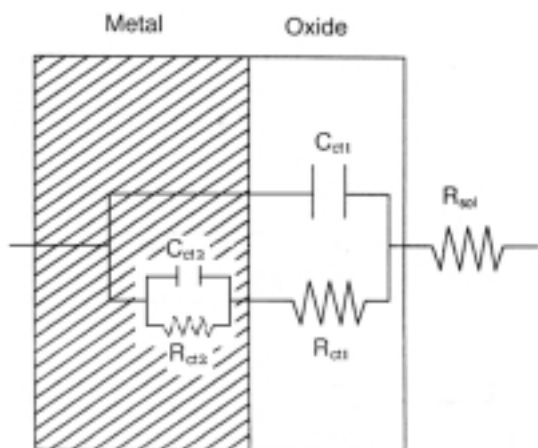
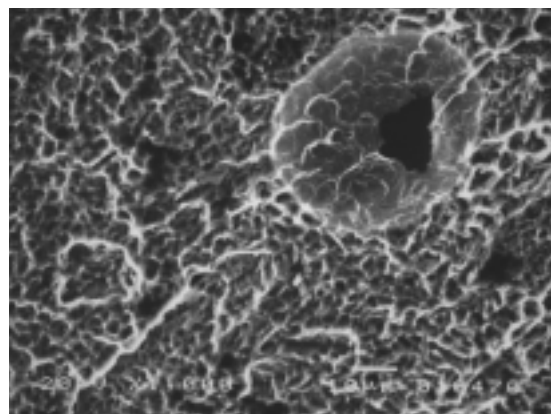


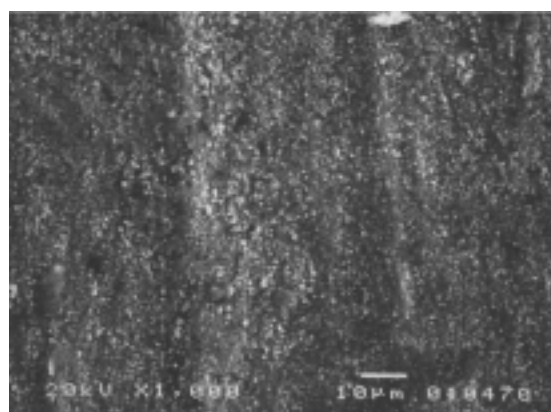
圖7. 氧化鈦等效電路模擬圖

Fig. 7 The equivalent circuit plot of titanium oxide.



(a) 350°C 氧化鈦

The SEM-micrograph of titanium oxide (oxidized at 350°C).



(b) 750°C 氧化鈦

The SEM-micrograph of titanium oxide (oxidized at 750°C).

圖8. 氧化鈦偏置鈍態 2V 於交流阻抗測試後其表面形貌

Fig. 8. The surface morphology of titanium oxide after AC impedance tested polarized in the passive potential.