



溶胶-凝胶法氧化铈-氧化钛涂层的成膜行为研究

倪丽琴, 孙冬兰, 卢书伟
(天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 采用溶胶-凝胶法,以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 为前驱体制备了不同铈钛比的 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 复合薄膜. 对溶胶的黏度和粒度等物理性质进行了测试,运用循环伏安和双电位阶跃等方法分析了 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 复合薄膜的电化学性能. 结果表明:溶胶的黏度和粒度对镀膜效果和薄膜的电化学性能有着直接的影响; $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti}) = 3 : 4$,溶胶老化时间为 62 h 时,其黏度为 $4.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$,粒度为 250 nm 时,在 Li^+ 离子注入/脱出过程中,薄膜有较快的电化学响应和较高的电荷容量 ($4.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$),薄膜具有良好的循环可逆性,可在智能窗、锂离子电池等器件中作为离子储存电极.

关键词: 溶胶-凝胶法; 氧化钛-氧化铈; 电致变色; 离子储存涂层

中图分类号: TB43 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2009)02-0028-04

Formation and Characterization of Cerium-Titanium Oxide Layer via Sol-Gel Method

NI Li-qin, SUN Dong-lan, LU Shu-wei

(College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ sol and films with different Cerium to titanium ratio were prepared. The sol was characterized by viscosity and particle size. The electrochemical properties and optical property of the corresponding film was measured with cyclic voltammetry, chronoamperometry. The results show that the properties of the film are tightly related to the viscosity and particle size of the sol. The best film was made when the Ce/Ti ratio is 3 : 4, the aging time is 62 h, the viscosity of the sol was $4.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, and the particle size is 250 nm. The ion storage ability of the film is $4.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$. Summarized data shows that the developed $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ layer is suitable for ECD applications.

Keywords: sol-gel method; cerium titanium oxide; electrochromic; ion-storage layer

近年来,节能、环保日益受到重视,智能窗(smart window)的研究及应用一直是研究热点. 它通过一个低电压人为并可逆调节玻璃窗的光学性能,如光透过率^[1]. 智能窗可应用于建筑或车窗,可为人们提供舒适的环境. 采用溶胶-凝胶法制备的电致变色玻璃窗结构一般如下:玻璃/导电层/电致变色层/电解质层/离子储存层/导电层/玻璃. 其变色主要依赖于电致变色层,离子储存涂层在可逆变化过程中不发生光学性能变化,但其离子储存能力直接影响智能窗的光学性能^[2-3]. Bandry 等首次提出采用溶胶-凝胶法制备透明氧化铈-氧化钛涂层,在锂离子可逆存储的过程中

不发生光学变化^[4],继而有人报道了采用不同的溶胶-凝胶方法,以及溅射沉积等方法制备透明氧化铈-氧化钛涂层^[5-7]. 研究表明,氧化铈-氧化钛涂层的表面形貌、结构和厚度与涂层的电化学性质有密切关系^[8-9].

本文通过研究溶胶-凝胶法制得的氧化铈-氧化钛溶胶的性质与所得涂层性质之间的关系,比较不同铈钛比例所得溶胶的颗粒度和黏度与所得涂层的离子储存能力的关系,确定氧化铈-氧化钛溶胶的最佳制备条件.

收稿日期: 2008-11-21; 修回日期: 2008-12-17

基金项目: 天津市科委应用基础面上项目(06YFJMJC14900); 天津科技大学引进人才科研启动基金资助项目(20060410)

作者简介: 倪丽琴(1964—),女,天津人,实验师; 通信作者: 孙冬兰,教授, sundonglan@tust.edu.cn.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

钛酸四异丙酯, 安徽泰昌化工有限公司, 蒸馏提纯后使用; 其他试剂均为市售分析纯, 直接使用; 镀有 FTO 的玻璃, 秦皇岛耀华玻璃股份有限公司, $20 \Omega_{\square}$.

LS-230 型激光粒度仪, 美国 Beckman Coulter 公司, 激光波长 750 nm; LK98C 电化学综合测试系统, 天津兰力科化学电子高技术有限公司; TU-1800PC 紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司.

1.2 溶胶和薄膜的制备

1.2.1 FTO 玻璃的清洗

镀有 FTO 的玻璃经过氧化铈粉抛光后, 用去离子水、乙醇清洗干净, 用氮气吹干玻璃表面后将其放入烘箱中, 于 200°C 加热 30 min.

1.2.2 氧化铈-氧化钛溶胶的制备

分别称取一定量的钛酸四异丙酯和硝酸亚铈, 按照一定比例溶解在无水乙醇中, Ce 和 Ti 总的物质的量浓度为 0.5 mol/L . 将溶液在 30°C 恒温加热并搅拌, 使其老化. 经过不同的老化时间后进行镀膜.

1.2.3 氧化铈-氧化钛薄膜的制备

采用浸渍提拉法(涂布机为自制)制备, 提拉速度 4 mm/s . 镀膜在室温干燥 1 min 后, 于 450°C 焙烧 15 min, 然后自然冷却至室温.

1.3 溶胶和薄膜的性质测定

采用乌氏黏度计对氧化铈-氧化钛溶胶的黏度进行测定, 以乙醇为已知溶液. 将氧化铈-氧化钛溶胶用无水乙醇稀释 100 倍后, 用激光粒度仪进行粒度测试. 氧化铈-氧化钛薄膜的循环伏安和双电位阶跃采用 LK98C 电化学综合测试系统进行测试, 电解液为 1 mol/L LiClO_4 的丙烯碳酸酯溶液, 氧化铈-氧化钛薄膜为工作电极, 对电极为铂电极, Ag/AgClO_4 为参比电极; 采用 TU-1800PC 紫外可见分光光度计对光透过率进行测试.

2 结果与讨论

2.1 溶胶的黏度

不同比例溶胶在不同老化时间的黏度如图 1 所示. 随着老化时间的不同, 氧化铈-氧化钛溶胶的黏度逐渐增大, 其中 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti}) = 1 : 1$ 时, 溶胶的黏度变化非常大, 说明溶胶的老化速度非常快. 并且, 在镀膜中发现, 其光透过率和电化学性质不稳定.

$n(\text{Ce}) : n(\text{Ti}) = 3 : 4$ 时, 溶胶的黏度也在不断变大, 从曲线的走势看其老化速度较慢, 性质变化平稳. $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti}) = 1 : 2$ 时, 随老化时间的延长, 其变化幅度非常小. 由以上分析可知: $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})$ 为 $3 : 4$ 和 $1 : 2$ 时溶胶老化速度较慢; $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti}) = 1 : 1$ 时, 老化速度非常快, 过程难于控制, 所以不再对该组进行研究.

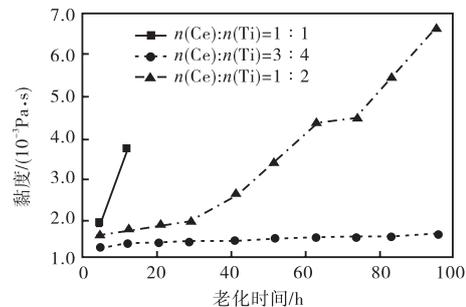


图 1 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 溶胶黏度与溶胶老化时间的关系
Fig.1 Relationship between viscosity and aging time of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ sol

将此图与文献[10]的研究结果相比较, 发现溶胶的黏度随老化时间的变化趋势与溶胶的镀膜厚度随老化时间的变化趋势惊人的相似, 说明有可能通过溶胶的黏度测定预知镀膜的厚度和性能.

2.2 溶胶的粒度

$n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})$ 为 $1 : 2$ 和 $3 : 4$ 两组溶胶的颗粒粒径与老化时间的关系如图 2 所示. 在 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 溶胶的老化过程当中, 随着时间的推移, 其平均粒径逐渐增大. 在溶胶向凝胶转变的过程中, 由于水解缩聚过程的不断进行, OH^- 、 NO_3^- 等配体不断向 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 溶胶离子中心靠近, 因此 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 纳米溶胶的平均粒径不断增大. 可以认为, 在复合材料的制备过程当中, 老化过程会影响到纳米微粒的形成. 应保持适当的老化时间以及严格控制老化条件.

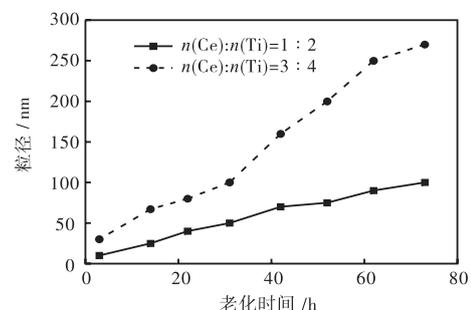


图 2 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 溶胶粒度与老化时间的关系
Fig.2 Relationship between particle size and old time of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ sol

$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 溶胶的平均粒径变化趋势与其黏度变

化趋势相似, $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 时,溶胶的平均粒径随老化时间的延长不断变大; $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=1 : 2$ 时,溶胶的平均粒径也在随老化时间的延长而不断增大,但其变化幅度较小.

2.3 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 薄膜的电化学测试分析

2.3.1 老化时间对薄膜电化学行为的影响

$n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 时,经过不同老化时间所制备的薄膜的循环伏安曲线如图 3 所示. 当 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 溶胶老化时间为 62 h 时,由循环伏安法所得的图形面积最大,变化幅度也最大,说明老化时间为 62 h 时薄膜所存储的电量最大.

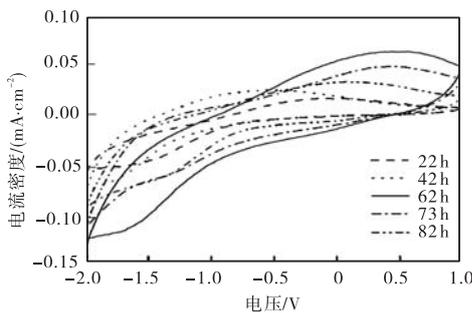


图 3 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 时, 薄膜循环伏安曲线图

Fig.3 CV profile of the layer coated from sol Ce/Ti=3 : 4

从以上的循环实验可以看出:溶胶老化时间不同时,对应的氧化还原峰位置发生变化. 随着老化时间的增加,先向较负的电位漂移,当老化时间超过 63 h 后,又向较正的电位漂移. 这说明薄膜的组分和结构发生变化. 在老化时间较短时, TiO_2 的交联程度较低,镀膜层中包裹的 CeO_2 较少,因而 TiO_2 的还原 ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) 占主导地位;随着老化时间的延长, TiO_2 的交联程度增大,镀膜中包裹的 CeO_2 增多,Ce 的还原 ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) 占主导地位,氧化还原峰位置与文献 [10]报道的相吻合. 随着老化时间的延长, TiO_2 的交

联程度增大,此时镀膜中可包裹的 CeO_2 的量减少,还原电位正移. 因为 CeO_2 的离子储存能力远大于 TiO_2 , 所以 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 溶胶的老化时间不宜过长,就本研究中 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 的溶胶而言,老化时间应控制在 62 h 左右.

对于 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=1 : 2$ 的溶胶所制备的薄膜,其老化时间与循环伏安中的还原峰位置关系(图 4)不像 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 的溶胶所制备的薄膜(图 3)那么明显,这可能与 TiO_2 的交联有关. 由此溶胶的老化时间与黏度的关系可知,此溶胶的黏度几乎不随老化时间变化(图 1),也就是说,其交联度随时间变化较小,且黏度较低,说明此溶胶的交联程度较低. 因而镀膜时其中包裹的 Ce 含量可随机变化,造成其电化学行为的不规则性. 并且由于交联程度低,镀膜中包裹的 Ce 含量也较低,所以氧化还原峰值明显低于 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 的溶胶所制得的薄膜的氧化还原峰值.

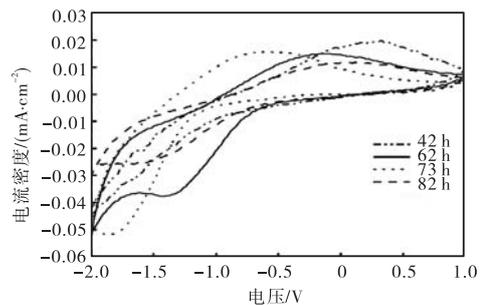


图 4 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=1 : 2$ 时,薄膜循环伏安曲线图

Fig.4 CV profile of the layer coated from sol Ce/Ti=1 : 2

2.3.2 老化时间对氧化铈-氧化钛薄膜离子储存能力的影响

老化时间、铈钛比例对氧化铈-氧化钛薄膜离子储存能力的影响如表 1 所示.

表 1 老化时间、铈钛比例对氧化铈-氧化钛薄膜离子储存能力的影响

Tab.1 Effect of aging time and Ce/Ti ratio on ion storage ability of the cerium titanium oxide layer

老化时间/h	$n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=1 : 2$		$n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$	
	$Q_i / (\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_o / (\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_i / (\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_o / (\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2})$
22	1.50	1.01	2.15	1.15
42	1.71	1.12	3.80	2.04
62	2.80	1.43	5.00	4.61
73	2.48	1.15	4.23	4.04
82	2.47	1.05	7.80	4.60

注: Q_i 、 Q_o 分别为薄膜在 -2 V、2 min 和 +1 V、2 min 时的电荷注入量和电荷输出量.

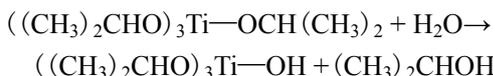
氧化铈-氧化钛薄膜的离子储存能力随着老化时间的不同而不同. 当老化时间为 22 h 时,电荷注入量较小,并且输出值远小于注入量,说明此时薄膜的可逆性也较差,即 Q_o/Q_i 远小于 1;随着老化时间的延

长,涂层的离子储存能力增强,对于 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=1 : 2$ 的溶胶而言,老化时间为 62 h 时,所制备的薄膜离子储存能力达到最大值,为 2.8 mC/cm^2 ;老化时间继续延长,薄膜的离子储存能力呈减小趋势. 对于

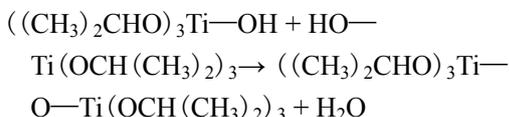
$n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 的溶胶,老化时间为 82 h 时所制备的薄膜离子储存能力达到最大值,为 7.8 mC/cm^2 ;但此时薄膜离子储存可逆性较差,即 Q_0/Q_1 为 4.6/7.8,不能达到离子储存涂层对离子可逆存储的要求。相比而言, $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 的溶胶在老化时间为 62 h 时所得的薄膜的离子储存能力和可逆性均较好,分别为 5 mC/cm^2 和 4.6/5,但其离子储存能力远未达到 WO_3 电致变色涂层所需要的电量^[5] 18 mC/cm^2 ,溶胶的性能还需进一步提高。

综合考虑离子储存能力、离子储存的可逆性和薄膜的光学性能,可得出:采用这种方法制备的氧化铈-氧化钛薄膜的光学透过性较好,其 550 nm 时的光透过率在 70%以上;在溶胶的老化过程中,老化时间为 62 h 时镀膜效果最好,离子储存能力较高,离子储存的可逆性也好,且 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 时,所制备的薄膜的离子储存能力和离子储存的可逆性均优于 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=1 : 2$ 时的溶胶制得的镀膜,这可能是由于铈的比例增加时,由铈离子水解产生的 H^+ 浓度增大,从而加快了 $\text{Ti}(i\text{-OPr})_4$ 的水解和醇解。

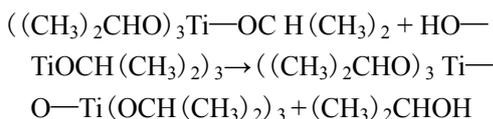
水解反应:



失水缩聚:



失醇缩聚:



当铈含量增加时,溶胶的老化时间变短也符合这一推测。

3 结 论

(1) 溶胶的黏度和粒度与镀膜效果和电化学测试结果有着直接的联系, $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 镀膜的电化学行为与溶胶的黏度和粒度存在一定比例关系,这可为判断溶胶老化程度提供依据。

(2) 溶胶的黏度和粒度等物理性质应适中是镀膜效果和电化学测试效果良好的前提。

(3) $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 溶胶中 $n(\text{Ce}) : n(\text{Ti})=3 : 4$ 时,溶胶的黏度为 $4.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$;粒度为 250 nm 时,所得镀

膜的电化学性能较好,离子储存能力达到 4.5 mC/cm^2 ,且光透过率较高,550 nm 时在 70%以上。

参考文献:

- [1] Niklasson G A, Granqvist C G. Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these [J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(2): 127-156.
- [2] Aegerter M A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 68(3/4): 401-422.
- [3] Deb S K. Opportunities and challenges in science and technology of WO_3 for electrochromic and related applications [J]. Solar Energy Materials And Solar Cells, 2008, 92(2): 245-258.
- [4] Baudry P, Rodrigues A C M, Aegerter M A, et al. Dip-coated $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ films as transparent counterelectrode for transmissive electrochromic devices [J]. Journal of Non-Crystalline Solids 1990, 121(1/2/3): 319-322.
- [5] Sun D L, Heusing S, Puetz J, et al. Influence of water on the electrochemical properties of $(\text{CeO}_2)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ and WO_3 sol-gel coatings and electrochromic devices [J]. Solid State Ionics, 2003, 165(1/2/3/4): 181-189.
- [6] Avellaneda C O, Pawlicka A. Preparation of transparent $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ coatings for electrochromic devices [J]. Thin Solid Films, 1998, 335(1/2): 245-248.
- [7] Keomany D, Poinsignon C, Deroo D. Sol gel preparation of mixed cerium-titanium oxide thin films [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1994, 33(4): 429-441.
- [8] Zhao Q N, Dong Y H, Ni J M, et al. Preparation and characterization of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}$ films deposited on glass substrates by R. F. Sputtering [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2008, 23(4): 443-447.
- [9] Ghodsi F E, Tepehan F Z, Tepehan G G. Optical and structural properties of sol-gel made Ce/Ti/Zr mixed oxide thin films as transparent counter electrode for electrochromic devices [J]. Optical Materials, 2008, 31(1): 63-67.
- [10] Sun D L. Influence of water on the electrochromic properties of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, WO_3 and Nb_2O_5 :Mo sol-gel layers and devices prepared with them [D]. Saarbruecken, Germany: Saarland University, 2005.