

电沉积辅助溶胶-凝胶法制备 V_2O_5 薄膜及其性能研究^①

杜金晶¹, 孙 晔¹, 朱 军¹, 李 倩¹, 王 斌¹, 刘景田¹, 孟晓荣²

(1.西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055; 2.陕西省膜分离技术研究院, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用电沉积辅助溶胶-凝胶法在 FTO 导电玻璃基片上制备了 V_2O_5 薄膜, 研究了前驱体浓度对 V_2O_5 薄膜结构、形貌及光学性能的影响。XRD 和 XPS 结果显示, 制备的薄膜均为 V_2O_5 薄膜, XRD 图谱中的衍射峰较为尖锐, 薄膜具有良好的结晶性; 图谱中未出现其他杂质峰, V_2O_5 薄膜纯度较高。SEM 形貌结果表明, V_2O_5 薄膜表面均匀致密, 主要由紧密排列的小颗粒组成。UV/VIS/NIR 测试结果表明, 前驱体浓度对薄膜透射率影响较大, 前驱体浓度 1:100 时 V_2O_5 膜透射率最佳, 可达 80.18%。红外光谱测试结果表明, 相变前后 V_2O_5 薄膜的红外透过率由低温半导体态时的 89.5% 降至高温金属态时的 20.5%。

关键词: 溶胶-凝胶法; 电沉积; V_2O_5 薄膜; 透射率

中图分类号: TB302

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.05.037

文章编号: 0253-6099(2023)05-0164-05

Preparation and Properties of V_2O_5 Thin Films by Electrodeposition-Assisted Sol-Gel Technique

DU Jinjing¹, SUN Ye¹, ZHU Jun¹, LI Qian¹, WANG Bin¹, LIU Jingtian¹, MENG Xiaorong²

(1.School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shannxi, China; 2.Shaanxi Membrane Separation Technology Research Institute, Xi'an 710055, Shannxi, China)

Abstract: V_2O_5 thin films were prepared on FTO conductive glass substrates by electrodeposition-assisted sol-gel technique, and effects of precursor concentration on the structure, morphology and optical properties of V_2O_5 thin films were investigated. The results of XRD and XPS show that the prepared films are all V_2O_5 films, and the diffraction peaks in the XRD pattern are sharp, indicating that the films have good crystallinity. No other impurity peaks appeared in the XRD and XPS spectra, which indicated that the prepared V_2O_5 film had high purity. The results of SEM show that the surface of V_2O_5 film is uniform and compact, and mainly consists of spaced small particles. UV/VIS/NIR test results indicate that the transmittance of V_2O_5 thin film is greatly affected by the concentration of precursor, and reaches the highest of 80.18% when the concentration of precursor is 1:100. The infrared spectrum test result shows that the infrared transmittance of V_2O_5 thin film decreases from 89.5% to 20.5%, as its semiconductor state at low temperature changes to metal state at high temperature.

Key words: sol-gel technique; electrodeposition; V_2O_5 thin film; transmittance

钒的价电子构型为 $(n-1)d^3ns^2$, 5 个电子均可参加成键^[1]。自 1959 年 Morin 发现二氧化钒具有由金属态向半导体态发生相变的特性^[2]以来, 钒氧化物成为广泛研究的相变材料^[3]。在钒氧化物中, V_2O_5 具有最高氧化价态, 化学性质稳定。常温下 V_2O_5 为 n 型半导体, 具有特殊层状结构、高能量密度、良好的化学和热稳定性以及优异的光学和电学性能^[4-5], 使得 V_2O_5

薄膜广泛应用于锂离子电池、超级电容器、光电器件、电致变色、气体传感器^[6-10]等领域。

目前, 制备 V_2O_5 薄膜的方法有溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)、溅射法、喷雾热解法、脉冲激光沉积法 (PLD)、电化学沉积法、水热法^[11-16]等。现有制备方法都存在一些缺点: 如溶胶-凝胶法制备的薄膜存在气泡、裂纹及孔洞; 溅射法对设备要求高, 难以大规模生产; 喷雾热

① 收稿日期: 2023-04-22

基金项目: 陕西省科技厅区域创新能力引导计划 (2022QFY10-04; 2022QFY10-05)

作者简介: 杜金晶 (1983—), 女, 湖北南漳人, 博士, 副教授, 主要从事有色金属功能材料研究。

通信作者: 孙 晔 (1997—), 女, 陕西咸阳人, 硕士研究生, 主要从事有色金属功能材料研究。

解法沉积过程中易引入杂质,导致薄膜纯度低;脉冲激光沉积法得到的薄膜均匀性差。因此,亟须开发一种新的制膜工艺来解决上述问题。本文以 V₂O₅ 为主要原料,首先通过高温淬冷技术得到 V₂O₅ 溶胶前驱体,再以 V₂O₅ 溶胶前驱体为沉积液、FTO 导电玻璃为基底,通过电沉积法获得表面致密均匀、无裂纹、与基体黏附性好的 V₂O₅ 薄膜。本文主要研究了前驱体浓度对 V₂O₅ 薄膜结构、形貌及光学性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料及设备

实验主要原料包括五氧化二钒(纯度 99.0%)、无水乙醇、丙酮、去离子水、石墨片、FTO 导电玻璃。

实验主要设备包括 FA1004 型电子天平、SX-5-12 型箱式电阻炉、JP-020 型超声波清洗器、SN-MS-H280D 型恒温磁力搅拌器、KSD-DSHT 型直流稳压电源、PHS-3E 型 pH 计、DZ20 自动双重纯水蒸馏器。

1.2 实验方法

1.2.1 V₂O₅ 薄膜样品的制备

1) 基片的准备。采用掺氟的二氧化锡(FTO)导电玻璃作为基片,使用前将 FTO 导电玻璃依次用丙酮、无水乙醇、去离子水分别超声清洗 20 min,吹风机吹干备用。

2) V₂O₅ 溶胶前驱体的制备。取一定量的五氧化二钒粉末置于氧化铝坩埚中,将其放入马弗炉中升温至 800 °C,并在该温度下保温处理 60 min,以保证所有的五氧化二钒粉末完全烧至熔融状态。随后,将熔融态的 V₂O₅ 倒入盛有去离子水的烧杯中(五氧化二钒粉末:去离子水=1 g:(80~120) mL),在磁力搅拌器上以 650 r/min 的速度搅拌 4 h,再放入超声机中超声 30 min,得到红棕色 V₂O₅ 溶胶前驱体。本实验选取的前驱体浓度范围是根据前期正交试验结果得出的。

3) V₂O₅ 薄膜的制备。以上述 V₂O₅ 溶胶前驱体为沉积液,FTO 导电玻璃基片作阳极(尺寸为 20 mm × 20 mm × 1.1 mm),石墨片作阴极(尺寸略大于 FTO 玻璃),采用恒压阳极电沉积法制备 V₂O₅ 薄膜。沉积过程中,FTO 玻璃导电面与石墨片相对,极片之间的间距为 20 mm,沉积电压为 1 V,沉积时间为 60 min。将电沉积所得 V₂O₅ 湿膜置于空气中自然干燥 24 h,得到表面致密、均匀、无孔洞的 V₂O₅ 干膜。

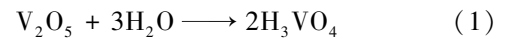
1.2.2 V₂O₅ 薄膜样品的表征

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的晶体结构进行表征,测量范围

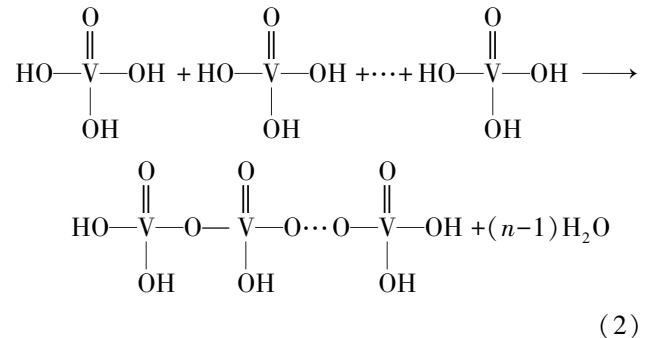
10°~80°,扫速 10°/min。采用德国蔡司 Gemini-SEM-300 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析五氧化二钒薄膜的微观形貌。采用美国 Thermo Scientific 公司的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析薄膜表面的元素含量与形态。采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda1050 型紫外/可见/近红外(UV/VIS/NIR)设备测试 V₂O₅ 薄膜的光学透过率,测试波长范围为 200~800 nm。采用德国 Bruker 公司的 VERTEX 80v 型傅里叶变换红外光谱仪测试薄膜的红外透过率,测试波数范围为 1 000~4 000 cm⁻¹。

1.3 实验原理

熔融的 V₂O₅ 高温淬冷时,与水发生反应,生成钒酸,化学反应方程式如下:

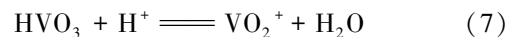
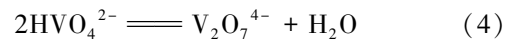


钒酸单体之间发生氧桥合反应,可以生成长链多钒酸:



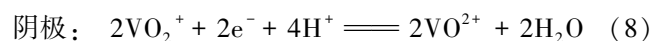
多钒酸通过电离产生氢离子(H⁺)及多钒酸根阴离子,溶胶体系胶粒带负电,溶胶显酸性^[17]。

水溶液中发生如下化学反应:



最终钒离子以双氧钒根(VO₂⁺)形式稳定存在。

电沉积过程中,通过控制电位及 pH 值,双氧钒根(VO₂⁺)在阴极通过得电子转变为钒酰根离子(VO²⁺),钒酰根离子在阳极通过失电子转变为 V₂O₅。



2 结果与讨论

2.1 V₂O₅ 薄膜物相、结构及微观形貌表征

沉积电压 1 V,沉积时间 60 min,前驱体浓度分别为 1:80、1:90、1:100、1:110、1:120 条件下制备的

V_2O_5 薄膜样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以发现,不同前驱体浓度条件下制备的 V_2O_5 薄膜在 2θ 为 26.67° 、 51.75° 附近均出现较为尖锐的衍射峰,分别对应 V_2O_5 的 (101) 和 (002) 晶面,具有正交晶系结构,属于 $Pmn21$ 空间群,晶胞参数为: $a=1.1503\text{ nm}$, $b=0.4369\text{ nm}$, $c=0.3557\text{ nm}$,与标准 PDF 卡片(JCPDS: 86-2248)的衍射峰一致。由衍射峰强度的差异可知, V_2O_5 薄膜主要沿 (101) 晶面择优生长。 37.98° 附近出现的衍射峰对应的是 FTO 玻璃基底的衍射峰。由图 1 分析可得,前驱体浓度不同, V_2O_5 薄膜衍射峰强度有所不同。前驱体浓度为 1:100 时,衍射峰强度达到最大,表明该条件下制备的 V_2O_5 薄膜结晶度最好。所有前驱体浓度条件下制备的 V_2O_5 薄膜 XRD 谱图中均未出现其他杂质峰,表明制备的 V_2O_5 薄膜纯度较高。

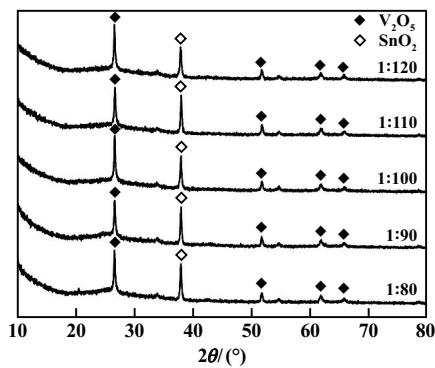
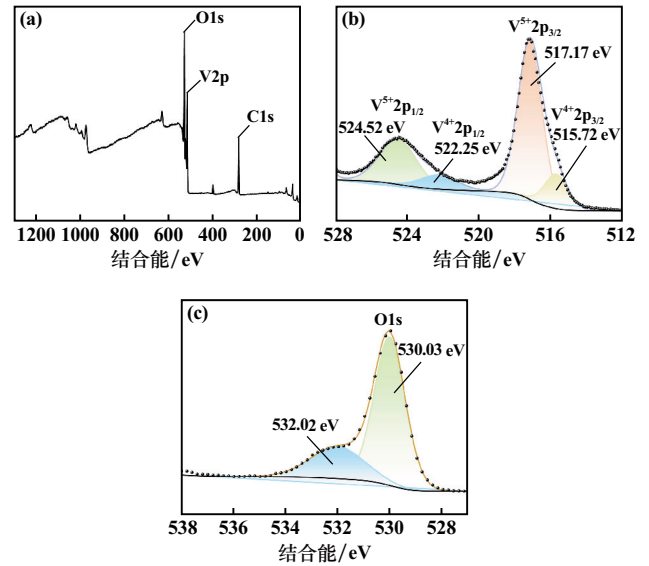


图 1 不同前驱体浓度条件下制备的 V_2O_5 薄膜 XRD 谱图

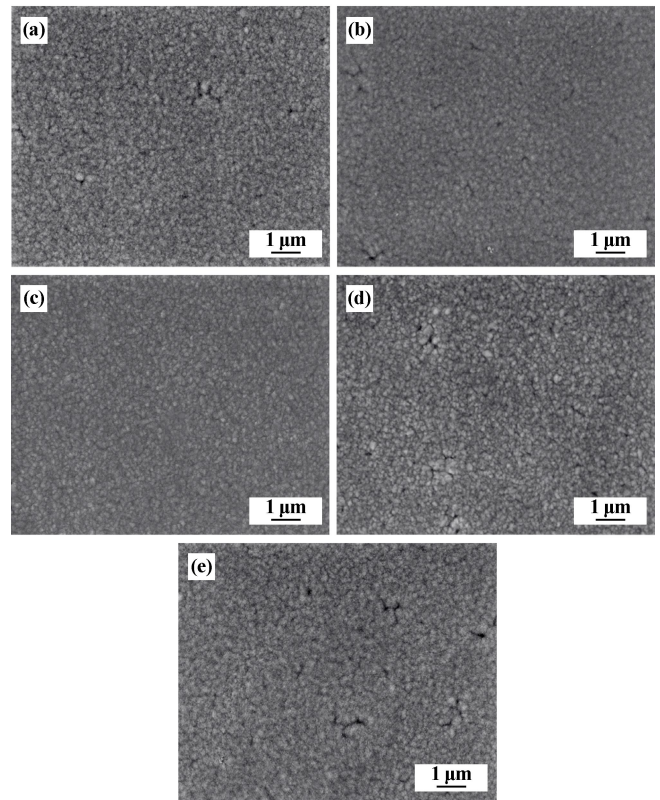
为进一步确认薄膜样品的组分及钒元素和氧元素的价态,对前驱体浓度 1:100 条件下制备的 V_2O_5 薄膜进行了 XPS 能谱分析,结果如图 2 所示。结合能由表面污染物引起的 284.8 eV 处的 $C1s$ 峰标定。由图 2(a) 可以看出,薄膜表面主要存在 O、V、C 3 种元素,其中 C 元素可能是实验过程中薄膜吸附空气中的杂质所致。除上述元素外,未发现其他元素的特征峰,表明薄膜样品纯度较高,制备条件合理,实验误差小。为确定薄膜表面 V 元素的具体价态,在 $512\sim 528\text{ eV}$ 区间对样品 $V2p$ 峰做 XPS 窄程扫描,结果如图 2(b) 所示。采用 Avantage 软件进行分峰拟合处理,拟合后得到两对不同的峰: $V2p_{3/2}$ 峰被分为结合能 517.17 eV 处的 $V^{5+}2p_{3/2}$ 峰和结合能 515.72 eV 处的 $V^{4+}2p_{3/2}$ 峰; $V2p_{1/2}$ 峰被分为结合能 524.52 eV 处的 $V^{5+}2p_{1/2}$ 峰和结合能 522.25 eV 处的 $V^{4+}2p_{1/2}$ 峰。在 $527\sim 538\text{ eV}$ 区间对 $O1s$ 峰进行 XPS 窄程扫描,结果如图 2(c) 所示,通过拟合处理得到两个峰,由 XPS 数据库可知 O 元素为 O^{2-} ,结合能 530.03 eV 处 O 的成键方式为 V—O 键,结合能 532.02 eV 处 O 的成键方式可能为 C—O、C=O 等。



(a) 宽谱扫描; (b) $V2p$ 光谱; (c) $O1s$ 光谱

图 2 V_2O_5 薄膜 XPS 图谱

图 3 为不同前驱体浓度下制备的 V_2O_5 薄膜的扫描电镜图像。由图 3 可以看出,所有的 V_2O_5 薄膜表面形貌均呈颗粒状排布,且表面光滑、均匀。这是由于高温淬冷时,五氧化二钒熔体与水的相互作用十分剧烈。低温的水与高温的 V_2O_5 熔体接触,能使其快速冷却,体积急剧收缩,应力高度集中;而高温的 V_2O_5 熔体同



(a) 1:80; (b) 1:90; (c) 1:100; (d) 1:110; (e) 1:120

图 3 不同前驱体浓度下制备的 V_2O_5 薄膜 SEM 图像

样迅速地将热量传给与之接触的低温水,使一部分水汽化形成水蒸气。应力高度集中的 V₂O₅ 熔体与水蒸气再次发生碰撞,使其破碎成细小的颗粒并均匀分散在水中^[17]。仔细观察可以发现,前驱体浓度 1:100 时,薄膜表面的孔洞及裂纹明显减少,胶体颗粒紧密排列,形成的 V₂O₅ 薄膜更加致密。前驱体浓度较大时,会出现颗粒团聚现象,影响薄膜表面质量;前驱体浓度过小时,溶胶胶粒减少,薄膜更容易出现裂纹、孔洞等缺陷。

2.2 V₂O₅ 薄膜光学性能表征

不同前驱体浓度下制备的 V₂O₅ 薄膜在紫外-可见光区域的透射光谱如图 4 所示。由图 4 可以看出,不同前驱体浓度条件下制备的 V₂O₅ 薄膜透射率变化趋势基本一致,在 320~400 nm 波段具有较高的吸收率,1:80、1:90、1:100、1:110 和 1:120 条件下制得的 V₂O₅ 薄膜平均透射率分别为 1.29%、3.88%、14.51%、15.75%和 10.73%,说明前驱体浓度 1:80 条件下制得的 V₂O₅ 薄膜吸收率最高,对应的是 V₂O₅ 薄膜的带间跃迁^[18]。在 400~540 nm 波长范围内 V₂O₅ 薄膜透射率呈急速上升趋势,波长大于 540 nm 时,1:100 条件下的 V₂O₅ 薄膜透射率最好,可达 80.18%。波长大于 750 nm 时,薄膜透射率开始缓慢下降。总的来说,随着前驱体浓度增大,V₂O₅ 薄膜透射率呈先升高后降低的趋势,这可能是由于 V₂O₅ 前驱体溶液浓度过高,溶胶黏度增大且稳定性变差,造成薄膜表面出现个别团聚颗粒,使得薄膜透射率大幅降低。

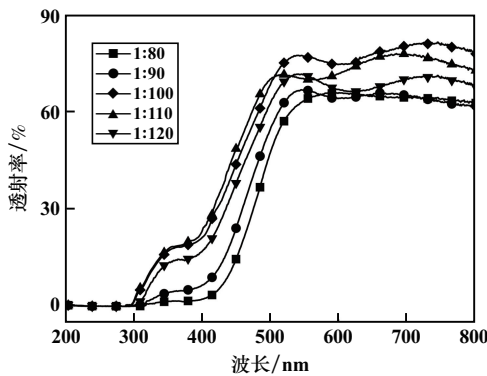


图 4 不同前驱体浓度制备的 V₂O₅ 薄膜透射光谱

实验结果表明,V₂O₅ 薄膜的光学性能受不同工艺制备条件及微观形貌的影响。薄膜的光学带隙可以通过紫外-可见透射率光谱,利用吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 之间的函数关系计算得到:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (10)$$

$$h\nu = hc/\lambda \quad (11)$$

式中 A 为常数; h 为普朗克常量; ν 为入射光子频率; E_g 为光学带隙宽度; n 为指数,其值取决于电子跃迁的类

型; c 为光速; λ 为波长。V₂O₅ 薄膜为间接带隙半导体,故 n 取 2。 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线如图 5 所示。将直线部分外推至横坐标轴($y=0$),交点即为光学带隙宽度值 E_g 。由图 5 可知,前驱体浓度 1:80、1:90、1:100、1:110 和 1:120 条件下制得的 V₂O₅ 薄膜的光学带隙宽度分别为 2.11 eV、2.06 eV、2.03 eV、2.05 eV 和 2.01 eV。随着前驱体浓度减小,V₂O₅ 薄膜的光学带隙宽度呈下降趋势。

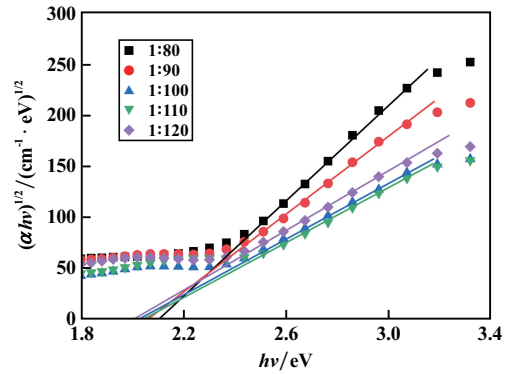


图 5 不同前驱体浓度下 V₂O₅ 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ 曲线

前驱体浓度 1:100、沉积电压 1 V、沉积时间 60 min 条件下制备的 V₂O₅ 薄膜的红外透过率光谱图如图 6 所示。由图 6 可以看出,V₂O₅ 薄膜在 25 °C 和 300 °C 下的红外透过率具有明显差异。当测试温度低于相变温度时,V₂O₅ 薄膜具有较高的红外透过率,在 2 500~4 000 cm⁻¹波数范围内透过率可达 89.5%。当测试温度高于相变温度时,V₂O₅ 会发生半导体态向金属态的转变,导致其透过率大幅下降,在 2 500~4 000 cm⁻¹波数范围内平均透过率仅为 20.5%。V₂O₅ 薄膜的红外透过率由低温半导体态时的 89.5%降至高温金属态时的 20.5%,表现出极好的光学特性。由此说明,在 25~300 °C 之间 V₂O₅ 薄膜的确发生了相变,V 的 d 电子转化为可在晶格之间传导的自由电子,导致 V₂O₅ 薄膜由半导体态转化为金属态,大幅降低了其红外透过率。

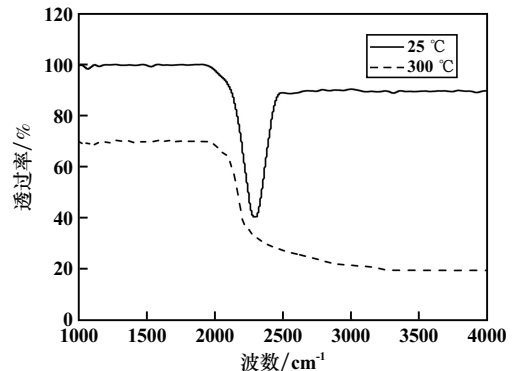


图 6 25 °C 和 300 °C 下 V₂O₅ 薄膜红外透过率光谱

3 结 论

1) 采用电沉积辅助溶胶-凝胶法制备的 V_2O_5 薄膜具有正交晶系结构,主要沿(101)晶面择优生长。

2) 前驱体浓度 1:100 时, V_2O_5 薄膜具有良好的结晶度和纯度、均匀致密的表面形貌以及最佳的透射率。

3) 在近紫外区, V_2O_5 薄膜具有较高的吸收率;在 540 nm 以上的可见光区域, V_2O_5 薄膜具有较高的透射率。相变前后 V_2O_5 薄膜的红外透过率由低温半导体态时的 89.5% 降至高温金属态时的 20.5%。

参考文献:

- [1] 齐 济. 钒氧化物的制备及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2017.
- [2] Morin F J. Oxides which show a metal to insulator transition at the neel temperature[J]. Physical Review Letters, 1959,3(1):34-36.
- [3] XU Y K, HU Y F, SUN S, et al. Phase change behavior and multi-level storage for V_2O_5 thin film in phase-change memory application[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020,9(7):3001.
- [4] 李军显,李 毅,周建忠,等. 溶胶凝胶法制备 V_2O_5 薄膜及其热致相变光电特性[J]. 电子元件与材料, 2021,40(4):316-322.
- [5] Abd-Alghafour N M, Mohammed S M, Ahmed N M, et al. Optimization of precursor concentration for the fabrication of V_2O_5 nanorods and their msm photodetector on silicon substrate[J]. Journal of Electronic Materials, 2019,48(9):5640-5649.
- [6] 李基铭,覃 慧,刘嘉铭. 水热法制备 V_2O_5 作为高性能锂离子电池正极材料[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(11):79-84.
- [7] Korkmaz S, Meydani Tezel F, Kariper İ A. Synthesis and characterization of GO/ V_2O_5 thin film supercapacitor[J]. Synthetic Metals, 2018,242:37-48.
- [8] YU D R, WEI W, WEI M, et al. Research on the electrochromic properties of Mxene intercalated vanadium pentoxide xerogelfilms[J].

- Journal of Solid State Electrochemistry, 2022,26(6-7):1399-1407.
- [9] George A, Raj A Dhayal, Irudayaraj A Albert, et al. Two step synthesis of vanadium pentoxide thin films for optoelectronic applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2020,36:464-467.
- [10] Abbasi M, Rozati S M, Irani R, et al. Synthesis and gas sensing behavior of nanostructured V_2O_5 thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019,29:132-138.
- [11] YANG S, CEN Y, HU B B, et al. High-performance ytterbium-doped $V_2O_5 \cdot H_2O$ binder-free thin-film electrodes for supercapacitors[J]. Chem Electro Chem, 2021,8(11):1993-2004.
- [12] Schneider K. Defect structure and electrical properties of vanadium pentoxide thin films[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022,33(13):10410-10422.
- [13] Margoni M M, Mathuri S, Ramamurthi K, et al. Sprayed vanadium pentoxide thin films; Influence of substrate temperature and role of HNO_3 on the structural, optical, morphological and electrical properties[J]. Applied Surface Science, 2017,418(A):280-290.
- [14] Ramana C V, Naidu B S, Hussain O M, et al. Low-temperature growth of vanadium pentoxide thin films produced by pulsed laser ablation[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2001,34(7):35-38.
- [15] WU J, QIU D, ZHANG H L, et al. Flexible electrochromic V_2O_5 thin films with ultrahigh coloration efficiency on graphene electrodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2018,165(5):D183-D189.
- [16] LIU X L, JIANG Y Q, BA D L, et al. A novel synthesis towards a vanadium pentoxide porous nanodisk film as a cathode material for advanced Li-ion hybrid capacitors[J]. Chemical Communications, 2020,56(1):70-73.
- [17] 刘东青. 二氧化钒薄膜制备及其热致变色特性研究[D]. 长沙:国防科学技术大学, 2009.
- [18] 刘亚强,刘雪芹. 纳米 V_2O_5 薄膜的制备与特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2009,38(4):691-695.

引用本文: 杜金晶,孙 晔,朱 军,等. 电沉积辅助溶胶-凝胶法制备 V_2O_5 薄膜及其性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):164-168.

(上接第 163 页)

- [16] TANG X, ZHANG S, ZHANG C H, et al. Optimization of laser energy density and scanning strategy on the forming quality of 24CrNiMo low alloy steel manufactured by SLM[J]. Materials Characterization, 2020,170:110718.
- [17] XU T Z, ZHANG S, WANG Z Y, et al. Wear behavior of graphite self-lubricating Babbitt alloy composite coating on 20 steel prepared by laser cladding[J]. Engineering Failure Analysis, 2022, 141: 106698.
- [18] 方振兴,祁文军,李志勤. 304 不锈钢激光熔覆搭接率对 CoCrW 涂层组织与耐磨及耐腐蚀性能的影响[J]. 材料导报, 2021,35(12):12123-12129.
- [19] LI X. Design, preparation, microstructure and properties of novel wear-resistant stainless steel-base composites using laser melting deposition[J]. Vacuum, 2019,165:139-147.
- [20] ZHOU S F, DAI X Q, ZHENG H Z. Microstructure and wear resist-

ance of Fe-based WC coating by multi-track overlapping laser induction hybrid rapid cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2011,44(1):190-197.

- [21] YE X X, CHEN B, SHEN J H, et al. Microstructure and strengthening mechanism of ultrastrong and ductile Ti-xSn alloy processed by powder metallurgy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 709:381-393.
- [22] LIU H, SUN S, ZHANG T, et al. Effect of Si addition on microstructure and wear behavior of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Surface & Coatings Technology, 2021,405:126522.

引用本文: 贺天柱,吴 喆,张成武,等. 扫描速度对车用 316L 不锈钢熔覆层组织及力学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):159-163.