

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.08.008

铟掺杂氧化铈-氧化钛薄膜作为电致变色器件离子储存层的电化学性能研究

刘玉春¹, 安佳钰², 刘靖¹, 曹静², 孙冬兰^{2*}

(1. 天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学 理学院, 天津 300457)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在导电玻璃上沉积铟掺杂的氧化铈-氧化钛薄膜, 并用X射线衍射、扫描电子显微镜、紫外-可见光吸收光谱和循环伏安法等分别对薄膜的晶体结构、表面形貌、光透过率和电化学性能进行表征。结果表明, 铟掺杂的氧化铈-氧化钛薄膜是表面平整的非晶态结构, 它的电荷容量和循环稳定性明显较未掺杂提高。在锂离子嵌入/脱出过程中, 铟掺杂摩尔浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氧化铈-氧化钛薄膜循环 500 次有较高的嵌入电荷容量 $15.01 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, 循环 1200 次该薄膜嵌入电荷容量仍稳定在 $15.00 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且光透过率基本保持不变, 表明该薄膜具有良好的循环稳定性。电化学性能和光透过率的结果表明它可作为电致变色器件的离子储存层。

关键词: 氧化铈-氧化钛薄膜; 铟掺杂; 溶胶-凝胶; 离子储存层; 电致变色

中图分类号: O484

文献标识码: A

Electrochemical Characterization of Indium-Doped CeO_2 - TiO_2 Thin Films as Ion Storage Layer for Electrochromic Devices

LIU Yuchun¹, AN Jiayu², LIU Jing¹, CAO Jing², SUN Donglan^{2*}

(1. College of Chemical Engineering and Material Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Indium-doped cerium-titanium oxide thin films were deposited onto fluorine-doped tin oxide-coated glass slides by sol-gel dip-coating process. X-Ray diffraction, scanning electron microscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy and cyclic voltammetry were utilized to investigate their structure, morphology, optical and electrochemical properties. The results show that the indium-doped CeO_2 - TiO_2 thin films have an amorphous structure with a flat surface, and the films' ion storage capacity and electrochemical cycling stability are significantly improved. The $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ indium doped CeO_2 - TiO_2 thin film has higher charge density ($15.01 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, after 500 cycles) during the lithium ions intercalation. The film intercalation charge density can still be maintained at $15.00 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ after 1200 cycles without transmittance change, indicating that it has good electrochemical cycling stability. The electrochemical performance and transmittance results suggest that it can be used as an ion storage layer for electrochromic devices.

Keywords: CeO_2 - TiO_2 thin films; indium-doped; sol-gel; ion storage layer; electrochromic

收稿日期: 2021-11-25

修回日期: 2022-06-30

作者简介: 刘玉春(1993-), 女, 硕士研究生, email: cc2823817523@163.com

*通信作者: 孙冬兰, email: sundonglan@tust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21373150)

基于电致变色的智能窗可以在外加电压作用下可逆地改变其光透过率,有效减少建筑物内部的制冷消耗,符合我国的节能环保的政策。典型的电致变色器件具有“三明治”结构:透明导电层/电致变色层/电解质层/离子储存层/透明导电层。离子储存层可分为两类:一类是在离子嵌入和脱出过程颜色发生改变的光活性离子储存层;另一类是颜色不发生变化的光惰性离子储存层。在电致变色器件中离子储存层起着接收和储存 Li^+ 或 H^+ 的作用,其性能直接关系到电致变色器件的电化学稳定性和循环稳定性。离子储存能力是电极单位面积嵌入 Li^+ 或 H^+ 的最大电荷容量,它是衡量离子储存层最重要的指标^[1]。开发具备高电荷容量和良好的循环稳定性的离子储存材料^[2]被认为是有效改善器件性能的途径之一。

近年来电致变色领域报道多集中在电致变色层^[3-6],而有关光惰性的离子储存层的报道较少^[7]。离子储存层通常使用 CeO_2 ^[1,8] 和 V_2O_5 ^[9-10] 等金属氧化物制备。 CeO_2 ^[11] 是无色透明的绝缘氧化物,在氧化态和还原态均可保持高透明性以及良好的循环性能,然而 CeO_2 中插入位点的尺寸(约 1×10^{-10} m)远大于锂离子半径(6×10^{-11} m)^[8],导致 CeO_2 反应动力学较慢,限制了其在电致变色器件中的应用。 TiO_2 具有高灵敏度和优良的离子扩散速度的优点。Baudry 等^[8] 提出用较小离子半径的 Ti 原子取代一些 Ce 原子,首先制备出 CeO_2 - TiO_2 薄膜,实验结果表明,相比于 CeO_2 薄膜, CeO_2 - TiO_2 薄膜更易于嵌入锂离子,具有较高的离子扩散系数。Agnihotry 等^[12] 报道了改变 CeO_2 - TiO_2 薄膜中 Ce 和 Ti 比例会影响薄膜的晶体结构, TiO_2 比例的增加导致无序性增加,当 CeO_2 和 TiO_2 的摩尔比为 1:1 时薄膜的离子储存能力最大。孙冬兰等^[13] 使用溶胶-凝胶法,在 450 °C 热处理 15 min 制备的 CeO_2 - TiO_2 薄膜离子储存能力最大为 $11 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。唐秀凤等^[14] 制备的 CeO_2 - TiO_2 薄膜在 20 次循环时离子储存能力最大为 $12.5 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。靳艾平等^[15] 制备的 CeO_2 - TiO_2 薄膜在第 20 次稳定循环时的离子储存能力为 $12 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

氧化铟具有优异的电学和光学特性^[16],本文采用溶胶-凝胶法制备铟掺杂 CeO_2 - TiO_2 薄膜,以改善薄膜的光学性能和电化学性能。通过 X 射线衍射(XRD)测试、电化学测试、可见光透过率测试和扫描电子显微镜(SEM)等系统表征,分析了铟掺杂对

CeO_2 - TiO_2 薄膜离子储存能力和循环稳定性的影响。

1 实验

1.1 铟掺杂 CeO_2 - TiO_2 薄膜的制备

将 2.93 g 六水合硝酸铈加入 15 mL 无水乙醇中,室温下搅拌半小时得到无色透明的液体。将 2.5 mL 钛酸四异丙酯加入 15 mL 无水乙醇中,室温下搅拌半小时,得到无色透明液体。将以上两种液体混合后,发现液体由无色变成淡黄色,再室温搅拌 30 min,随后加入五水合硝酸铟,搅拌 8 h,陈化得到不同摩尔浓度铟掺杂的氧化铈-氧化钛溶胶(此时溶胶中铟摩尔浓度分别为 0、0.10、0.15 和 0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,分别记为 S0、S1、S2 和 S3)。铟掺杂的氧化铈-氧化钛溶胶低温保存 3 个月后仍均一透明,颜色比未掺杂溶胶颜色浅且更稳定。由于钛酸四异丙酯极易水解,溶胶制备过程需在手套箱中进行。

氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃(25 mm×50 mm×2.2 mm)分别用去离子水和乙醇中超声洗涤 20 min,将其 100 °C 干燥 2 h。采用浸渍提拉镀膜法在干燥洁净的 FTO 导电玻璃基底表面沉积单层铟掺杂的 CeO_2 - TiO_2 薄膜。提拉速度设置为 $4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,浸渍时间为 0.5 min。将处理过的 FTO 玻璃放入 100 °C 烘箱中处理 10 min,然后放入马弗炉中,以 $2.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 450 °C,保温 30 min 后自然冷却至室温,获得铟掺杂 CeO_2 - TiO_2 薄膜。掺杂铟摩尔浓度为 0、0.10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、0.15 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶胶制备的薄膜分别记为 S0、S1、S2 和 S3。

1.2 铟掺杂 CeO_2 - TiO_2 的薄膜性能及表征

使用安徽贝意克设备技术有限公司 MF-1100C 型马弗炉对镀膜后 FTO 玻璃进行热处理。

使用日本岛津 XRD-6100 型 X-射线衍射仪进行物相分析;使用美国 FEI_Apreo 场发射高分辨扫描电子显微镜分析铟掺杂 CeO_2 - TiO_2 薄膜表面形貌。

采用上海佑科仪器仪表有限公司 T2600S 紫外-可见分光光度计测试薄膜的光学性能。

电化学性能分析测试使用上海辰华 CHI660E 电化学工作站。测试采用三电极体系:铟掺杂 CeO_2 - TiO_2 薄膜/FTO 为工作电极,铂丝为对电极,Ag/AgCl(饱和 KCl)为参比电极,1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的无水高氯酸锂碳酸丙烯酯(PC)溶液为电解液。

2 结果与讨论

2.1 铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的 XRD 分析

图1为在450℃下热处理30 min的S0、S1、S2和S3粉末的XRD图。所有样品均没有明显的 CeO_2 、 TiO_2 和 In_2O_3 结晶相的峰,在低 2θ 区域具有弱而宽的驼峰,这是短程有序或无定形的特征,这与S. A Agnihotry等^[1]报道的 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 结构一致。XRD结果表明铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的晶体结构并没有随着掺杂铟而发生改变,薄膜均为非晶结构。

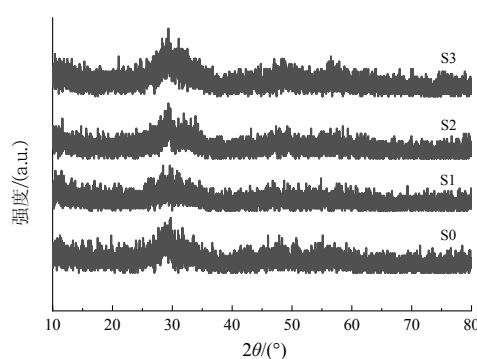


图1 铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 粉末的XRD图

Fig.1 XRD spectra of In doped $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ powder

2.2 铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜表面形貌表征

图2中(a)~(d)分别为S0、S1、S2和S3铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的SEM图像。由图2可知,所有制备的单层膜均无裂纹;未掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜表面由大小分布不均匀的颗粒组成,表面凹凸不平,而随着掺杂铟浓度增加,薄膜表面更加平坦。掺杂浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,获得的铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜无明显的颗粒分布且表面平整。图3(a)为S2薄膜中In、Ti、O和Ce元素重叠的X射线能谱分析(EDS)图谱,(b)~(e)分别为薄膜中In、Ti、O和Ce的元素分布EDS图谱。图(b)~(e)中In(黑青色)、Ti(浅青色)、O(黄绿色)和Ce(黄色)元素分布均匀,说明成功制备铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜。

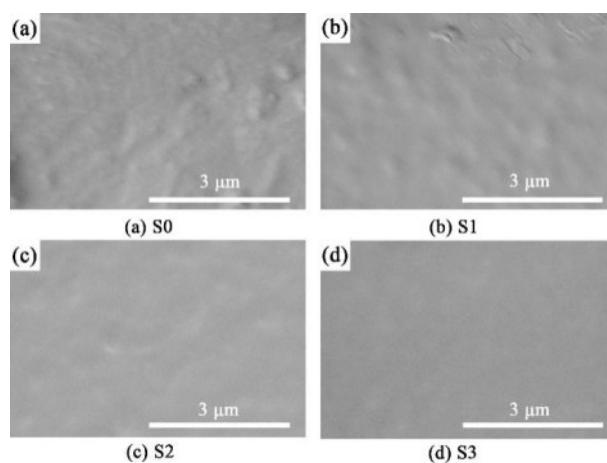


图2 铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜表面SEM图像

Fig.2 SEM images of indium doped $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films

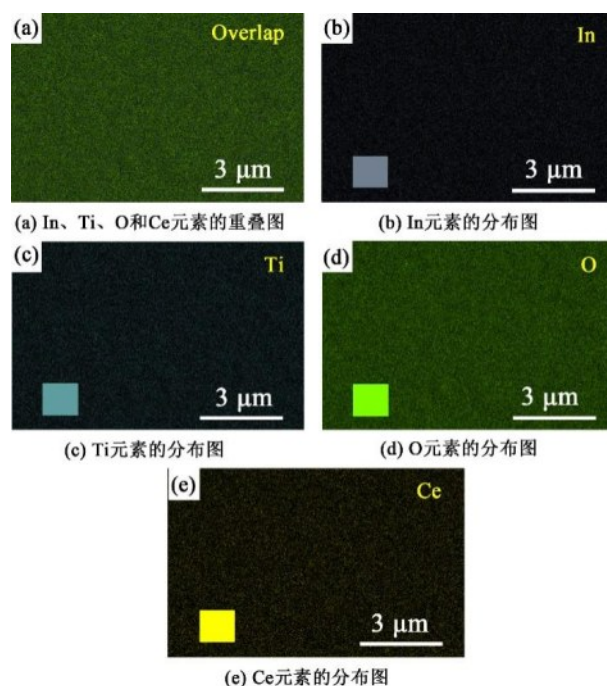


图3 S2薄膜的EDS图谱

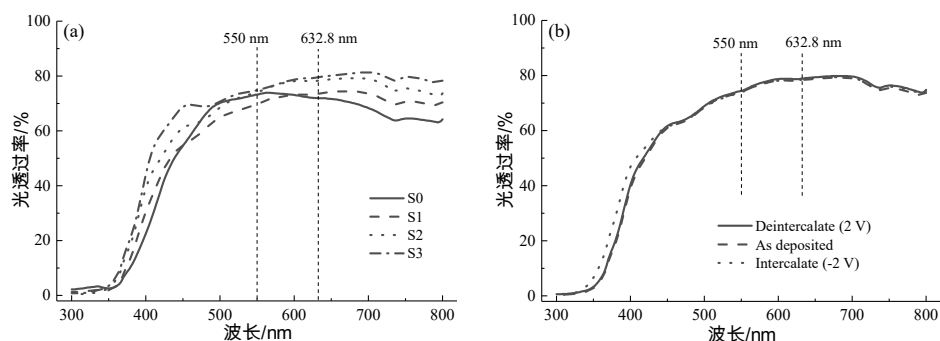
Fig.3 EDS mapping of S2 thin film

2.3 铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜光透过率分析

对铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜进行光透过率测试,研究铟掺杂对薄膜光透过率的影响。图4(a)为铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜初始状态的紫外-可见光透过率光谱。在人眼比较敏感的550 nm波长处,未掺杂的薄膜具有约73.2%的光透过率,而随着铟掺杂量增加,光透过率先降低后增加,S2光透过率为74.1%;在氦氛激光波长632.8 nm处,铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的光透过率随着掺杂量增加而增加,S2光透过率为78.3%,这与季振国等^[17]报道随着铟掺杂量增加 SnO_2 薄膜的光透过率增加的结果一致。此外,随着铟掺杂量增加,光吸收向更短的波长移动,这有利于

薄膜在更宽的波长范围具有高的光透过率^[18-19]。因此,铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜能够提高其光透过率。

在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC}$ 电解液中,S2薄膜分别在-2 V和+2 V的电压作用下保持60 s,然后在300~800 nm波段进行光谱扫描,其在初始、嵌入和脱出锂离子三种状态下的紫外-可见光透过率光谱如图4(b)所示。由图4(b)可知,S2薄膜的紫外-可见光透过率光谱在不同状态下的光透过率变化非常小,光透过率在550 nm和632.8 nm处变化范围均小于0.5%,表明薄膜是光惰性的。表明S2薄膜可作为电致变色器件的离子储存层。



(a) 铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜原始状态光透过率图 (b) S2在离子嵌入前、后和原始状态的光透过率图

图4 铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的光透过率图

Fig.4 The transmittance of In-doped $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films

2.4 铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的电化学性能

使用电化学工作站,通过循环伏安法(CV)和计时电量法研究薄膜的电化学性质。

图5为不同浓度铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的第506圈循环伏安曲线,测试条件:电压范围为-2 V~2 V,扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。当施加负电压时,锂离子嵌入薄膜中并产生还原电流。当施加正电压时,产生氧化电流。铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的CV曲线均具有氧化峰和还原峰,S1和S2薄膜的氧化峰和还原峰的峰值电流密度相差较小,说明薄膜的可逆程度也得到提高。

循环伏安曲线的积分面积可以反映出薄膜的离子储存能力^[15]。随着铟掺杂量的增加,循环伏安曲线的积分面积增大,而当铟掺杂量继续增加,其面积却减小,表示薄膜的锂离子储存能力随着铟掺杂量的增加先增加后降低。其中,S1薄膜CV曲线所围

的积分面积比S2稍小,S2薄膜CV曲线所围的积分面积最大,具有最大电流密度,锂离子快速扩散到铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜,最终扩散到FTO透明导电层^[20]。

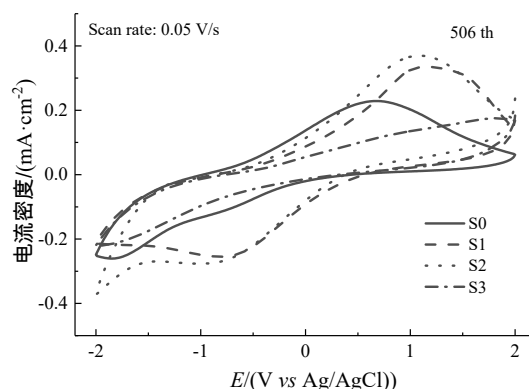


图5 铟掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curves of In-doped $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ films

通过计时电量法研究了钢掺杂浓度对 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的离子储存能力的影响。测得的钢掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的计时电量法曲线结果如图6。由图可知,随着钢掺杂量增加, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的离子储存能力先增加后降低,S2 薄膜的离子储存能力最大为 $15.01 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。随着钢掺杂量增加,薄膜中锂离子嵌入的位点增加,进而提高薄膜离子储存能力,但由于钢掺杂量继续增加,其表面形貌变得平坦和致密,阻碍电解液与薄膜的渗透,导致其嵌入和脱出响应时间变长并且离子储存能力有所下降。

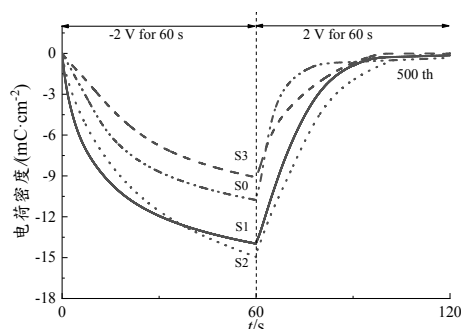


图6 钢掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的计时电量曲线

Fig. 6 Chronocoulometric curves of In-doped $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films

将由图6得出的离子嵌入/脱出的电荷密度,以及据此计算得出响应时间总结在表1中。响应时间是指电致变色材料的着色态与褪色态之间变化所需要的时间,在实际计算中指的是完成90%总光学调制幅度所需时间。在本文中定义为电荷容量从一种状态转变成另外一种状态所需要时间的90%,可分为嵌入响应时间和脱出响应时间。

表1 钢掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的电荷密度和响应时间

Tab.1 Charge density and response time of In-doped $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films

样品	电荷密度/($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)		响应时间/(s)	
	In	Out	In	Out
S0	-10.77	10.44	41.12	16.52
S1	-13.97	13.83	36.72	26.17
S2	-15.01	14.94	44.22	33.50
S3	-9.10	9.09	44.72	28.02

钢掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的循环伏安曲线和计时电量曲线表明钢掺杂量对 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的离子储存能力影响比较大。掺杂适量的钢能够增加薄膜中锂离子嵌入的位点数量,提高 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的离子

储存能力,改善薄膜的可逆程度;而继续增加钢掺杂量,薄膜表面变得致密,会阻碍锂离子的传输进而导致其离子储存能力的降低。

循环寿命是离子储存层在氧化态和还原态间可逆变化的最大次数^[7],是离子储存层用于电致变色器件的一个关键的性能指标,为了研究钢掺杂对 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜离子储存层的长期可循环性影响,分别对薄膜进行了长期循环计时电量法测试,结果见图7。由图7可知,S0 薄膜随着循环进行,离子储存能力缓慢增加,在循环到800圈时离子储存能力达最大值 $11.40 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$,循环1200圈保持稳定,这归因于S0 薄膜在循环过程中电解液缓慢渗透孔隙、电极活化和界面存储,因此在800圈前表现出不断激活的趋势;然而S3 薄膜随着循环进行离子储存能力恶化,在前100圈时,其离子储存能力均大于S0 薄膜的离子储存能力,其后随着循环圈数的增加离子储存能力逐渐下降,S3 薄膜经过长期循环过程,电解液可能在薄膜表面形成固体电解质界面层,导致部分在薄膜中插入的 Li^+ 无法抽出,不利于离子传输和电解液渗透,导致其离子储存能力的衰减。随着循环次数增加,S0 和S3 薄膜的离子储存能力变化较大,说明S0 和S3 薄膜的循环稳定性差,这也和它们CV曲线的可逆程度结果一致;而S1 和S2 薄膜的离子储存能力从循环初始即高于未掺杂的S0,在1200圈稳定循环后,仍分别可达到 $13.14 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $15.00 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$,其中,钢掺杂浓度为S2 薄膜的稳定性和离子储存能力最佳。

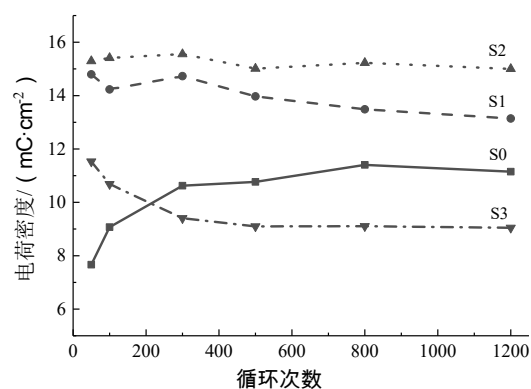


图7 钢掺杂 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜在循环过程中的离子储存能力变化

Fig.7 Variations of the intercalated charge density of In-doped $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films

为了评估温度对电化学性能的影响,在10~90℃温度范围内交替加热/冷却条件下,分别对S0和S2进行计时电量法测试,所得结果如图8(a)和(b)所示。由图8可知,S0在交替加热/冷却条件下计时电量曲线稳定性比S2差;S2在10-90℃交替加热/冷却条件下的表现出良好的循环稳定性,离子储存能力保持在15.59 mC·cm⁻²左右,表明薄膜能满足我们实际应用的需要。

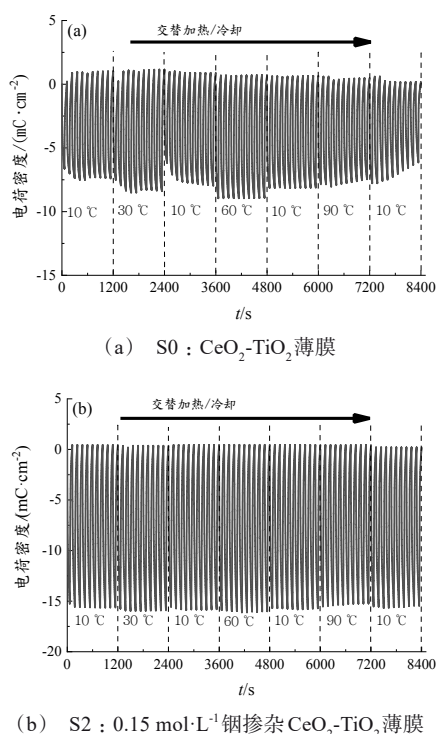


图8 铟掺杂 CeO₂-TiO₂ 薄膜在循环过程中的离子储存能力变化

Fig.8 The variations of intercalated charge density of In-doped CeO₂-TiO₂ thin films

3 结论

本文将铟掺杂 CeO₂-TiO₂ 薄膜沉积到 FTO 玻璃上作为离子储存层,并探究了铟掺杂最佳浓度。结果表明,铟掺杂能够明显提高 CeO₂-TiO₂ 溶胶的稳定性;铟掺杂可以提高 CeO₂-TiO₂ 薄膜光透过率;铟掺杂 CeO₂-TiO₂ 薄膜均为非晶态结构;循环伏安法和计时电量法分析结果表明,适量铟掺杂能够提高 CeO₂-TiO₂ 薄膜的离子储存能力,提高薄膜的循环稳定性。0.15 mol·L⁻¹ 铟掺杂 CeO₂-TiO₂ 薄膜的离子储

存能力(15.01 mC·cm⁻²)相比未掺杂 CeO₂-TiO₂ 薄膜(10.77 mC·cm⁻²)提高了 40%,在 10~90℃温度内交替加热/冷却条件下 0.15 mol·L⁻¹ 铟掺杂 CeO₂-TiO₂ 薄膜的离子储存能力更稳定。

参考文献

- [1] Verma A, Singh D P, Bakhshi A K, et al. Influence of aging and composition of the precursor sol on the properties of CeO₂-TiO₂ thin films for electrochromic applications[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(30-32): 2501-2512.
- [2] Niklaus L, Schott M, Subel J, et al. Mixed metal oxides as optically-passive ion storage layers in electrochromic devices based on metallopolymers[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021(223): 110950.
- [3] 江莉琪,危科,王浪,等. WO₃/PANI 核壳结构反蛋白石薄膜的电致变色性能[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(9): 2996-3004.
- [4] 王金敏,后丽君,马董云. 氧化钨电致变色材料与器件[J]. 无机材料学报, 2021, 36(5): 461-470.
- [5] 周开岭,汪浩,张倩倩,等. WO₃电致变色薄膜离子传输动力过程及其循环稳定性[J]. 无机材料学报, 2021, 36(2): 152-160.
- [6] Chen K, He J, Zhang D, et al. Bioinspired dynamic camouflage from colloidal nanocrystals embedded electrochromics[J]. Nano Letters, 2021, 21(10): 4500-4507.
- [7] 张翔,李文杰,王乐滨,等. 无机电致变色材料反射特性研究进展[J]. 无机材料学报, 2021, 36(5): 451-460.
- [8] Baudry P, Rodrigues A C M, Aegerter M A, et al. Dip-coated TiO₂-CeO₂ films as transparent counter-electrode for transmissive electrochromic devices[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 121(1): 319-322.
- [9] Sekhar A, Albert A, Jinchu I, et al. Optimisation of electrochromic properties of titanium doped V₂O₅ film[J]. Materials Today: Proceedings, 2020(33): 1340-1344.
- [10] Zhang S H, Chen S, Luo Y H, et al. Large-scale preparation of solution-processable one-dimensional V₂O₅ nanobelts with ultrahigh aspect ratio for bifunctional multicolor electrochromic and supercapacitor applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020(842): 155882.
- [11] Pinar G, Kdemir F, Evrim S A, et al. Structural, optical and electrochromic properties of cerium dioxide thin films prepared by sol-gel dip coating method[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015(38): 300-305.

- [12] Verma A, Bakhshi A K, Agnihotry S A. Effect of different precursor sols on the properties of CeO_2 - TiO_2 films for electrochromic window applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(22): 4639-4648.
- [13] Sun D L, Heusing S, Pütz 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(1-4): 181-189.
- [14] 唐秀凤, 谢小山, 邱浩洋, 等. TiO_2 - CeO_2 对电极材料的制备及其应用[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(1): 200-206.
- [15] 靳艾平, 陈文, 朱泉晓, 等. TiO_2 - CeO_2 离子储存电极薄膜的制备与性能研究[J]. *稀有金属*, 2007, 31(1): 72-77.
- [16] Savarimuthu E, Lalithambika K C, Raj A, Moses Ezhil, et al. Synthesis and materials properties of transparent conducting In_2O_3 films prepared by sol-gel-spin coating technique[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68(7): 1380-1389.
- [17] Ji Z, Zhao L, He Z. Transparent p-type conducting indium-doped SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(11): 1387-1389.
- [18] Girtan M, Rusu G I, Rusu G G, et al. Influence of oxidation conditions on the properties of indium oxide thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2000(162): 492-498.
- [19] Sujatha S, Lekshmy K. SnO_2 thin films doped indium prepared by the sol-gel method: structure, electrical and photoluminescence properties[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, 67(1): 29-38.
- [20] Avellaneda C, Pawlicka A. Lithium intercalation in CeO_2 - TiO_2 thin film[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, 415(1): 221-227.