

## 一种新型丝状光阳极集成的光电致变色器件

刘勇, 沈辉\*, 陈维, 王海, 邓幼俊, 王东海

中山大学物理科学与工程技术学院, 光电材料与技术国家重点实验室太阳能系统研究所, 广州 510275

\* 联系人, E-mail: [shenhui1956@vip.163.com](mailto:shenhui1956@vip.163.com)

2008-01-06 收稿, 2008-04-29 接受

国家自然科学基金资助项目(批准号: 50702079)

**摘要** 提出了一种新型丝状光阳极集成的光电致变色器件, 研究了器件在着色态和褪色态的透过光谱. 结果表明, 器件在褪色态时平均透过率是 68.0% (400~1100 nm), 在着色态时平均透过率是 26.1% (400~1100 nm), 器件在 736 nm 处最大光谱调控范围在 81.9%~30.3%之间变化. 与传统结构的光电致变色器件相比, 新型结构的光电致变色器的光谱调控范围进一步显著拓宽, 解决了传统结构的光电致变色器件在褪色态时透过率低的缺点.

**关键词**  
光电致变色  
染料敏化  
纳米晶  
太阳能电池  
智能窗

电致变色窗能够按照节能和舒适要求智能无机机械地调控进入室内的太阳光谱, 又称为智能窗 [1,2]. 由于具有美观的变色效果, 它将成为未来建筑中重要的装饰节能材料, 可以应用在建筑上的智能窗和汽车的天窗上等 [3,4]. 限制电致变色智能窗技术大面积应用的其中一个技术难题是需要提供额外的电源, 并在电致变色窗和中心电源之间提供大量复杂的电线连接, 这将增加智能窗的成本, 并使安装复杂 [5,6].

Bechinger等人 [7]于 1996年在Nature上首先报道了将染料敏化太阳能电池与电致变色电极巧妙地结合在一起制备光电致变色器件, 由染料敏化太阳能电池直接为电致变色层供电. 其结构如图 1所示, 在一面 TCO导电玻璃上镀一层纳米晶多孔  $\text{TiO}_2$  薄膜, 染料吸附在  $\text{TiO}_2$  薄膜的孔隙中构成染料敏化太阳能电池的光阳极, 在另一面导电玻璃上镀  $\text{WO}_3$  电致变色层作为电致变色电极, 中间是有氧化还原作用的电解液 [8]. 在 1 min内器件的透过率由 70%下降到 53% [9]. 与电致变色相比, 着色时不再需要额外的电源和导线连接, 在光照下透过率下降, 在无光时透过率增大. 随后, Bonhôte等人 [10]报道的以这种结构制备的光电致变色器件的光谱调控范围平均在 48%~14%之间.

Hauch等人 [9,11]和Krasovec等人 [12,13]报道了另一种光电致变色器件的改进结构. 改进结构是将染料

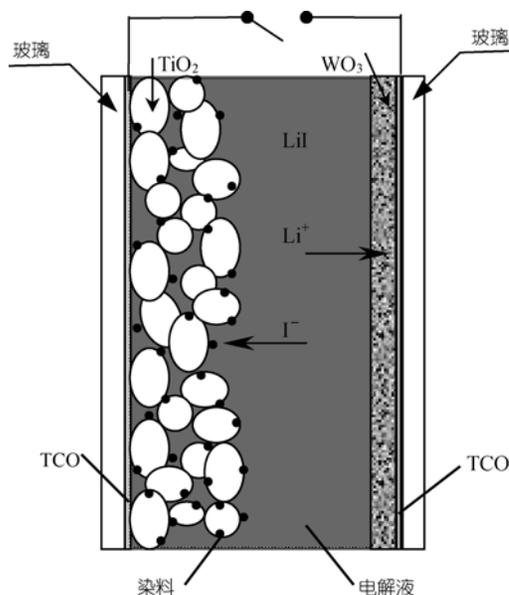


图 1 光电致变色器件结构示意图

敏化电池光阳极和电致变色  $\text{WO}_3$  薄膜镀在同一面导电玻璃上, 对电极由镀铂的导电玻璃构成. 这种结构的优点是由于对电极镀有催化剂铂, 可以加速器件的着色过程. Hauch等人 [9,11]报道的器件光谱调控范围平均在 26%~2.2%之间. Krasovec等人 [12,13]在改进结构基础上, 采用了含  $\text{Li}^+$  的固态电解质, 在AM 1.5条

件下测试,用太阳光谱范围衡量的平均透过率在40.6%~0.8%之间变化(最大光谱调控范围在62%~1.6%之间),但该器件在大于800 nm的红外光谱部分褪色态透过率低,不利于器件在冬季使用. Li等人<sup>[14]</sup>以聚苯胺取代 $\text{WO}_3$ 作为光电致变色器件的电致变色层,着色和褪色响应时间只需几秒钟,但光谱的调控范围很小,光强为 $80 \text{ mW/cm}^2$ 时,着色态和褪色态的透过率平均有5.1%的变化. Deb<sup>[4]</sup>, Benson<sup>[15]</sup>和Gao等人<sup>[16]</sup>又提出与光电致变色器件功能类似的太阳能自供电电致变色智能窗. 由半透明a-SiC:H材料制备的太阳电池作为电致变色层的电源,光谱调控范围在30%~10%之间<sup>[4]</sup>.

以上文献所报道的光电致变色器件的缺点是器件在褪色态的透过率低,原因是上述器件的光阳极和电致变色电极都以导电玻璃作衬底,导电玻璃本身透过率低,吸收了相当一部分光,而导电玻璃的电阻率高,造成收集电子困难,影响了染料敏化太阳能电池光阳极的效率. 同时,平铺在导电玻璃上光阳极薄膜吸附的染料吸收了太阳光谱中的大部分可见光,从而使器件透过率降低. 在实际应用中,器件的光谱响应范围必须足够宽,在早晚或阴天时,要求褪色态透过率高,以满足人的视觉和照明需要,同时在冬天使大部分可见光和近红外光进入室内增加室内温度.

为进一步增加光谱调控范围,本文利用百叶窗的原理提出了一种新型丝状光阳极集成的光电致变色器件,如图2所示. 新结构中的染料敏化太阳电池电极不再以透光率低的导电玻璃为衬底,而是用微米级的钛丝为衬底,通过在钛丝上镀上 $\text{TiO}_2$ 薄膜再吸附上染料作为染料敏化太阳电池的光阳极为电致变色层供电,电致变色电极是先在导电玻璃上镀Pt膜再镀 $\text{WO}_3$ 薄膜,封装时由一面透过率好的白玻璃代替导电玻璃与丝状光阳极、电致变色电极一起封装成三明治结构,然后在三明治结构中充入电解液制备成丝状光阳极集成的光电致变色器件.

## 1 实验

( ) 材料. 联吡啶钉染料(N719)购于Solaronix SA. 无水碘化锂(98%)和碘(99.55(RT))购于Fluka公司. 四叔丁基吡啶(99%)购于Aldrich公司. P25纳米氧化钛粉购于德国Degussa AG公司. ITO透明导电玻璃为深圳南方玻璃集团赠送,钛丝为工业纯钛TA1. 钨粉(分析纯)购于上海化学试剂公司,

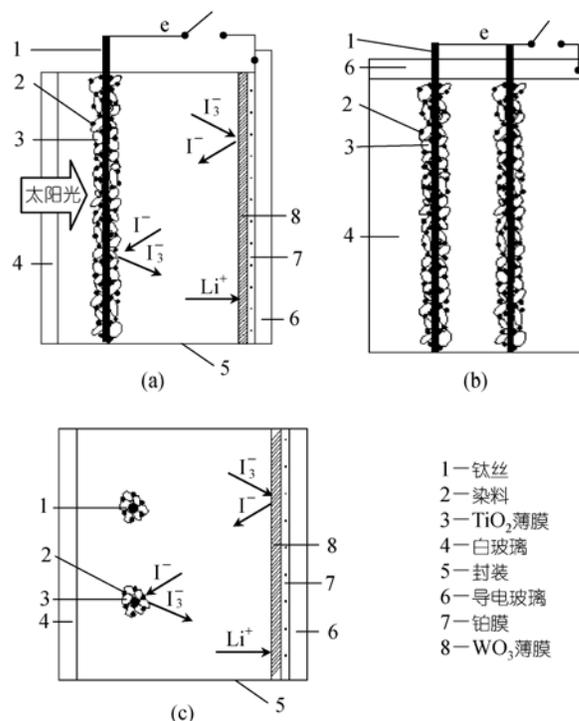


图2 丝状光阳极集成的光电致变色器件结构示意图

(a) 正视图; (b) 侧视图; (c) 俯视图

$\text{H}_2\text{O}_2$ (分析纯)和乙醇(分析纯)购于广州化学试剂厂,碳酸丙烯酯(化学纯)为德国Schardt公司产品,其他均为分析纯试剂.

( )  $\text{WO}_3$ 溶胶的制备. 采用钨粉过氧化聚钨酸法制备 $\text{WO}_3$ 溶胶: (1)用电子天平称取36.77 g的钨粉,倒入锥形三角瓶中; (2)用量筒量取200 mL的30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,倒入分液漏斗中; (3)将锥形瓶放在磁力搅拌器上,缓慢滴入 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应,持续冷却搅拌直到钨粉全部溶解; (4)将溶液倒出,滤去沉淀; (5)在溶液中加入200 mL无水乙醇,在65 °C下,减压蒸馏到100 mL; (6)重复步骤(5)三次,直到生成稳定1 mol/L的 $\text{WO}_3$ 溶胶.

( )  $\text{TiO}_2$ 溶胶的制备.  $\text{TiO}_2$ 胶液的制备方法是将12 g P25纳米 $\text{TiO}_2$ 粉放入研钵中,逐滴加入4 mL含10%乙酰丙酮的乙醇溶液研磨30 min后,再将8 mL水和0.2 mL的曲拉通-100加入后继续研磨30 min,得到浆状的悬浮液. 本文通过增大胶液浓度可以在金属丝上镀上微米级的 $\text{TiO}_2$ 薄膜.

( ) 新型光电致变色器件的制备. 光阳极制备是将直径0.4 mm的钛丝用提拉法镀上 $\text{TiO}_2$ 薄膜,在450 °C热处理30 min,冷却至80 °C时将电极放入含 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  N719染料的无水乙醇溶液中室温下浸

泡 72 h, 取出后用无水乙醇清洗, 避光保存。

用提拉法将 ITO 导电玻璃浸入含  $5 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  的异丙醇溶液中, 通过立式拉膜机提拉法成膜, 在 380 °C 下热处理 20 min. 再用  $\text{WO}_3$  溶胶通过提拉法镀上  $\text{WO}_3$  膜. 然后将镀  $\text{WO}_3$  薄膜的导电玻璃在 170 °C 下热处理 1 h 后制得电致变色电极。

将钛丝制备的光阳极放在  $\text{WO}_3$  电极和白玻璃的夹层中间, 用胶泥固定后, 充入含 0.5 mol/L LiI, 0.005 mol/L  $\text{I}_2$  和 0.5 mol/L 四叔丁基吡啶的碳酸丙烯酯, 再用环氧树脂密封. 器件中染料敏化太阳能电池钛丝电极的有效长度是 2.5 cm, 由两根 0.4 mm 钛丝制备的光阳极并联为电致变色供电, 电致变色层的有效面积为  $2 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ .

( ) 表征和测量. 场发射扫描电子显微镜 (JSM-6330F) 观察光阳极  $\text{TiO}_2$  薄膜横截面并通过标尺测试薄膜厚度. 透射电子显微镜 (JEM-2010HR) 观察  $\text{WO}_3$  胶液颗粒大小. X 射线衍射分析 (D/Max- IIIA) 测试  $\text{WO}_3$  的晶型. 紫外-可见光-近红外分光光度计 (HITACHI, U-4100) 测量样品的透过光谱. 用太阳辐射计标定金卤灯 (Osram, 与 AM 1.5 光谱基本一致)  $100 \text{ W/cm}^2$  的光强作为光电致变色器件的光源。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极的微观表征

图 3 是制备的镀  $\text{TiO}_2$  薄膜的光阳极断面的扫描电子显微镜照片. 由照片可以看出  $\text{TiO}_2$  薄膜膜厚比较均匀, 经标尺确定  $\text{TiO}_2$  薄膜的厚度约为  $17 \mu\text{m}$ , 微米级  $\text{TiO}_2$  薄膜的厚度可以吸附足够的染料作为光阳极为电致变色电极供电。

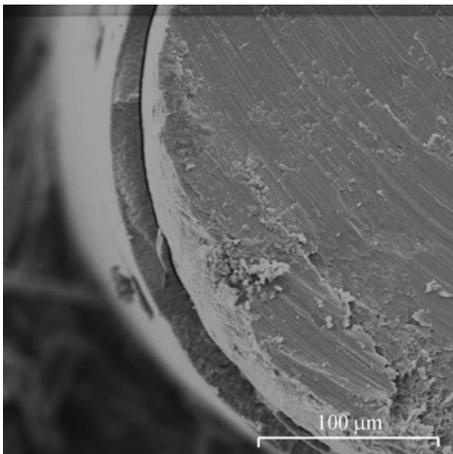


图 3 丝状染料敏化光阳极的扫描电子显微镜照片

图 4 是采用钨粉过氧化聚钨酸法制备  $\text{WO}_3$  溶胶的 TEM 照片, 由图中可以看出  $\text{WO}_3$  粒径较小, 基本分布在 1~2 nm 之间. 可以与电解液充分接触通过氧化还原反应实现变色。

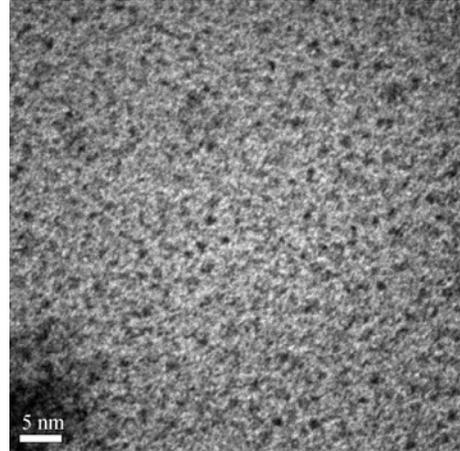


图 4  $\text{WO}_3$  溶胶的透射电子显微镜照片

### 2.2 $\text{WO}_3$ 的 X 射线衍射分析

图 5 是  $\text{WO}_3$  的 XRD 图谱. 热处理前的  $\text{WO}_3$  的 XRD 图谱见图 5(a), 只在  $2\theta = 22.77^\circ$  处有一结晶峰, 总体上属于无定形态. 经 170 °C 热处理后的  $\text{WO}_3$  的 XRD 图谱见图 5(b), 在  $2\theta = 23.25^\circ, 23.62^\circ, 28.36^\circ, 36.44^\circ$  和  $50.06^\circ$  分别有 5 个结晶峰, 且峰值尖锐, 说明  $\text{WO}_3$  晶粒在不断生长, 但没有发育成完全的  $\text{WO}_3$  晶体。

### 2.3 器件的光谱调控性能

图 6 是用分光光度计测得的丝状集成的光电致变色器件的透过光谱, 器件是以两根钛丝为衬底制备的染料敏化光阳极为  $\text{WO}_3$  变色层供电. 由图中可以看出器件褪色态平均透过率是 68.0% (400~1100 nm), 在  $100 \text{ mW/cm}^2$  光照下 10 min 后着色态平均透过率是 26.1% (400~1100 nm). 器件在 736 nm 处有最大光谱调控范围在 81.9%~30.3% 之间. 与文献报道 [9-16] 的透过光谱相比, 这种结构的优点是褪色态透过率明显提高, 接近窗用普通玻璃的透过率, 可以满足在早晚、阴天和冬天时对室内透过光谱的要求。

由图 7 可以看出 FTO 导电玻璃、ITO 导电玻璃和白玻璃的平均透过率分别是 77.0%, 83.2% 和 90.2%. 丝状集成的光电致变色器件的染料敏化太阳能电池电极不再用导电玻璃作衬底, 用白玻璃取代了一面导

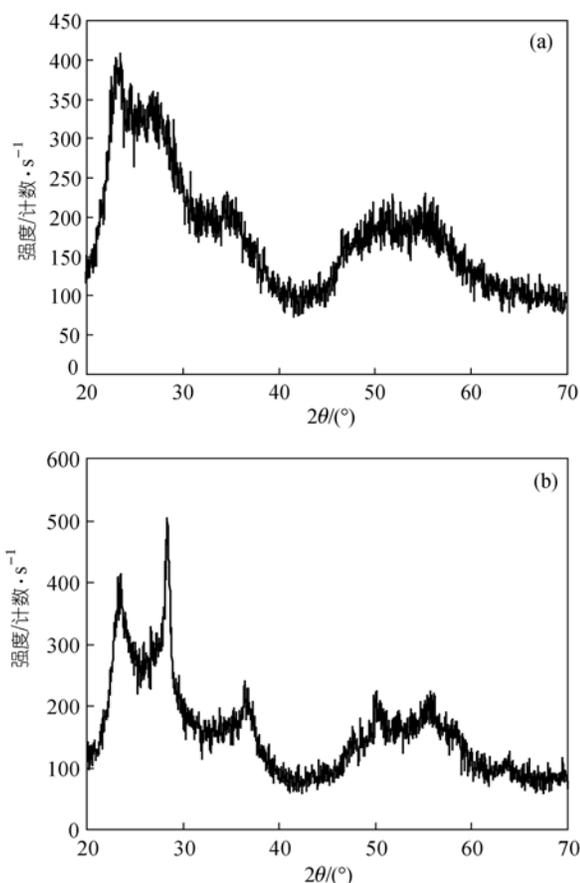


图5 WO<sub>3</sub>的XRD图谱

(a) 未经热处理(80 °C干燥); (b) 经170 °C热处理

电玻璃使透过率明显提高。在钛丝上可以镀10 μm以上厚的TiO<sub>2</sub>薄膜并充分吸收浓度高的染料,以充分吸收光为电致变色供电。而传统的光电致变色器件在导电玻璃上镀的TiO<sub>2</sub>薄膜一般在1 μm以下,薄膜厚度大吸光严重,而薄膜厚度小无法提供足够的电子。通过钛丝间的间隔透光可以避免染料对光的吸收,同时钛丝相对于导电玻璃更有利于收集电子并减小暗电流。

同时由褪色态曲线可以看出,器件在褪色态近红外透过率高,而传统光电致变色器件近红外透过率低,在冬天丝状集成的光电致变色器件更具优势,

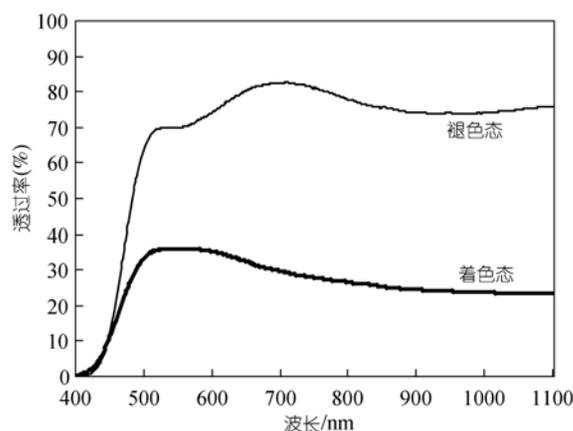


图6 丝状光阳极集成的光电致变色器件的透过光谱

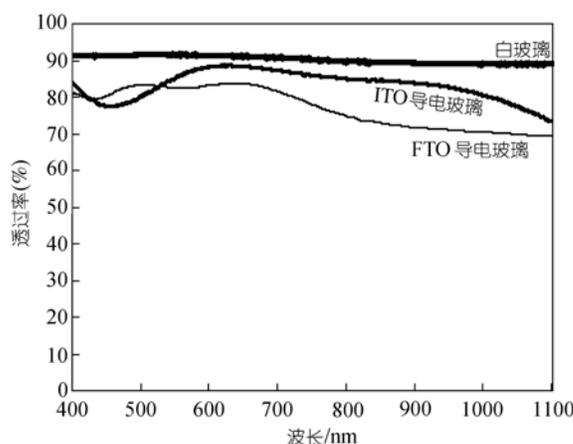


图7 各种玻璃的透过光谱比较

因为在冬天需要进入室内更多的红外光以提高室内的温度,减小取暖耗能。

### 3 结论

针对传统光电致变色器件在褪色态透过率低的缺点,发明了一种新型丝状集成的光电致变色器件。通过研究器件在着色态和褪色态的透过光谱,结果表明,新型结构的光电致变色器件的光谱响应范围进一步拓宽,解决了传统的光电致变色器件褪色态透过率低的缺点。

### 参考文献

- 1 Rowley N M, Mortimer R J. New electrochromic materials. *Sci Prog*, 2002, 85(3): 243—262
- 2 Papaefthimiou S, Leftheriotis G, Yianoulis P. Advanced electrochromic devices based on WO<sub>3</sub> thin films. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(13-14): 2145—2150[doi]
- 3 Rauh R D. Electrochromic windows: An overview. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(18): 3165—3176[doi]

4 Deb S K, Lee S H, Tracy C E, et al. Stand-alone photovoltaic-powered electrochromic smart window. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(13-14): 2125—2130[doi]

5 Gregg B A. Photoelectrochromic cells and their applications. *Endeavour*, 1997, 21(2): 51—55

6 Lampert C M. Large-area smart glass and integrated photovoltaics. *Sol Energy Mat Sol Cells*, 2003, 76(4): 489—499[doi]

7 Bechinger C, Ferrere S, Zaban A, et al. Photoelectrochromic windows and displays. *Nature*, 1996, 383 (6601): 608—610[doi]

8 Deb S K. Dye-sensitized TiO<sub>2</sub> thin-film solar cell research at the National Renewable Energy Laboratory (NREL). *Sol Energy Mat Sol Cells*, 2005, 88(1): 1—10[doi]

9 Hauch A, Georg A, Baumgärtner S, et al. New photoelectrochromic device. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(13-14): 2131—2136[doi]

10 Bonhôte P, Gogniat E, Grätzel M, et al. Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 1999, 350(1-2): 269—275[doi]

11 Hauch A, Georg A, Krasovec U O, et al. Comparison of photoelectrochromic devices with different layer configurations. *Electrochem Soc*, 2002, 149(9): 159—163[doi]

12 Krasovec U O, Topic M, Georg A, et al. Preparation and characterisation of nano-structured WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> layers for photoelectrochromic devices. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2005, 36(1): 45—52[doi]

13 Krasovec U O, Georg A, Georg A, et al. Performance of a solid-state photoelectrochromic device. *Sol Energy Mat Sol Cells*, 2004, 84(1-4): 369—380 [doi]

14 Li Y X, Hagen J, Haarer D. Novel photoelectrochromic cells containing a polyaniline layer and a dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photovoltaic cell. *Synthetic Metals*, 1998, 94(3): 273—277[doi]

15 Benson D K, Branz H M. Design goals and challenges for a photovoltaic-powered electrochromic window covering. *Sol Energy Mat Sol Cells*, 1995, 39(2): 203—211[doi]

16 Gao W, Lee S H, Bullock J, et al. First a-SiC:H photovoltaic-powered monolithic tandem electrochromic smart window device. *Sol Energy Mat Sol Cells*, 1999, 59(3): 243—254[doi]

## 《中国科学 B 辑：化学》 第 38 卷 第 6 期 目次

### 评述

面向毒害有机物生态风险评价的(Q)SAR 技术: 进展与展望……………陈景文 李雪花 于海瀛 王亚南 乔显亮

### 快报

微管式固体氧化物燃料电池电解质膜的制备……………谭小耀 尹卫宁 孟波 孟秀霞 杨乃涛 马紫峰

### 论文

八和九元硼环配位的平面超配位过渡金属钴、铁和镍的理论研究……………罗琼

微量热法研究黄连中小檗碱类生物碱对金黄色葡萄球菌生长代谢的影响……………鄢丹 肖小河 金城 董小萍

广义不可逆四库等温化学势变换器的最优性能……………夏丹 陈林根 孙丰瑞

免疫纳米金催化氯胺酸与盐酸羟胺反应: 共振散射光谱检测超痕量免疫球蛋白 G……………蒋治良 张声森 梁爱惠 黄思玉

基于新型 HRP 底物白藜芦醇和 Ag/SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的酶联荧光免疫传感体系……………

……………龚福春 曹忠 谭淑珍 谭亚非 何小川

甲醇/超临界二氧化碳中钨催化杂环三聚反应: 从丙烯酸酯和尿素合成吡啶基-3,5-二羧酸二甲酯……………邹波 江焕峰

水/有机体系中漆酶酶催化 2,6-二甲氧基苯酚及产物表征……………万云洋 杜予民 宫腰哲雄

生物碳质吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理……………陈宝梁 周丹丹 朱利中 沈学优

过氧自由基化学放大测定方法中的水效应: 实验测定及其化学机制……………齐斌 刘潞 晁余涛 王竹青 杨红艳

绿色阻垢剂聚天冬氨酸阻垢性能的实验研究……………全贞花 陈永昌 王秀荣 石成 刘运洁 马重芳

活性氧缺位铁酸铜的制备及其在热化学分解水制氢中的应用……………于波 张平 张磊 陈靖 徐景明