

光电致变色池和光伏打自充电电池

关英勋¹ 关伟^{*2,3} 陈忠林² 房大维²

(¹中国医科大学高等职业技术学院 沈阳 110036 ²辽宁大学环境科学系 沈阳 110036)

(³中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

摘 要 光电致变色池是一种利用光电化学反应的新型有机/无机杂化型变色器件, 它的特点是以太阳光为能源, 且具极强的可控性。本文介绍了光电致变色池及由其衍生出的光伏打自充电电池的器件结构、工作原理和当前的研究现状以及未来可能的研究方向。

关键词 光电致变色池 光伏打自充电电池 电致变色 光致变色 染料敏化

Photoelectrochromic Cell and Photovoltaic Self-charging Battery

Guan Yingxun¹, Guan Wei^{*2,3}, Chen Zhonglin², Fang Dawei²

(¹ Higher Professional Techniques College, China Medical University, Shenyang 110036)

(² The Department of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036)

(³ Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

Abstract The photoelectrochromic cell is a new kind of organic-inorganic hybrid chromoic device driven by the photoelectrochemical mechanism. It is self-powered by solar irradiation and can be controlled easily. In this paper, the device structure, the mechanism, the state of the art of the photoelectrochromic cell and photovoltaic self-charging battery are introduced. The possible method of research and development has also been mentioned.

Key words Photoelectrochromic cell, Photovoltaic self-charging battery, Electrochromics, Photochromics, Dye sensitization

随着全世界的工业化进程, 人类向大气中排放的温室气体愈来愈多, 地球环境正面临着剧烈的变化。人们已经认识到节约能源、发展无污染能源对于人类可持续发展的重要性, 正在积极开发新能源体系来减少对生存环境的影响, 如仿造太阳, 利用核聚变反应发电; 或利用光伏打电池(也称太阳能电池)直接将太阳能转换为电能; 潮汐发电等。太阳每年向地球辐射的能量达 $5.0 \times 10^{24} \text{J}$, 大部分能量都被大气吸收和反射(地球本身也反射一部分), 而被地球所吸收的能量远远小于太阳辐射总能量的 1%, 其中能被人类直接利用的则更少^[1]。显然, 对太阳能利用的任何一点改进对于人类的可持续发展都是十分重要的。然而, 在现实生活中相当的一部分能量却是用来消除太阳能对生活的影响。比如, 在炎热的夏季, 人们使用空调将透过玻璃照射进房间(或汽车)内的太阳光产生的热能排除至室外。受热力学及工程技术本身的限制, 除去室内的

关英勋 男, 36 岁, 讲师, 现从事材料化学研究。*联系人, E-mail: Guanweiy@sina.com

辽宁省教育厅重大项目计划资助项目(202102016)

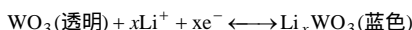
2003-10-10 收稿, 2004-06-28 接受

热能需耗费几倍的电能。这实在是能源的极大浪费。研发新型的“智能窗”(smart windows)对于改进生活品质节约能源有着十分重要的现实意义。这种“智能窗”可在光照射强时变暗进而吸收一部分太阳光,减少室内所受的太阳辐射;在光线较弱时又变为近透明状态,增加光线的入射强度。这样,室内的入射光强完全由人控制来获得最佳效果,从而减少了能量的浪费。在这样的“智能窗”体系中,被吸收的太阳光能最终转换为热量消逝了。若将光伏打电池与“智能窗”相结合对于利用太阳光显然更经济、环保。现有的硅基光伏打电池与“智能窗”结合显然会影响室内的采光,而近年来发展起来的染料敏化 TiO_2 纳米晶光伏打电池(见图 1(a))^[2]与“智能窗”相结合却是可能的。通过这种结合人们最终研发出了光伏打自充电电池。本文对建立在光电致变色池基础上的“智能窗”及光伏打自充电电池作一介绍。

1 光电致变色池(Photoelectrochromic Cells)

“智能窗”可以籍由多种原理制成,例如,光致变色^[3]、热致变色、电致变色^[4]等。以电致变色为例,材料在电场的作用下发生电化学(化学)反应,从而使其光学性质等发生改变。由于电致变色器件的可控性好,因此较其它变色器件更有发展前景,并已在很多低功耗领域开始应用。

通常的电致变色器件可根据其结构分为三种类型:溶液型、嵌入型和表面修饰型^[5]。溶液型由于稳定性、响应速度等原因,已基本退出了研究领域。嵌入型是目前研究的主流(器件的结构见图 1)。这种电致变色器件的变色材料一般为 WO_3 、 V_2O_5 等金属氧化物。以 WO_3 为例,当 WO_3 被电化学还原时, WO_3 膜内的 W^{+6} 离子变为 W^{+5} 离子, W^{+5} 离子与 W^{+6} 离子间的电荷传递导致膜的颜色发生改变。同时,膜外溶液中体积小的阳离子 Li^+ 、 H^+ 等就会嵌入膜内来中和膜内产生大量的负电荷以保持膜的电中性。一般在溶液中使用的盐多为 Li 盐,因此可以用下式表示这个嵌入反应:



这种电致变色过程是高度可逆且有极高的稳定性,反复循环可达 10^7 次以上^[6]。

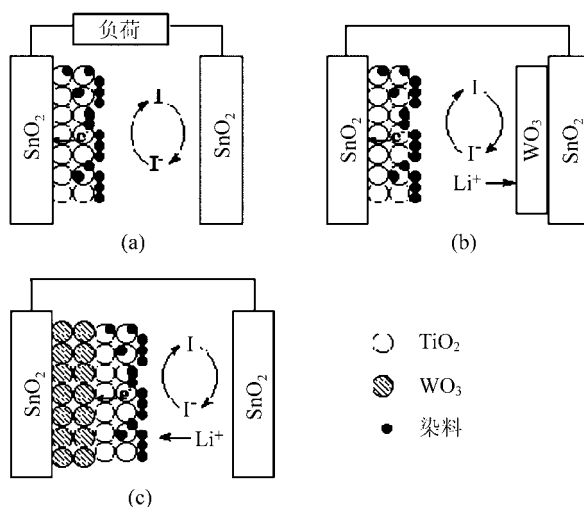


图 1 Grätzel 光伏打电池(a), 光电致变色池(b)及光伏打自充电电池(c)的示意图

Fig.1 Grätzel photovoltaic battery(a), Photoelectrochromic(b), Photovoltaic self-charging battery cell(c)

表面修饰型结构的电致变色器件是 2002 年刚刚报道的新型器件, 由于其响应速度快, 一般

用于制备显示器(称为“电子纸(electronic paper)”)。这种器件的阴极由表面修饰有紫精衍生物的锐钛矿型 TiO_2 纳米粒子膜覆盖的导电玻璃构成,厚度小于 $3\mu\text{m}$,阳极则为 ZnO_2 纳米粒子覆盖的导电玻璃。这些电致变色器件均需外配电源来控制,而且良好电接触的获得在器件的制备中会占相当大的一部分成本,因此制备自(发电)驱动的电致变色器件对于降低成本有着极为重要的意义。

Grätzel 型染料敏化纳米晶 TiO_2 光伏打电池与通常的嵌入型电致变色器件结合便得到了自驱动的光电致变色器件,见图 1(b)^[7,8]。在这种光电致变色器件中,阴极为覆盖有 WO_3 变色材料的导电玻璃,阳极为染料修饰的纳米晶 TiO_2 覆盖的导电玻璃。 TiO_2 电极的制备方法与染料敏化 TiO_2 太阳能电池中的电极制备方法相同^[9]。 WO_3 膜可以通过蒸镀或溶胶-凝胶法制备。在光的照射下,染料吸收光子产生电荷分离,电子注入 TiO_2 纳晶中并由导电玻璃收集。在短路状态下,电子被导入阴极, WO_3 膜中发生嵌入反应,进而,膜的颜色发生变化。与 Grätzel 光电池不同的是,光电致变色器件的电解质溶液中无需加入 I_2 来提高光电流,低浓度更透明的染料用作光敏剂, TiO_2 层的厚度也由 $8\sim 10\mu\text{m}$ 减少为 $1\sim 4\mu\text{m}$ 以增加整个器件的透光性。尽管 WO_3 层的厚度仅在 500nm 左右,但是器件的响应时间仍然在 2min 以上,这主要是受限于离子嵌入反应的反应速度。光电致变色器件的机理是光致变色,但有别于通常的光致变色。在光电致变色器件中,光吸收与变色过程被完全分开,因此可以分别对光吸收体系和变色体系进行优化改进。而通常的光致变色材料必须同时满足多种要求(如光吸收特性、变色速度、光稳定性等等),这给材料的选择改进带来极大的困难。由于光电致变色是由光电流控制的,控制电流的通断即可方便地控制器件的光透过性。恰恰这一点是通常的光致变色或热致变色器件所难以做到的。光电致变色器件中的电解质层厚度一般小于 $25\mu\text{m}$,与制备的“智能窗”尺寸(几十 cm^2 以上)相比非常小,因此可以在光照区与非光照区获得相当好的分辨率,这意味着光电致变色器件也可以用于显示。

进一步的实验表明,变色层(WO_3)与敏化的 TiO_2 层可以制备在同一电极上,可以在导电玻璃上先制备 WO_3 层再制备 TiO_2 层,也可以反过来。这样的结构安排对器件的光电致变色性能几乎没有影响,并且在开路状态下器件的褪色速度比在 WO_3 电极与 TiO_2 电极分开的器件的褪色速度要慢^[10]。

实际上,利用传统的无机半导体材料也可以用来制备这种光电致变色器件的阳极。但这些无机半导体材料仅吸收与其能带相匹配的短波长光,因而“智能窗”的颜色受到很大的限制。染料的使用使得颜色选择方面的自由度大大增加,因为染料可以有相对较窄的吸收范围。有机染料的吸收不仅可以覆盖可见光区,甚至可以覆盖红外光区域。吸收红外光的染料制备的光电化学器件可以是完全透明的,这对于光电致变色器件或光伏打电池的实际应用都是十分重要的。

尽管有机材料的种类丰富,可设计性好,适合开发特种形状器件或柔性器件,但完全以有机材料制备的光电致变色器件一般不能用作“智能窗”,一方面是因为光致变色有机材料多发生光漂白反应,在光照下,有机材料逐渐变得“透明”;另外一方面的原因是有机材料的吸收系数都较小。但是,利用有机材料的光电致变色性质却可以制备出信息储存器件,如利用激光来刻录信息,用电流来擦除信息^[11]。

2 光伏打自充电电池(Photovoltaic Self-charging Battery)

光电致变色器件中,颜色的改变是建立在嵌入反应的基础上的。这种电化学嵌入反应也是“摇椅式”锂离子电池的基本原理^[12],所以光电致变色器件在适当的改进后即可变为光伏打自充电电池(见图 1(c))。在光照射下,器件象太阳能电池一样工作;在撤掉光后,它又象普通的二次化学电源一样提供电能。断路的 Grätzel 光电池在光照射下,阴极也可以发生嵌入反应,但 TiO_2 的嵌锂电位较高,加之表面吸附等因素使得光电池的电荷容量仅为 $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。为了增加电荷容量,Hauch 等^[13]在导电玻璃与 TiO_2 层间加入了一层 $50\mu\text{m}$ 厚的 WO_3 。光照下,纳米 TiO_2 上吸附的染料吸收光子,电子经由 TiO_2 注入 WO_3 层中,为保持电荷平衡, Li^+ 由电解液中嵌入 WO_3 中,这样光能便转换成化学能贮存在电极材料中。当外电路接入负载后,电子经负载进入对电极,同时 Li^+ 从膜中脱出。为了保证有足够的电子注入 WO_3 中,染料敏化的 TiO_2 层制备过程及技术要求完全与 Grätzel 光伏打电池相同,并且刻意增加了电解液中支持电解质的含量以保证嵌入反应的需要。在 WO_3 为 $50\mu\text{m}$, LiI 浓度为 2mol/L 时,以 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的太阳光照 1h ,光伏打自充电电池可以获得 $1.8\text{C}/\text{cm}^2$ 的电荷容量。这种光伏打自充电电池的优点在于将光转换部分与能量贮存部分合二为一,一次性制备出电池器件,工艺简单,成本低。由于贮存电荷的需要而使得氧化物层的厚度增加较大,因此,此光充电电池的透明性会受到一定的影响。

利用光化学原理或将太阳能电池与充电电池相结合也可以制备出光充电电池,但这样的电池制备复杂,成本高,不可能制备成薄且“透明”的光伏打自充电电池,因为这样光充电电池的电极必然有一个是不透明的^[14]。

3 研究展望

人类的未来生活必然是健康、环保且舒适的,研发环境友好型的(光)电化学器件是社会发展的必然趋势^[15,16]。锂离子电池、甲醇燃料电池和光电致变色池及光伏打自充电电池是当前研究的热点,尤其是光电致变色池和光伏打自充电电池完全利用了太阳辐射来驱动,无需额外的能源,是太阳能利用领域中的一个新方向。现在的光电致变色池的研究重点还是在变色材料的选择上。一方面要在现有材料的制备上下功夫,提高离子嵌入/脱出反应的反应速度以提高变色池的响应速度;一方面要开发新的变色材料,以有机/无机杂化型材料为主要研究方向,增强材料的塑性、可调节性及与染料分子的相互搭配(控制“智能窗”的颜色),为研究特种器件打下基础。借鉴染料敏化纳米晶太阳能电池的研究经验,开发准固态及全固态型变色池器件也应是未来的研究方向^[17,18]。因为现在的光电致变色池及光伏打自充电电池的支持电解质溶液还是挥发性强的有机溶剂,在器件制备和使用中都存在漏液和溶剂挥发的问题。显然,以凝胶或聚合物电解质替代挥发性的有机溶剂对变色器件的实际应用至关重要。

以电化学嵌入反应为基本原理的光伏打自充电电池在不考虑其透过性能及色调的情况下可以考虑使用二次电池中使用的电极材料来增加光充电电池的电荷贮存性能;也可以考虑使用有机聚合物材料为电荷贮存介质^[19,20],这样可以减轻电池的重量,增强这种电池的可携带性。光伏打自充电电池除面临着二次电池研究中的所有问题外,还有有效利用太阳光的问题,因此研究的难度更大一些。

参考文献

[1] 葛培根. 光合作用. 合肥: 安徽教育出版社, 1991.

- [2] B O'Regan, M Grätzel, *Nature*, 1991, 353: 737~740.
- [3] J N Yao, K Hashimoto, A Fujishima. *Nature*, 1992, 355: 624~626.
- [4] M Green, W C Smith, J A Weiner. *Thin Solid Films*, 1976, 38: 89~100.
- [5] U Bach, D Corr, D Lupo et al. *Mater.*, 2002, 14: 845~848.
- [6] S K Deb. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1992, 25: 327~338.
- [7] C Bechinger, S Ferrere, A Zaban et al. *Nature*, 1996, 383: 608~610.
- [8] B A Gregg. *Endeavour*, 1997, 21: 52~55.
- [9] M K Nazeeruddin, A Key, I Rodicio et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 6382~6390.
- [10] A Hauch, A Georg, U O Krasovec et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149: H159~H163.
- [11] M Macchione, G De Filpo, A Mashin et al. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 327~329.
- [12] K Brandt. *Solid State Ionics*, 1994, 69: 173~183.
- [13] A Hauch, A Georg, U O Krasovec et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149: A1208~A1211.
- [14] M L Bayard. *USP* 4119768, 1978.
- [15] D Simonsson. *Chem. Soc. Rev.*, 1997, 26: 181~189.
- [16] C M Lampert. *Materialstoday*, 2004, 3:28~35.
- [17] M Grätzel. *Nature*, 2001, 414: 338~344.
- [18] P Wang, S M Zakeeruddin, I Exnar et al. *Chem. Commun.*, 2002, 2972~2973.
- [19] J S Miller. *Adv. Mater.*, 1993, 5: 587~590.
- [20] C Arbizzani, M Mastragostino, L Meneghello. *Electrochim. Acta*, 1996, 41: 21~26.