

1003-7713/2005/02-247-4

染料敏化 TiO_2/WO_3 薄膜电池的光电变色*

李不鱼^a, 张莉^{b**}, 过家好^c, 蔡生民^c

(a. 中北大学化学工程系, 太原 030051; b. 宿州学院化生系, 宿州 234000;
c. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 用光电化学方法研究了染料 $\text{Ru}(\text{II})(4,4'\text{-di-COOEt-2,2'\text{-bpy}})_2(2,2'\text{-bpy-4,4'\text{-di-CONH-L-tyrosine ethyl ester})(\text{PF}_6)_2$ (简称为 Ru4) 敏化 TiO_2 纳米结构电极的光电转换过程, 同时, 在导电玻璃上电沉积得到 WO_3 薄膜. 结果表明, 染料敏化的 TiO_2 多孔膜具有光电转换性能, WO_3 薄膜具有良好的电致变色效应, 将前者与电沉积得到的 WO_3 薄膜组成电池, 在白光照射下可产生显著的颜色变化, 有望用于自供电源的电色灵巧窗 (Self-powered smart window).

关键词: 光电变色; WO_3 薄膜; 电沉积; 自供电源灵巧窗

中图分类号: O649.4 文献标识码: A

Photoelectrochromism of Dye-sensitized Nanoporous TiO_2 Film Combined with Electrodeposited WO_3 Film*

Li Buyu^a, Zhang Li^{b**}, Guo Jiahao^c, Cai Shengmin^c

(a. Department of Chemistry Engineering, North University of China, Taiyuan 030051;
b. Department of Chemistry-Biology, Suzhou College, Suzhou 234000;
c. College of Chemistry and Molecular Engineering Peking University, Beijing 100871)

Abstract The light-to-electricity conversion process of the TiO_2 nanostructured electrode sensitized by a dye was investigated using the photoelectrochemical method in this paper. At the same time, the WO_3 thin film was electrodeposited on conducting glass. The results showed that the dye-sensitized nanoporous TiO_2 film has the properties of energy conversion, along with good electrochromic properties of electrodeposited MoO_3 thin film. A self-powered smart window was achieved by combining a dye-sensitized nanoporous TiO_2 film as the photovoltaic layer and an electrodeposited WO_3 film as the electrochromic layer. This window changed from being almost transparent to blue spontaneously under illumination, and thus could modulate light transmittance.

Keywords Photoelectrochromism, WO_3 thin film, Electrodeposition, Self-powered smart window

1 引言

过渡金属氧化物薄膜可以通过适当的光辐照 (光致变色) 或利用电场 (电致变色) 而呈现颜

色^[1-3]. 这种机制可广泛应用于信息存储、灵巧窗、大面积信息显示屏及汽车反光镜等方面. 其中灵巧窗能随太阳辐射强度的变化, 通过外电调节改变光的透过率, 在建筑和汽车上应用能显著地降低空调

* Project supported by the Natural Science Foundation of Educational Bureau of Anhui Province(2001kj245zc).

** Corresponding author, Email: zhlisuzh@sina.com Received 3 March 2004; in final form 2 June 2004.

的使用费用. 基于电色材料的灵巧窗要外加电源驱动, 本工作将具有光电特性的染料敏化的 TiO_2 纳米结构多孔膜和具有电色特性的 WO_3 薄膜组合, 得到具有光电改变颜色特性的无需外加电源的变色器件.

2 实验

2.1 WO_3 薄膜制备

制备方法见文献[4]. 以 Pt 片作为阳极, 导电玻璃(1.2 cm × 1.8 cm) (深圳伟光导电膜玻璃有限公司, 厚 0.9 mm, 方块电阻 $20 \Omega/\text{cm}^2$) 为阴极. 室温下, 电沉积是在 0.5 mol/L 的 Na_2WO_4 溶液 (pH = 7) 中进行, 恒定电流 $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 电流密度用恒电位仪 (Princeton Applied Research model 173) 控制. 制得的 WO_3 薄膜首先在红外灯下烤干, 然后在 400°C 下热处理 3 h, 经热处理后的薄膜为均匀、黏附性好且透明的 WO_3 薄膜. X 射线衍射结果表明 WO_3 薄膜为无定型结晶膜.

2.2 染料敏化 TiO_2 多孔膜的制备

染料敏化纳米 TiO_2 多孔膜制备见文献[5], 通过水热合成法合成 TiO_2 纳米粒子. 浓缩后在导电玻璃上涂膜. 450°C 烧结 30 min, 冷却至 80°C 浸泡在 0.1 mol/L Ru(II) (4, 4'-di-COOEt-2, 2'-bpy) $_2$ (2, 2'-bpy-4, 4'-di-CONH-L-tyrosine ethyl ester) (PF6) $_2$ (简称为 Ru4) 染料的乙醇溶液中 12 h, 即可得染料敏化的多孔膜 (简称为 ITO/ TiO_2 /Ru 多孔膜).

2.3 WO_3 薄膜及染料敏化 TiO_2/WO_3 电池的性能研究

WO_3 薄膜电致变色实验在室温下进行, 以 0.1 mol/L 的 LiOH 溶液为电解液, 恒电流条件下进行, 以导电玻璃为工作电极, 铂片为对电极, 将 WO_3 薄膜和染料敏化纳米 TiO_2 多孔膜夹在一起, 滴加 (0.3 mol/L LiI + 0.03 mol/L I_2) 碳酸丙烯酯 (PC) 溶液, 以 150 W Xe 灯为光源, 在光路上放置 400 nm 高通滤光片, 利用所获白光进行光电致变色实验.

Uv-Vis 吸收光谱仪 (Cary1E) 测定吸收光谱, 参比物为导电玻璃. 扫描电镜 (Hitachi S530) 观察了烧结后的 ITO/ TiO_2 多孔膜的截面形貌, Rigaku Dmax-2000 型 (Cu $K\alpha$ 辐射) X 射线衍射结果表明, WO_3 薄膜为无定型结晶膜.

在 CHI 电化学工作站 650A (上海辰华仪器有限公司) 进行电化学测量. 以 ITO/ TiO_2 /Ru 为工作电极, Pt 片作为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极,

电解液为 0.1 mol/L LiOH 溶液.

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 纳米多孔膜的形貌

图 1 为 1 层透明胶制备的 TiO_2 纳米多孔膜的截面扫描电镜照片, 用 1 层透明胶制成的 TiO_2 膜的膜厚约为 $1.1 \mu\text{m}$, 2 层的膜厚约为 $6 \mu\text{m}$. TiO_2 纳米结构多孔膜和染料敏化的多孔膜都几乎为无色透明的, 这样整个器件在弱光条件下 (消色态) 有好的光透过性, 适合于构造灵巧窗. 从图 2 也可以看到这一点, TiO_2 多孔膜只在紫外区有吸收, 敏化后的多孔膜在可见光区的吸收很小.

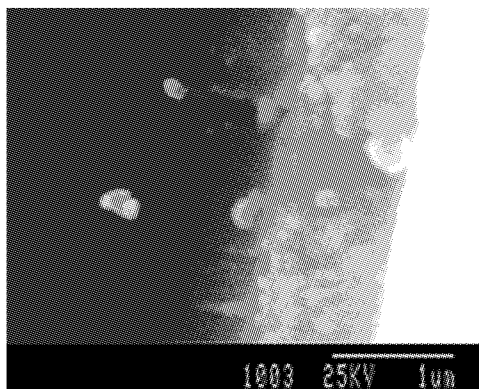


图 1 TiO_2 纳米多孔膜的截面 SEM 照片

Fig. 1 SEM microphotograph of cross-section morphology of TiO_2 nanoporous film

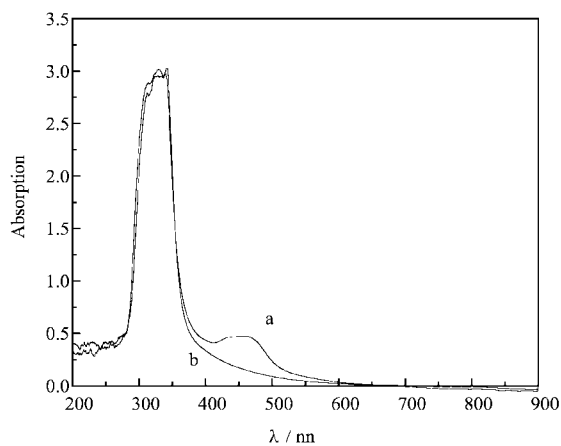


图 2 ITO/ TiO_2 (a) 和 ITO/ TiO_2 /Ru (b) 多孔膜的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of dye-sensitized (a) and unsensitized TiO_2 nanoporous films deposited on conducting glass (b)

3.2 WO_3 薄膜的电致变色特性

用电沉积法制成的 WO_3 薄膜是几乎无色的极

浅的蓝色透明薄膜. 由图 3a 曲线可看出, 以不同的电解质分别观测 WO₃ 薄膜的变色效应, 如 NaOH、KOH、LiOH 碱性溶液, 水溶液, 以及 HCl、H₂SO₄ 酸性溶液, 结果发现, HCl、H₂SO₄ 易腐蚀 WO₃ 薄膜, 效果不好. NaOH、KOH 变色效果不如 LiOH 溶液明显. 0.1 mol/L LiClO₄ 的 PC 溶液效果较好, 但干燥的 LiClO₄ 制备程序复杂, 成本过高, 本工作以 LiOH 溶液为电解液进行观测.

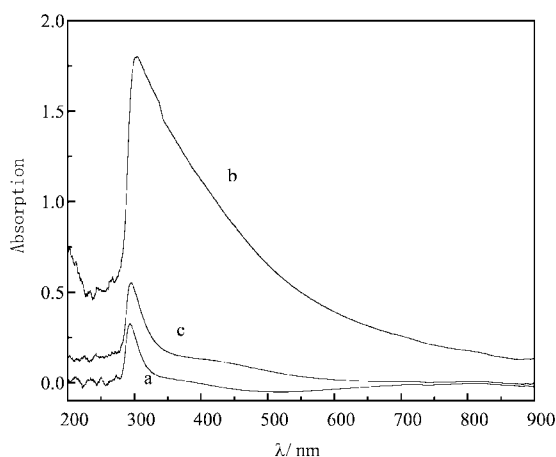
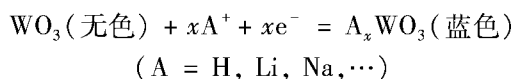


图3 电沉积 4 min WO₃ 薄膜在 0.1 mol/L LiOH 中的吸收光谱变化

Fig.3 Absorption spectral evolution of an MoO₃ thin film electrodeposited for 5 min in 0.1 mol/L LiOH
a. 0 A, b. -0.01 A, 30 min, c. 0.01 A, 30 min.

图 3 曲线 a 为电沉积 4 min WO₃ 薄膜的吸收光谱. 把它放入 0.1 mol/L LiOH 溶液中, 通 -0.01 A 的负电流 3 min, 薄膜由极浅蓝色变成蓝褐色, 其吸收光谱为曲线 b; WO₃ 薄膜在通 0.01 A 的正电流 30 min 后, 薄膜又变为无色, 其吸收光谱为曲线 c. 显色-消色可反复进行.

WO₃ 的电致变色过程可由一个单价阳离子 (A⁺) 和一个电子 (e⁻) 的双重注入所形成蓝色的钨铜化合物来解释^[6], 即:



施加正电压反应将向逆反应进行, 发生消色变化.

图 4 为电沉积 5 min WO₃ 薄膜在 0.1 mol/L LiOH 中的循环伏安曲线. Pt 片为对电极, 饱和甘汞为参比电极, WO₃ 薄膜为工作电极. 由图 4 可见, 在 -0.2 ~ 0.2 V, WO₃ 薄膜有一对氧化还原峰.

3.3 染料敏化 TiO₂/WO₃ 电池的光电致变色性能

将消色后的 WO₃ 透明薄膜与 ITO/TiO₂/Ru 多

孔膜组成电池, 膜间滴加 (0.3 mol/L LiI + 0.03 mol/L I₂) 的 PC 溶液, 在白光照下, 染料分子吸收后产生电子跃迁, 激发态的染料向 TiO₂ 纳米粒子导带注入电子, 电子由导电基底收集经外电路输送到对电极^[7-9], e⁻ 和阳离子 (这里为 Li⁺) 同时注入 WO₃ 薄膜, 生成钨铜化合物 (Li_xWO₃) 发生颜色变化.

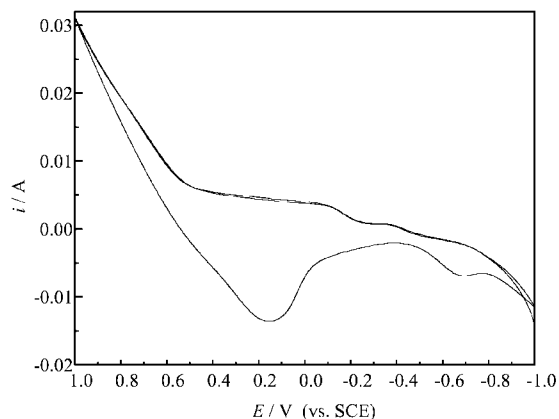


图4 电沉积 5 min WO₃ 薄膜在 0.1 mol/L LiOH 溶液中的循环伏安曲线 (扫速 0.1 V/s)

Fig.4 The cyclic voltammogram of WO₃ thin film electrodeposited for 5 min in 0.1 mol/L LiOH solutions (scan rate: 0.1 V/s)

图 5 为消色的 WO₃ 薄膜与敏化的 TiO₂ 多孔膜组成的电池在 38 mW/cm² 白光照射下不同时间的吸收光谱, 整个电池在白光照 0.5 min 内立即由无色变为浅蓝, 5 min 后, 颜色逐渐变深, 吸收光谱显著增加.

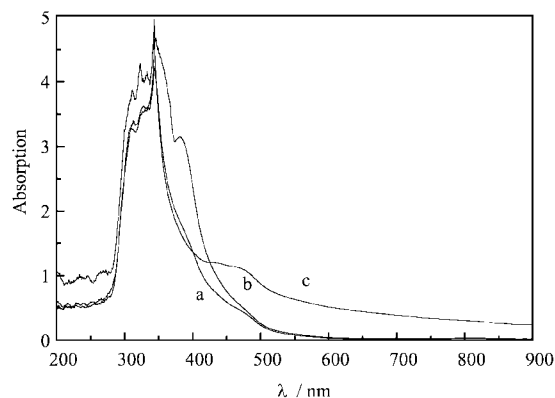


图5 染料敏化 TiO₂/WO₃ 电池在白光照下不同时间吸收光谱的变化

Fig.5 Absorption spectra of the cell before and after illumination at different time
a. 0 min, b. 0.5 min, c. 5 min

4 结 论

将染料 Ru4 敏化的 TiO₂ 多孔膜与电沉积得到的 WO₃ 薄膜组成电池,前者具有光电转换性能,而后者具有电致变色性能,光照射染料敏化的 TiO₂ 电极产生电能,驱动 WO₃ 薄膜的电色过程,使整个器件具有光电变色性能,实验表明其光透过率可随光强增加而减小,在可见光区具有很好的调光作用,有望作为自供电源的电色灵巧窗在节能型建筑中应用.

参 考 文 献

- [1] Gregg, Brian A. *Endeavour*, 1997, **21**: 52
- [2] Bechinger C, Ferrere S, Zaban A, *et al. Nature*, 1996, **383**: 608
- [3] Pennisi A, Simone F, Barletta G, *et al. Electrochimica Acta*, 1999, **44**: 3237
- [4] Xu M H (徐敏华), Su L Y (苏连永), Xiao Z D (肖忠党), *et al. Electronic Componentes & Materials*(电子元件与材料), 1998, **17**: 17
- [5] Gao E Q (高恩勤), Zhang L (张莉), Yang M Z (杨迈之), *et al. Acta Phys. Chim. Sin*(物理化学学报), 2001, **17**: 177
- [6] FanghAan B W, Grandall R S, Heyman P M. *RCA Rev.*, 1975, **36**: 177
- [7] Zhang L (张莉), Wang Y Q (王艳琴), Yang M Z (杨迈之), *et al. Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2000, **21**: 1075
- [8] Zhang L (张莉), Ren Y J (任焱杰), Cai S M (蔡生民). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2001, **17**: 817
- [9] Yang G (杨光), Zhao Q (赵倩), Zhang L (张莉), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 214

2004 年《化学物理学报》优秀学术论文评选揭晓

编者按: 2004 年度《化学物理学报》优秀学术论文已经编委通讯评选产生,共 5 篇. 现予以公布,并由本刊颁发优秀学术论文证书,以资表彰. 其中将排序第一的论文向中国科协推荐为今年度候选优秀论文.

2004 年《化学物理学报》优秀学术论文名单(按得票顺序)

序号	题 目	页码	作者姓名
1	用交叉分子束研究氟原子与反式 1,3-丁二烯分子的反应	15 ~ 20	顾全力, 王秀岩, 沈关林, 杨崇鑫, 冉 琴, 杨学明
2	以交叉分子束及时间切片离子速度成像法研究产物成对相关讯息	346 ~ 356	林志民, 周金刚, 徐维成, 刘国平
3	利用真空紫外脉冲场电离-光电子方法研究三氯乙烯阳离子振动光谱	292 ~ 304	胡显冠, 刘佳聪, 伍灼耀
4	用微扰增强双共振对 Na ₂ 2 ³ Π _g 和 3 ³ Π _g 能级进行新观测	269 ~ 278	崔成哲, 陈 峥, 刘耀明, 李 丽
5	ClONO ₂ 异构化反应和分解反应的理论研究	679 ~ 683	韦文美, 谈 炜, 何天敬, 陈东明, 刘凡镇