



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 213211971 U

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 202022556793.9

G02F 1/155 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.09

G02F 1/1523 (2019.01)

(73) 专利权人 贵州理工学院

地址 550000 贵州省贵阳市云岩区贵工路1号

(72) 发明人 童仲秋 伍剑明 李新刚

(74) 专利代理机构 深圳市千纳专利代理有限公司 44218

代理人 童海霓

(51) Int. Cl.

H01G 9/20 (2006.01)

H01G 9/28 (2006.01)

H01G 9/08 (2006.01)

H01G 9/04 (2006.01)

G02F 1/153 (2006.01)

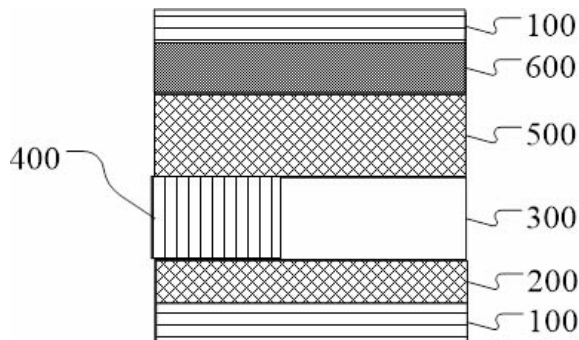
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 实用新型名称

具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件

(57) 摘要

本实用新型公开了一种具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,包括两相对设置的导电玻璃基底,其中一导电玻璃基底的表面设置有无机电致变色材料薄膜层,所述无机电致变色材料薄膜层的部分表面设置有染料敏化太阳能电池材料层,所述无机电致变色材料薄膜层的另一部分表面设置有障碍层;另一导电玻璃基底的表面设置有电极层,所述电极层与染料敏化太阳能电池材料层之间设置有电解质层。本实用新型的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件具有结构简单、副作用小和循环稳定性好的特点。



1. 一种具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,包括两相对设置的导电玻璃基底,其特征在于:其中一导电玻璃基底的表面设置有无机电致变色材料薄膜层,所述无机电致变色材料薄膜层的部分表面设置有染料敏化太阳能电池材料层,所述无机电致变色材料薄膜层的另一部分表面设置有障碍层;另一导电玻璃基底的表面设置有电极层,所述电极层与染料敏化太阳能电池材料层之间设置有电解质层。

2. 根据权利要求1所述的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,其特征在于:所述染料敏化太阳能电池材料层、障碍层的面积之和与无机电致变色材料薄膜层的面积相等。

3. 根据权利要求2所述的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,其特征在于:所述无机电致变色材料薄膜层为三氧化钨材料层或氧化钼材料层。

4. 根据权利要求3所述的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,其特征在于:所述障碍层为硫化锌材料层。

5. 根据权利要求4所述的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,其特征在于:所述染料敏化太阳能电池材料层与所述无机电致变色材料薄膜层之间设有二氧化钛涂覆层。

6. 根据权利要求5所述的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,其特征在于:所述电极层为Pt电极层,所述导电玻璃基底为FTO玻璃或ITO玻璃。

7. 根据权利要求6所述的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,其特征在于:所述无机电致变色材料薄膜层的厚度为200-400nm,所述障碍层厚度为20-40nm,所述二氧化钛涂覆层的厚度为30-50 μ m,所述电极层厚度为20-40nm。

具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件

技术领域

[0001] 本实用新型涉及电化学器件技术领域,具体是指一种具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件。

背景技术

[0002] 电致变色器件是一种电化学器件。电致变色器件通常为“三明治”结构,即“透明导电基底/电致变色层/离子传递层/离子储存层/透明导电玻璃”结构。该器件在外加电信号(电压或者电流)刺激下,器件中的电致变色层发生氧化还原反应而改变自身的色心、带隙等物理特性,表现出颜色和光学参数(透过率、吸收率、反射率等)的可逆变化,从而实现器件光学参数的变化。由此可见,电致变色器件在工作中需要外部电源提供能量而维持电致变色器件不同的变色状态。

[0003] 为了拓展电致变色器件的应用潜力,将其他功能整合进入电致变色器件而形成双功能或多功能电致变色器件是一种有效的手段。例如,鉴于二次电池的组成构造也为三明治结构,故可以有效的将二次电池储能功能同电致变色功能整合到一个电化学器件中。如中国实用新型专利CN207123693U将使用具有电致变色功能的铁氰化铟薄膜和三氧化钨薄膜分别作为电化学器件工作电极和对电极,凝胶电解质为离子传输层,组装获得了具有储能功能的电致变色电池器件。

[0004] 在另一方面,染料敏化太阳能电池结构通常为“透明导电基底/吸附有染料敏化剂的半导体光阳极薄膜/电解液/对电极”构成,其结构与电致变色器件的“三明治”结构高度相似,故制备一个电化学器件同时具有染料敏化太阳能电池功能和电致变色功能是一个具有良好应用前景的方向。该类双功能电化学器件中的染料敏化致能量转换功能使得所制备的器件具有自供能的特性,甚至可以往外输出电能,相关研究并取得了可喜的研究进展。

[0005] 中国发明专利申请CN102183863A公开了光电致变色器件及其制备方法。该专利中器件结构为“透明导电基底/电致变色层/吸附有染料敏化剂的半导体光阳极薄膜/电解液/铂金对电极”构成,其中电解液为含有卤素氧化还原对(I_3^-/I^- 或 Br_3^-/Br^-)和锂离子所构成,该器件同时具有染料敏化太阳能电池功能和电致变色功能。

[0006] 中国发明专利申请CN102936494A公开了一种同时具有光电转换和电致变色功能的新型三苯胺衍生物材料[4-((4-(N,N-二甲基胺)苯基)(苯基)氨基)苄基)膦酸)。该新型材料吸附于半导体光阳极薄膜表面后,可以同时用作吸光染料功能和变色材料功能,从而实现器件自供能特点且取消额外添加的电致变色层,即器件结构为“透明导电基底/吸附有新型三苯胺衍生物的半导体光阳极薄膜/电解液/铂金对电极”,电解液为含有 I^3^-/I^- 氧化还原对和锂离子所构成。

[0007] 中国发明专利申请CN102936494A公开了一种自供能电致变色薄膜及其制备方法和应用的专利。相较于前述专利(CN102183863A,CN102936494A)中只使用一种电致变色材料,通过将两种电致变色材料,W03薄膜和聚3,4-(2,2-二甲基丙烯二氧基)噻吩薄膜,同时涂覆在同一个基底上,从而使得所获得的器件具有更高的光学参数调节值和更快的响应时

间。

[0008] 该类器件着色原理为:当外接电路断开且光照条件下,半导体光阳极吸收光子后产生偏压而使得锂离子和电子嵌入底部电致变色层,从而实现电致变色,当变色完成后,持续的光照使得整个器件表现出染料敏化太阳能电池特征而可以往外输出能量;器件退色原理为:当外接电路链接且避光条件下,半导体光阳极停止工作,电致变色层中嵌入的锂离子脱离回电解液中而电子由外接电路流动至对电极上,从而使得电致变色层褪色。

[0009] 该类器件也存在一定的缺点,主要为长时间循环稳定性不太理想。产生该问题的一个很重要的原因为电致变色材料直接同电解液接触,从而产生以下两种重要不利影响:如电解液对于电致变色材料的溶胀作用;如电解液中的高活性的卤素氧化还原对(如 I^{3-}/I^{-} 或 Br^{3-}/Br^{-})易与电极变色材料发生反应而使得电致变色效率逐渐降低并至完全失活。

实用新型内容

[0010] 本实用新型的目的是提供一种具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,具有结构简单、副作用小和循环稳定性好的特点。

[0011] 本实用新型可以通过以下技术方案来实现:

[0012] 本实用新型公开了一种具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,包括两相对设置的导电玻璃基底,其中一导电玻璃基底的表面设置有无机电致变色材料薄膜层,无机电致变色材料薄膜层的部分表面设置有染料敏化太阳能电池材料层,无机电致变色材料薄膜层的另一部分表面设置有障碍层;另一导电玻璃基底的表面设置有电极层,电极层与染料敏化太阳能电池材料层之间设置有电解质层。

[0013] 进一步地,染料敏化太阳能电池材料层、障碍层的面积之和与无机电致变色材料薄膜层的面积相等。

[0014] 进一步地,无机电致变色材料薄膜层为三氧化钨材料层或氧化钼材料层。

[0015] 进一步地,障碍层为硫化锌材料层。

[0016] 进一步地,染料敏化太阳能电池材料层与无机电致变色材料薄膜层之间设有二氧化钛涂覆层。

[0017] 进一步地,电极层为Pt电极层,导电玻璃基底为FTO玻璃或ITO玻璃。

[0018] 无机电致变色材料薄膜层的厚度为200-400nm,障碍层厚度为20-40nm,二氧化钛涂覆层的厚度为30-50 μ m,电极层厚度为20-40nm。

[0019] 本实用新型一种具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件,具有如下的有益效果:

[0020] 在电致变色层表面引入可穿过锂离子的障碍层(barrier layer),可有效的阻止电解液同电致变色材料之间的接触,抑制电解液与电致变色材料之间的副反应,从而促进整个器件的循环稳定性。

[0021] 本实用新型提出一种新型的具有染料敏化太阳能电池功能和电致变色功能的电致变色器件。在该器件中可以从根本上的避免电解液同电极材料之间的相互作用,从而极大的提升所制备器件的循环稳定性,进而提升该类器件在社会生活的使用潜力。

附图说明

[0022] 图1是本实用新型的一种新型器件结构示意图；

[0023] 图2是实施例1中所组装器件着色和褪色状态的透过率变化以及所需要的时间测试曲线；

[0024] 图3是实施例1所组装器件放置不同时间后，呈现染料敏化太阳能电池状态下的电流-电压曲线；

[0025] 附图标记包括：100、导电玻璃基底；200、无机电致变色材料薄膜层；300、染料敏化太阳能电池材料层；400、阻碍层；500、电解质层；600、电极层。

具体实施方式

[0026] 为了使本技术领域的人员更好地理解本实用新型的技术方案，下面结合实施例及附图对本实用新型产品作进一步详细的说明。

[0027] 如1所示，本实用新型公开了一种具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件，包括两相对设置的导电玻璃基底100，其中一导电玻璃基底的表面设置有无机电致变色材料薄膜层200，无机电致变色材料薄膜层200的部分表面设置有染料敏化太阳能电池材料层300，无机电致变色材料薄膜层的另一部分表面设置有阻碍层400；另一导电玻璃基底100的表面设置有电极层600，电极层600与染料敏化太阳能电池材料层300之间设置有电解质层500。

[0028] 如图1所示，染料敏化太阳能电池材料层300、阻碍层400的面积之和与无机电致变色材料薄膜层200的面积相等。

[0029] 进一步地，无机电致变色材料薄膜层为三氧化钨材料层或氧化钼材料层。

[0030] 进一步地，阻碍层为硫化锌材料层。

[0031] 进一步地，染料敏化太阳能电池材料层与无机电致变色材料薄膜层之间设有二氧化钛涂覆层。

[0032] 进一步地，电极层为Pt电极层，导电玻璃基底为FTO玻璃或ITO玻璃。

[0033] 无机电致变色材料薄膜层的厚度为200-400nm，阻碍层厚度为20-40nm，二氧化钛涂覆层的厚度为30-50 μ m，电极层厚度为20-40nm。

[0034] 同时，在本实用新型中，基于进一步提升了器件的稳定性的需要，可使用 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原对替换常用器件中的高化学活性的卤素氧化还原对（如 I_3^-/I^- 或 $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ ），极大的抑制副反应的发生，从而提升了器件的稳定性。

[0035] 本实用新型基于双电致变色回路并联形成的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件，其制备方法包括以下步骤：

[0036] (1) 磁控溅射法在透明导电玻璃表面磁控溅射制备无机电致变色材料薄膜层；

[0037] (2) 在步骤(1)中所制备的无机电致变色材料薄膜层表面使用掩膜技术而将一块小面积的无机电致变色材料薄膜层做覆盖，在未做掩膜处理的无机电致变色材料薄膜层表面使用磁控溅射ZnS层用作隔绝电解液和电致变色层的阻碍层；

[0038] (3) 去除步骤(2)中的掩膜，并在该位置涂覆上光吸收阳极材料（吸附有染料的 TiO_2 纳米颗粒），制备获得具有电致变色功能的半导体光阳极薄膜；

[0039] (4) 在另一透明导电玻璃表面使用磁控溅射方法制备金属铂层用作对电极；

[0040] (5)配置含有 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原对和无机锂盐的电解液,无机锂盐为高氯酸锂;

[0041] (6)使用制备获得光阳极薄膜、对电极和电解液按照图1所示结构组装获得双功能器件。

[0042] 实施例1

[0043] 本实用新型基于双电致变色回路并联形成的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件是通过以下方法制备的:

[0044] (1)使用洁净的FTO玻璃为基底,使用射频磁控溅射法在基底表面沉积。沉积氧化钨(WO_3)薄膜所使用的靶材为高纯金属钨靶,将靶台同基底距离调整为15cm。首先将溅射腔体中的真空抽至低于 1×10^{-4} Pa后,通入氩气18sccm,调整溅射功率为100W,溅射2分钟后,通入氧气(流量为3sccm),待腔体中压强稳定后,开始在基底表面进行氧化钨沉积。沉积氧化钨薄膜厚度为300纳米。

[0045] (2)在沉积获得的氧化钨薄膜表面进行掩膜处理。具体操作为:使用掩膜将氧化钨薄膜面积的1/4进行掩盖,然后将掩盖后的氧化钨薄膜为基底,在其表面磁控溅射硫化锌(ZnS)薄膜作为障碍层(barrier layer)。磁控溅射硫化锌所使用的靶材为高纯硫化锌靶,将靶台同基底距离调整为18cm。首先将溅射腔体中的真空抽至低于 1×10^{-4} Pa后,通入氩气12sccm,调整溅射功率为400W,待腔体中压强稳定后,开始在基底表面进行硫化锌沉积。沉积硫化锌薄膜厚度为30纳米。

[0046] (3)光阳极薄膜的制备为:首先将二氧化钛纳米颗粒(P25)分散在乙醇溶液中形成溶胶,同时在去除步骤(2)中薄膜表面的掩膜后,接着使用刮涂法将二氧化钛溶胶涂覆于去除掩膜后氧化钨膜表面,干燥后获得厚度为40微米的二氧化钛薄膜,然后将该薄膜浸渍如含有常用光敏染料MK2(浓度0.0002摩尔/升)的甲苯-乙腈混合溶液中,浸渍6小时后取出并干燥;

[0047] (4)磁控溅射铂金电极的制备:使用另一洁净的FTO玻璃为基底,使用射频磁控溅射法在基底表面沉积。所使用的靶材为高纯金属钨靶,将靶台同基底距离调整为15cm。首先将溅射腔体中的真空抽至低于 1×10^{-4} Pa后,通入氩气18sccm,调整溅射功率为400W,溅射1分钟后,开始在基底表面进行沉积。沉积金属铂薄膜厚度为30纳米。

[0048] (5)电解液的制备:将无水乙腈和3-甲氧基丙腈按照体积比1:1混合后,将三(2,2'-联吡啶)钴二(六氟磷酸)盐(浓度为0.22摩尔/升)、高氯酸锂(浓度为0.5摩尔/升)和4-叔丁基吡啶(浓度为0.5摩尔/升)溶解到上述混合溶液中,获得电解液。

[0049] (6)将上述制备获得的电极和电解液,按照图1所示结构组装,获得本实用新型所述的一种基于钴基氧化还原对的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的新型双功能电化学器件。

[0050] 同时,为了验证本发明的技术效果,对实施例1得到的器件进行着色和褪色状态的透过率变化以及所需要的时间测试、放置不同时间后,呈现染料敏化太阳能电池状态下的电流-电压测试,结果如图2和图3所示。

[0051] 实施例2

[0052] 本实用新型基于双电致变色回路并联形成的具有染料敏化太阳能电池与电致变色功能的电化学器件是通过以下方法制备的:

[0053] (1)使用洁净的ITO玻璃为基底,使用射频磁控溅射法在基底表面沉积。沉积氧化

钼 (MoO_3) 薄膜所使用的靶材为高纯金属钼靶,将靶台同基底距离调整为15cm。首先将溅射腔体中的真空抽至低于 1×10^{-4} Pa后,通入氩气18sccm,调整溅射功率为100W,溅射2分钟后,通入氧气(流量为3sccm),待腔体中压强稳定后,开始在基底表面进行氧化钼沉积。沉积氧化钼薄膜厚度为400纳米;

[0054] (2) 与实施例1中步骤(2)相同;

[0055] (3) 与实施例1中步骤(3)相同;

[0056] (4) 与实施例1中步骤(4)相同;

[0057] (5) 与实施例1中步骤(5)相同;

[0058] (6) 与实施例1中步骤(6)相同。。

[0059] 上述实施例仅为本实用新型的具体实施例,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本实用新型专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本实用新型构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些显而易见的替换形式均属于本实用新型的保护范围。

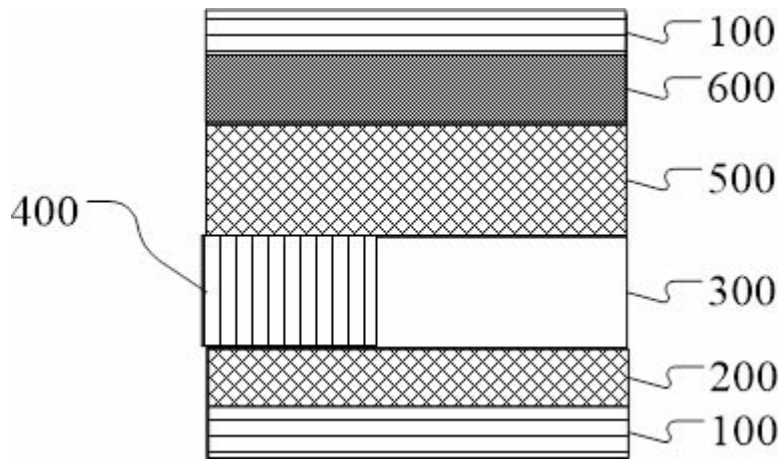


图 1

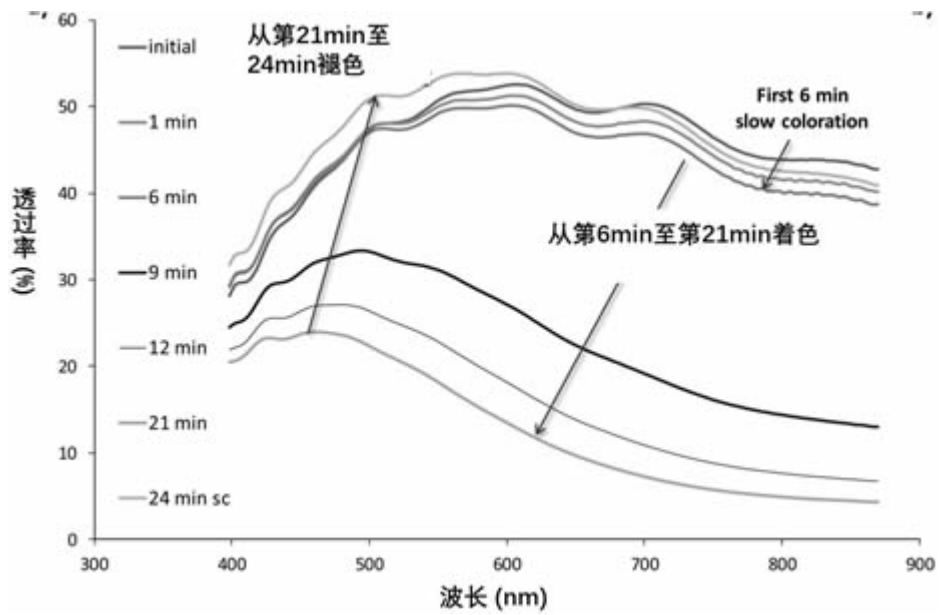


图 2

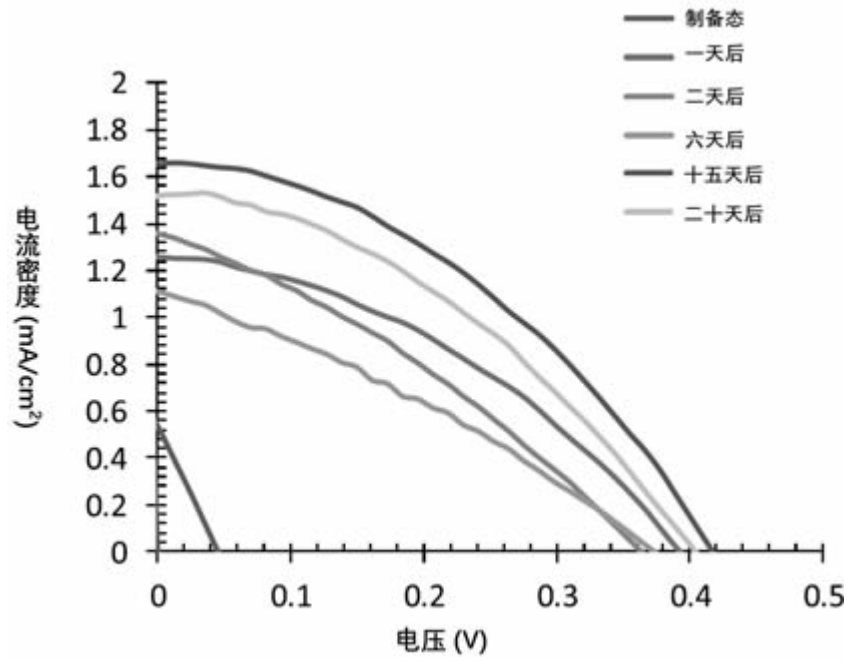


图 3