

电致变色器件用聚合物凝胶电解质研究进展

李晓白^{1,2}, 于爽², 李垚^{2*}

1. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001

2. 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001

摘要 电解质是电致变色器件的重要组成部分,为变色反应提供所必需的补偿离子,其性能直接影响器件的响应速率、光学对比度和使用寿命。聚合物凝胶电解质易加工封装且具有较高的离子电导率,因而被广泛用于电致变色器件中。综述了电致变色器件用聚合物凝胶电解质的研究进展,着重介绍了新型离子凝胶和聚离子凝胶电解质在电致变色器件中的应用、存在的问题及发展建议。

关键词 电致变色;凝胶电解质;离子液体;聚离子液体

电致变色器件(ECD,图1(a)^[1]、图1(b)^[2])能够在较低的外加电场下实现可逆的颜色变化,因此在智能窗、显示器、汽车防眩后视镜以及航天器智能热控制系统中具有广阔的应用前景。在ECD中,电解质介于电致变色层和离子存储层之间(图1(c)^[3-4]),作为离子传输通道为电致变色材料的氧化还原反应提供所必需的补偿离子,其性能直接影响ECD的响应速率、光学对比度和使用寿命^[5-6]。作为ECD的离子传导层,电解质需要具有较高的离子电导率和光透过率,良好的成膜性、机械强度和黏着性,以及足够的热、化学和电化学稳定性^[7]。

常见的电解质根据形态不同可分为固态、液态和凝胶态电解质。固态电解质由于室温电导率低($< 10^{-4}$ S/cm),限制了其在ECD中的应用^[8];液态电解质虽然具有高的离子电导率(10^{-2} ~ 10^{-1} S/cm),能够为ECD提供快速的变色响应,但因其难封装、易泄露和化学稳定性差,无法满足ECD的实际应用需求^[9];聚合物凝胶电解质结合了固态电解质易加工封装与液态电解质高离子电导率的优势,此外还表现出质量轻和黏弹性好等优点,为ECD向轻、薄、柔韧、可穿戴和面积化发展提供了有力保障,成为一类最具应用潜力的电解质材料^[10-11]。综述电

收稿日期:2020-07-09;修回日期:2020-11-19

基金项目:国防科工局项目;中国博士后科学基金项目(2018M641824)

作者简介:李晓白,博士,研究方向为聚合物电解质材料,电子信箱:lixiaobai2008@hit.edu.cn;李垚(通信作者),教授,研究方向为功能复合材料,电子信箱:liyao@hit.edu.cn

引用格式:李晓白,于爽,李垚.电致变色器件用聚合物凝胶电解质研究进展[J].科技导报,2021,39(22):57-64;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2021.22.007

致变色器件用聚合物凝胶电解质的研究进展和目前存在的问题,并着重介绍新型离子凝胶和聚离子

凝胶电解质在ECD中的应用。

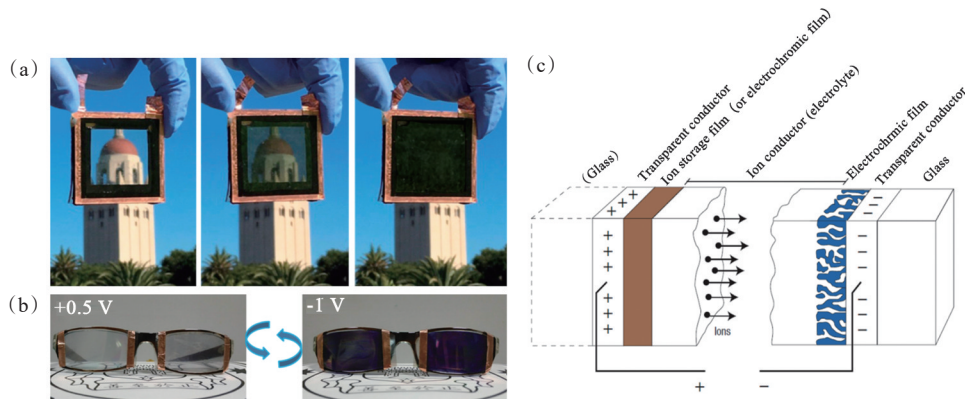


图1 ECD的变色照片(a)、(b)及其组成结构示意图(c)

1 有机和酸性凝胶电解质研究进展

在ECD中,电解质作为不可或缺的离子传导介质,与电致变色材料和电极材料一起构成ECD最重要的组成部分。相比于液态、无机固态及陶瓷电解质材料,聚合物电解质因其易加工、轻薄、柔韧、易于器件集成和大规模生产等优势得到广泛关注。聚合物固体电解质由聚合物基体和导电盐组成,离子传导机理与聚合物非晶相的链段运动密切相关,其室温电导率通常很低($10^{-6} \sim 10^{-8}$ S/cm),难以满足器件在实际应用中快速变色响应的需求。1975年,Feuillade等^[12]将碳酸丙烯酯(PC)和碳酸乙烯酯(EC)等增塑剂引入聚合物固体电解质体系中,首次制备了聚合物凝胶电解质,有效提升了聚合物电解质的电导率。经过40多年的发展,聚合物凝胶电解质已逐渐成为一类最具发展潜力的电解质材料。在凝胶中,聚合物基体起到骨架支撑的作用,目前主要研究的有聚环氧乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏氟乙烯(PVDF)及其衍生物。 Li^+ 具有离子扩散速率高、不易氧化和记忆效应好等优点,因此,多采用锂盐作为ECD凝胶电解质的离子导体。如 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI)等。常用的增塑剂一般为有机碳酸酯类极性溶剂,包括PC、EC、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和

碳酸甲乙酯(EMC)等。

不同的聚合物基体和锂盐会导致凝胶电解质的性能差异。PEO是最早研究的聚合物基体,其电化学稳定性高,且与锂盐具有很好的络合效果。离子传输主要依靠PEO无定形区分子链段运动引起的导电离子的扩散跃迁。然而,由于PEO的结晶度高,导致相应电解质的电导率低^[3]。增塑剂的引入可以抑制PEO结晶的形成从而大幅度提升电解质的电导率,但由于PEO的熔点低($65\text{ }^\circ\text{C}$),限制了电解质和器件的工作温度范围。相比于PEO,基于无定形PMMA的电解质具有更高的电导率,且PMMA与液体电解质具有很好的相容性及溶剂保留性,此外其透明性高适用于透过型ECD^[13-14]。PAN的成膜性和离子导电性好,但与有机电解液的相容性较差,胶液容易浸出,且强氧化性导电盐阴离子能使其发生降解。PVDF机械性能好,介电常数高,热和化学稳定性高,但由于结晶度较高,使电解质电导率低,其共聚物聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)能够打破PVDF的结构规整性,降低结晶度,从而提升电解质导电性^[7]。对于锂盐, LiClO_4 和 LiBF_4 是使用广泛的锂盐,价格低廉,其中 LiClO_4 的导电性和电化学稳定性好,但其强氧化性导致在使用中存在安全问题; LiBF_4 的低温性能较好,但是对热和水不稳定; LiPF_6 具有较高的电导率和电化学窗口,但是价格相对昂贵,热稳定性较差且

对水十分敏感;LiCF₃SO₃具有高的抗氧化性和热稳定性,但是电导率低;LiTFSI的电导率高、热稳定性好,但是价格昂贵^[15]。此外,凝胶中增塑剂含量的提升可以提高电解质的电导率,但同时也会导致凝胶的机械强度下降,从而使ECD的加工过程复杂化^[16]。同时,有机增塑剂存在易挥发的问题,这使ECD的安全性和使用寿命难以得到保障^[17]。

一些研究报道将聚合物基体与无机酸复合制备酸性凝胶电解质用于ECD中。在酸性凝胶中,质子(H⁺)为导电离子,通常含有少量的水以促进酸的解离从而实现高的电导率。聚乙烯醇(PVA)与酸溶液具有良好的相容性,且机械性能良好,价格低廉,将H₃PO₄、H₂SO₄、HClO₄等掺杂到PVA中可以得到酸性凝胶电解质^[18-19]。由于H⁺相比于Li⁺具有更高的扩散速率,因此相比有机凝胶,酸性凝胶通常表现出更高的离子电导率。然而由于酸溶液具有强烈的腐蚀性,导致ECD的使用寿命较短,并且电极容易发生副反应释放出H₂和O₂引发电致变色层从基底脱落,从而导致器件内部结构的破坏。

2 新型离子和聚离子凝胶电解质

研究进展

离子液体(IL)通常指由阴离子和阳离子组成,熔点在100℃以下的化合物。组成IL的阴阳离子种类十分丰富,常见的阳离子有咪唑类、吡啶类和季铵类阳离子等;常见的阴离子包括BF₄⁻、PF₆⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻和CF₃SO₃⁻等^[20]。由于IL的阴阳离子半径较大,它们之间的相互作用力较小,因此很多IL的熔点接近甚至低于室温。IL的基团可以与聚合物

链上的连接点相互作用,把聚合物聚拢在一起的作用力中心屏蔽起来,同时与聚合物(PMMA, PVDF等)之间具有良好的相容性,使聚合物溶胶易溶胀,促进分子链移动,产生良好的增塑效果^[21]。此外,IL无毒、具有极低的蒸气压、宽电化学窗口、良好的热和化学稳定性^[22]。这些优异的性能使IL有望替代传统的有机和酸性增塑剂,实现更加绿色、安全的增塑作用。近年来,以聚合物为基体,IL作为增塑剂的新型离子凝胶电解质被广泛研究应用于ECD中。表1^[22]列出了一些常用离子液体的物理性质。尽管IL本身具有良好的离子电导率,但由于离子尺寸较大,会影响其嵌入和脱出某些变色层的数量和速率,因此通常在离子凝胶中引入小尺寸的锂盐来提升电解质和ECD的性能^[23-24]。

Delville等^[25]以PMMA为聚合物基体,[BuMeIm]⁺[N(CF₃SO₂)₂]⁻和锂盐LiTFSI为增塑剂和离子导体制备了离子凝胶电解质,并组装成基于PEDOT和普鲁士蓝变色材料的ECD。器件具有优异的环境稳定性,放置4个月后吸光度变化衰减不到1%。Moon等^[26]将紫精类变色材料DHV(PF₆)₂或MHV(PF₆)以及阳极材料dmFc掺入由PVDF-HFP和[EtMeIm]⁺[N(CF₃SO₂)₂]⁻组成的离子凝胶中,形成电解质材料和变色材料一体化的自支撑离子凝胶膜。基于该膜的柔性ECD具有高着色效率87.5 cm²/C(紫红色)和91.3 cm²/C(蓝色),并且维持着色态仅需248 μW/cm²(紫红色)和72 μW/cm²(蓝色)的极低功耗。此外,含有DHV(PF₆)₂和MHV(PF₆)混合变色材料的离子凝胶在不同电压下能够实现多种颜色变化如图2^[26]所示。之后Moon等^[27]将LiTFSI加入到上述PVDF-HFP和[EtMeIm]⁺[N(CF₃SO₂)₂]⁻的

表1 离子液体的物理性质:分子量、熔点、密度、黏度、电导率和电化学窗口

离子液体	分子量/(g·mol ⁻¹)	熔点/℃	密度/(g·cm ⁻³)	黏度/(0.1 Pa·s)	电导率/(10 ⁻³ S·cm ⁻¹)	电化学窗口/V
[EtMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	391.0	-15	1.52	34	8.8	4.5
[BuMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	419.0	-4	1.43	52	3.9	4.6
[EtMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	197.8	15	1.28	37	14	2.6
[BuMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	225.8	—	1.17	233	1.73	4.2
[EtMeIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	260.0	-9	1.39	45	8.6	4.1
[BuMeIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	288.0	16	1.29	90	3.7	—
[EtMeIm] ⁺ [N(CN) ₂] ⁻	175.0	-21	1.06	21	—	3.0

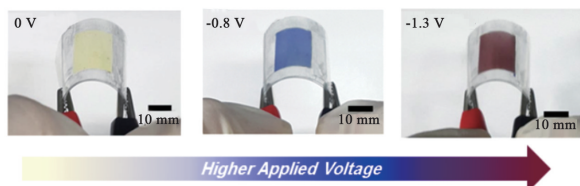


图2 基于DHV(PF₆)₂和MHV(PF₆)混合材料的离子凝胶ECD在不同电压下的照片

凝胶中,以氢醌作为阳极材料制备了离子凝胶电解质,并组装到基于WO₃的ECD中,器件表现出高透射率对比度(91%)、高着色效率(61.9 cm²/C)、较高的面积比电容(13.6 mF/cm²)以及良好的弯曲稳定性,展现出在柔性电致变色和储能器件中的应用潜力。

Leong等^[28]报道了一种基于PVDF-HFP与PD-

MAA(聚(N,N-二甲基丙烯酰胺))混合聚合物基体、[EtMeIm]⁺[N(CF₃SO₂)₂]⁻、乙基紫精和二茂铁的具有自修复功能的电致变色离子凝胶。基于该凝胶的ECD在破坏修复后仍能保持约80%的透射率对比度和74.84 cm²/C的高着色效率。Myoung等^[29]通过在光固化离子凝胶体系(PEGDA、HOMPP、[EtMeIm]⁺[N(CF₃SO₂)₂]⁻)中加入不同的紫精类变色材料MHV(PF₆)、DHV(PF₆)₂或DPV(PF₆)₂以及阳极材料dmFc获得了多色凝胶。基于多色离子凝胶制备了亚像素化的柔性ECD,该器件具有优异的耐弯曲性能,有望用于柔性透明有源矩阵显示器,动态弯曲测试过程中ECD的照片和循环伏安(CV)曲线如图3^[29]所示。

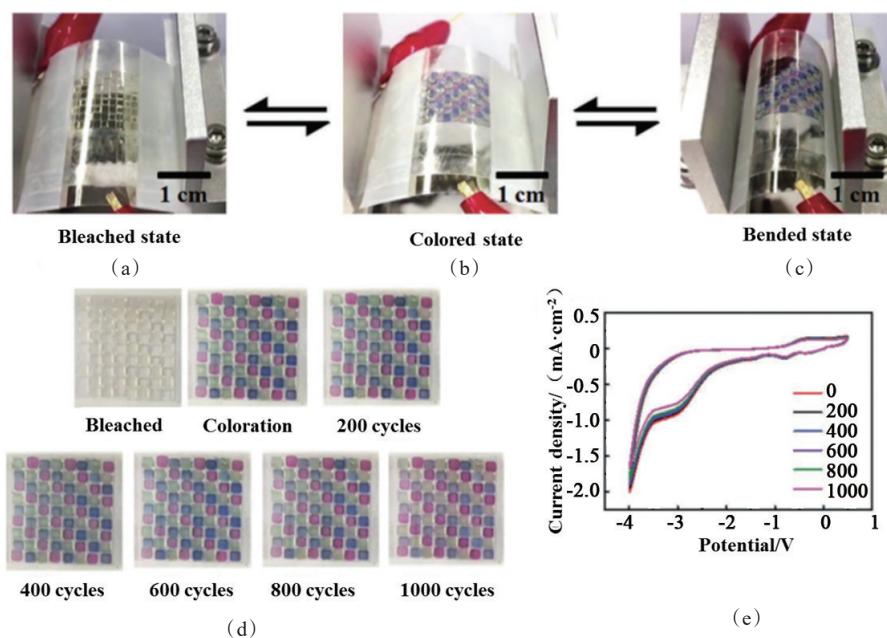


图3 柔性ECD弯曲测试前的褪色态(a)和着色态照片(b),弯曲半径为10 mm时的着色状态照片(c),不同动态弯曲循环次数后ECD的照片(d)和CV曲线(e)

聚离子凝胶电解质是以聚离子液体(PIL)为聚合物基体的一类离子凝胶电解质。作为由IL重复单元组成的新型高分子材料,PIL不仅表现出IL的离子导电性、高电化学稳定性、热稳定性和不挥发性等优点,还同时拥有高分子材料易加工和分子结构可设计性的特点。但是由于PIL的阴、阳离子处于聚合物骨架上,导致离子电导率较低,常温下通常低于10⁻⁶ S/cm^[30]。一般不能将PIL直接作为电解

质,而是将其与IL、金属盐等复合形成聚离子凝胶电解质来使用。相比于常规聚合物基体,PIL与IL的相容性更好,同时它们之间具有较强的离子间相互作用,能够有效地抑制相分离和IL从凝胶中浸出,使凝胶具有更高的稳定性。此外,PIL本身具有一定的电导率,有助于提升凝胶电解质的离子电导率。因此,近年来聚离子凝胶电解质得到广泛研究并应用于电化学器件中,其中包括ECD。

Marcilla 等^[31]合成了 3 种不同的聚离子液体: poly[ViEtIm][Tf₂N]、poly[ViEtIm][BF₄]、poly[ViEtIm][Br]。将它们分别与相应的 IL 单体以不同比例混合制成聚离子凝胶电解质,其电导率随着体系中 IL 含量的增加而提升。相比于传统 PEO 基的电解质材料,基于该类聚离子凝胶电解质的 ECD 表现出显着提升的循环寿命,高达 70000 次。Du 等^[32]将聚离子液体 PMVIm-TFSI 引入 P(MMA-Vac)/LiTFSI 的凝胶体系中,发现 PMVIm-TFSI 的引入可以提升电解质的热稳定性和离子电导率。基于该凝胶的 ECD 展现出优异的电致变色性能。Lu 等^[33]将交联剂 ETPTA, 1-甲基-3-丙烯基咪唑盐单体,二茂铁和紫精混合溶解后,再以液体的形式制成 ECD,随

后,在紫外光照下交联聚合,得到基于聚离子凝胶电解质的 ECD。器件具有优异的循环稳定性,经 10000 次循环后仍能保持初始光透过率变化的 97.5%。Chen 等^[34]制备了由 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和二烯丙基紫精(DAV)共聚的聚离子凝胶,利用 NIPAM 的热敏性和 DAV 的电致变色特性,获得了可以同时响应温度和电信号的 TED (热致变色-电致变色器件),即在不同温度和电压下器件的颜色和光透过率不同,同时含有不同长度烷基链的咪唑鎓溴化物(BVIm 和 OMIIm)组分的引入可以改变凝胶的相变温度,如图 4^[34]所示。表明器件在智能窗和温度传感器中的应用潜力。

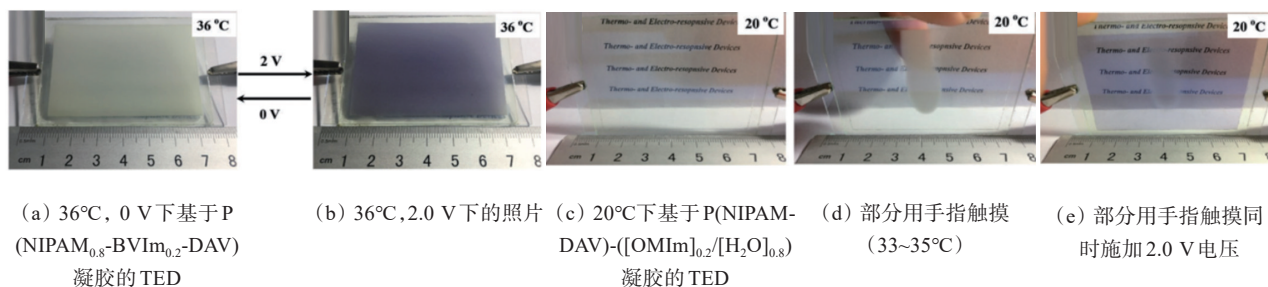


图 4 基于不同凝胶的 TED 在不同温度和电压下的照片

3 存在的问题及发展建议

尽管离子/聚离子凝胶电解质克服了有机凝胶电解质溶剂易挥发及酸性凝胶电解质强腐蚀性的问题,但其仍然存在凝胶电解质所面临的电导率和机械性能相互制约的普遍性问题。聚合物电解质中增塑剂的引入可以有效降低聚合物基体的结晶度从而大幅度提升凝胶电解质的离子电导率,但同时增塑剂的引入也会使电解质的机械强度严重下降。凝胶较差的机械性能以及高黏度给 ECD 的加工带来不便,同时在工作过程中也可能导致 ECD 内部短路,从而降低使用寿命并存在安全性问题。因此通过有效的方式,如共聚、交联和共混等方式对凝胶电解质进行改性,使其在电导率和机械强度之间建立良好的平衡,从而获得综合性能优异的电解质材料将有助于推动 ECD 的商业化应用。

Seo 等^[35]通过无规共聚制备了聚离子液体 P[S-r-VBMI][PF₆],和离子液体复合后获得了同时具有较高机械强度(弹性模量~0.105 MPa)和高离子电导率(1.15×10^{-3} S/cm)的凝胶电解质。将其与乙基紫精和 dmFc 混合后组装成 ECD,器件具有较低驱动电压(<1 V),高透过率对比度(90%)以及良好的弯曲稳定性。变色聚离子凝胶分子组分示意图及器件在不同电压下的颜色变化照片如图 5^[35]所示。

2003 年, Gong 等^[36]首次提出双网络水凝胶的概念,凝胶中 2 个聚合物网络之间存在物理缠结,在受到外力作用时,2 种网络相互配合,吸收并耗散外界应力,从而达到提高凝胶力学强度的目的。Ding 等^[37]制备了一种基于 PAMPS/PAMPS 的双网络离子凝胶电解质,其室温下的离子传导率高达 $(17 \sim 24) \times 10^{-3}$ S/cm。且与单网络凝胶在拉伸后很容易发生断裂相比,该凝胶具有足够的韧性,可以

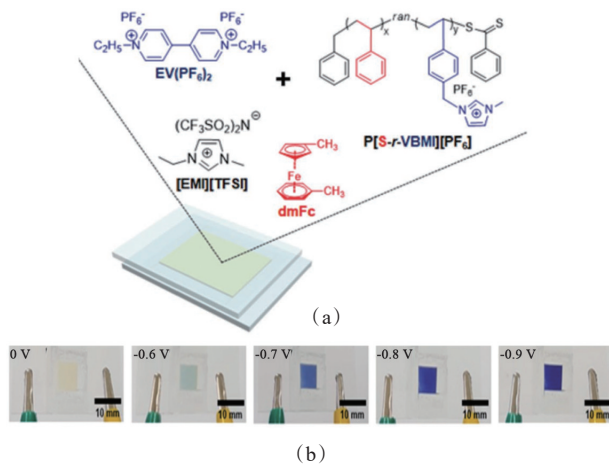


图5 变色聚离子凝胶分子组分示意(a)和器件在不同电压下的颜色变化照片(b)

承受压缩、拉伸、扭曲等剧烈作用力。由此可见，“双网络”概念为凝胶电解质的增强改性提供了一种切实可行的策略。此外，还可以通过在凝胶基体中引入孔结构，或进行无机粒子（如沸石、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 等）掺杂，获得高导电性和高机械强度的凝胶电解质材料。

4 结论

电致变色器件实现商业化应用不但需要高性能的电致变色材料和电极材料，同时也需要高导电性、高力学强度、高稳定性和易加工的电解质材料。聚合物凝胶电解质由于结合了固态电解质易加工封装与液态电解质高离子电导率的优势，近年来得到广泛关注。目前，主要研究包括有机凝胶、酸凝胶、离子凝胶和聚离子凝胶电解质。有机凝胶中有有机增塑剂的易挥发性问题使器件的安全性和使用寿命难以得到保障；酸凝胶虽然具有较高的电导率，但由于酸溶液的强烈腐蚀性使器件的内部结构容易遭到破坏从而影响器件的使用寿命；新型离子/聚离子凝胶电解质由于具有高的热和电化学稳定性，以及绿色环保和不挥发等优点很好地解决了有机凝胶和酸凝胶所面临的问题。但同时，与所有凝胶电解质一样，面临着电导率和力学性能相互制约的问题。未来基于离子/聚离子凝胶的改性研

究，包括共聚、交联、共混、成孔、双网络、无机离子掺杂等，将有望实现综合性能优异的电解质材料，为电致变色器件的产业化发展提供有力的材料支撑。

参考文献 (References)

- [1] Hernandez T S, Barile C J, Strand M T, et al. Bistable black electrochromic windows based on the reversible metal electrodeposition of Bi and Cu[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(1): 104–111.
- [2] Wang Y, Meng Z, Chen H, et al. Pulsed electrochemical deposition of porous WO_3 on silver networks for highly flexible electrochromic devices[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(7): 1966–1973.
- [3] Granqvist C G. Out of a niche[J]. Nature Materials, 2006, 5: 89–90.
- [4] Alesanco Y, Viñuales A, Rodriguez J, et al. All-in-one gel-based electrochromic devices: Strengths and recent developments[J]. Materials, 2018, 11(3): 414–440.
- [5] Michaelis A, Berneth H, Haarer D, et al. Electrochromic dyesystem for smart window applications[J]. Advanced Materials, 2001, 13(23): 1825–1827.
- [6] Li X, Zhang L, Wang B, et al. Highly-conductive porous poly (ether ether ketone) electrolyte membranes for flexible electrochromic devices with variable infrared emittance[J]. Electrochimica Acta, 2020, 332: 135357–135363.
- [7] Thakur V K, Ding G, Ma J, et al. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications [J]. Advanced Materials, 2012, 24(30): 4071–4096.
- [8] Christie A M, Lilley S J, Staunton E, et al. Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes[J]. Nature, 2005, 433(7021): 50–53.
- [9] Huang B, Zhang Y, Que M, et al. A facile in situ approach to ion gel based polymer electrolytes for flexible lithium batteries[J]. RSC Advances, 2017, 7(86): 54391–54398.
- [10] Zhou J, Wang J, Li H, et al. A novel imide-based hybrid gel polymer electrolyte: Synthesis and its application in electrochromic device[J]. Organic Electronics, 2018, 62: 516–523.
- [11] Danine A, Mancieri L, Fargues A, et al. Eco-friendly redox mediator gelatin-electrolyte for simplified TiO_2 -vi-

- ologen based electrochromic devices[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 200–207.
- [12] Feuillade G, Perche P. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1975, 5: 63–69.
- [13] Panero S, Scrosati B, Baret M, et al. Electrochromic windows based on polyaniline, tungsten oxide and gel electrolytes[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, 39: 239–246.
- [14] Agnihotry S A, Ahmad S, Gupta D, et al. Composite gel electrolytes based on poly(methylmethacrylate) and hydrophilic fumed silica[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (14): 2343–2349.
- [15] 刘旭, 杨续来. 锂离子电池电解质锂盐的研究进展[J]. *电源技术*, 2016, 40(1): 218–220.
- [16] Kim Y M, Seo D G, Oh H, et al. A facile random copolymer strategy to achieve highly conductive polymer gel electrolytes for electrochemical applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(1): 161–169.
- [17] Jordão N, Cruz H, Pina F, et al. Studies of bipyridinium ionic liquids and deep eutectic solvents as electrolytes for electrochromic devices[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 718–726.
- [18] Zhang L, Wang B, Li X, et al. Further understanding the mechanism of the electrochromic devices with variable infrared emissivity based on polyaniline conducting polymer[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7 (32):9878–9891.
- [19] Li H, Xie K, Pan Yi, et al. Study of the mechanism of the variable emissivity infrared electrochromic device based on polyaniline conducting polymer[J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162(1–2): 22–25.
- [20] Ye Y-S, Rick J, Hwang B-J. Ionic liquid polymer electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2719–2743.
- [21] 陶长元, 彭敏, 牟天明, 等. 离子液体对聚合物增塑作用的研究进展[J]. *化工进展*, 2001, 30(S1): 207–211.
- [22] Galiński M, Lewandowski A, Stepniak I, et al. Ionic liquids as electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51 (26): 5567–5580.
- [23] Yun T Y, Li X, Bae J, et al. Non-volatile, Li-doped ion gel electrolytes for flexible WO_3 -based electrochromic devices[J]. *Materials & Design*, 2019, 162: 45–51.
- [24] Chandrasekhar P, Brian J Z, Lawrence D, et al. Variable-emittance infrared electrochromic skins combining unique conducting polymers, ionic liquid electrolytes, microporous polymer membranes, and semiconductor/polymer coatings, for spacecraft thermal control[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014: 40850–40864.
- [25] Duluard S, Celik-Cochet A, Saadeddin I, et al. Electrochromic devices based on in situ polymerised EDOT and Prussian Blue: influence of transparent conducting oxide and electrolyte composition-towards up-scaling [J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35: 2314–2321.
- [26] Oh H, Seo D G, Yun T Y, et al. Voltage-tunable multi-color, sub-1.5 V, flexible electrochromic devices based on ion Gels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 7658–7665.
- [27] Yun T Y, Li X, Kim S H, et al. Dual-function electrochromic supercapacitors displaying real-time capacity in color[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 43993–43999.
- [28] Ko J, Surendrana A, Febriansyah B, et al. Self-healable electrochromic ion gels for low power and robust displays[J]. *Organic Electronics*, 2019, 71: 199–205.
- [29] Kim J W, Myoung J M. Flexible and transparent electrochromic displays with simultaneously implementable subpixelated ion gel-based viologens by multiple patterning[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29 (13): 1808911–1808919.
- [30] Díaz M, Ortiz A, Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469: 379–396.
- [31] Marcilla R, Alcaide F, Sardon H, et al. Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(3): 482–488.
- [32] Du Q, Fu X, Liu S, et al. Polymer electrolytes based on polymeric ionic liquid poly(methyl 2-(3-vinylimidazolidin-1-yl)acetate bis(trifluoromethane sulfonyl)imide) [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2011, 22(2): 316–323.
- [33] Lu, H C, Kao S Y, Yu H F, et al. Achieving low-energy driven viologens-based electrochromic devices utilizing polymeric ionic liquids[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(44): 30351–30361.
- [34] Chen F, Ren Y, Guo J, et al. Thermo- and electro-dual responsive poly (ionic liquid) electrolyte based smart windows[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(10): 1595–1598.
- [35] Seo, D G, Moon H C. Mechanically robust, highly ionic conductive gels based on random copolymers for bend-

- ing durable electrochemical devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(14): 1706948–1706957.
- [36] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15: 1155–1158.
- [37] Ding Y, Zhang J, Chang L, et al. Preparation of high-performance ionogels with excellent transparency, good mechanical strength, and high conductivity[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1704253–1704260.

Research progress of polymer gel electrolytes in electrochromic devices

LI Xiaobai^{1,2}, YU Shuang², LI Yao^{2*}

1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China
2. Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Abstract The electrolyte is an important component in the electrochromic devices (ECD), to provide the necessary compensation ions for the electrochromic reactions, and its performance directly affects the response speed, the optical contrast, and the cycle life of the ECD. The polymer gel electrolytes are widely used in the ECD because of the ease of processing and packing, as well as the good ionic conductivity. This paper reviews the research progress of polymer gel electrolytes for the ECD, especially, the applications, the problems and the development proposals of the novel ionic gel and polyionic gel electrolytes in the ECD.

Keywords electrochromism; gel electrolyte; ionic liquid; polyionic liquid ●



(责任编辑 刘志远)