

琼脂基凝胶电解质的制备及其在电致变色器件中的应用

杜景鹏, 许中平, 郑恩明, 马董云, 王金敏

(上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209)

摘要: 为制备基于琼脂凝胶电解质的电致变色器件, 以琼脂作为基体, 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)为电解质盐, 碳酸丙烯酯(PC)为增塑剂, 去离子水为溶剂, 加热搅拌先制得电解质溶液。采用电沉积法制备普鲁士蓝(PB)薄膜并组装电致变色器件。将配制好的电解质溶液注入电致变色器件中, 电解质溶液在冷却后直接在器件中变为凝胶, 得到基于琼脂凝胶电解质的电致变色器件。研究了器件的电致变色性能, 结果表明, 器件在波长580 nm处透过率调制幅度达39.9%, 器件的着色响应时间为16.2 s, 褪色响应时间为15.2 s, 表现出较快的响应速度。

关键词: 电致变色; 琼脂; 凝胶电解质

中图分类号: O646

文献标志码: A

Preparation of Gel Electrolyte Based on Agar and Its Application in an Electrochromic Device

DU Jingpeng, XU Zhongping, ZHENG Enming, MA Dongyun, WANG Jinmin

(School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: In order to prepare an electrochromic device by using gel electrolyte based on agar, electrolyte solution was prepared with agar as matrix, lithium bis(trifluoromethanesulphonyl) imide (LiTFSI) as electrolyte salt, propylene carbonate (PC) as plasticizer and deionized water as solvent after stirring and heating. Prussian blue (PB) film was prepared by electrodeposition, and assembled into an electrochromic device. The prepared electrolyte solution was injected into the electrochromic device and transformed into gel electrolyte after cooling. The electrochromic device based on agar gel electrolyte was obtained. Its electrochromic properties were studied. The results show that the transmittance modulation of the electrochromic device reaches 39.9% at the wavelength of 580 nm. The coloration and bleaching responses of the device are 16.2 s and 15.2 s respectively, which show that the electrochromic device exhibits fast switching responses.

Keywords: electrochromism; agar; gel electrolyte

0 引言

21世纪, 全球经济取得了前所未有的蓬勃发展, 人们对于生活质量的要求越来越高。随之带来的是工业能耗的日益增长和环境污染的日益加剧, 电致变色材料就是在这种大背景下发展起来的环保型功

能材料。现如今, 电致变色材料在玻璃幕墙、汽车天窗和挡风玻璃等领域都有所应用^[1-5], 可以有效解决由于太阳光直射而造成的室内温度过高、开车刺眼等问题, 在减少能耗的同时也起到了美观装饰的作用。而电致变色器件要实现变色的过程则需要电解质的参与, 电解质作为电化学中重要的研究对象,

收稿日期: 2018-09-12

通信作者: 王金敏(1975-), 男, 山东淄博人, 教授, 博士, 主要研究方向为微纳光电材料。E-mail: wangjinmin@sspu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(61775131, 61376009), 上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划(2013-70), 上海第二工业大学研究生项目基金(EGD17YJ0057)资助

被广泛地应用于锂离子电池、超级电容器、太阳能电池和电致变色器件中。

传统的液体电解质已经不能满足实际的应用需求, 全固态或凝胶电解质越来越受到关注。用作电解质的材料通常需要具有较高的离子电导率和较高的电子电阻率, 在隔绝两电极之间电子传输的同时实现离子的快速迁移^[6-7]。以聚氧化乙烯(PEO)^[8]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[9-10]、聚偏氟乙烯(PVDF)^[11]、聚乙烯醇(PVA)^[12]、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)^[13]、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)^[14]等高分子聚合物作为基体制备固态或凝胶电解质的研究已经十分广泛。Dey 等^[15]将 PEO 作为基体, KI 作为电解质盐, 同时加入了 ZnS 作为纳米无机填料制备出固态聚合物电解质。Wang 等^[16]制备出以 PMMA 为基体的聚合物电解质, 采用浇铸法制得凝胶聚合物电解质并将其应用于以 WO_3 作为电致变色材料的电致变色器件中。Chen 等^[17]将 PEO 与 PVDF 以质量比 85:15 混合, 同时加入了 0.5%~2% 质量分数的 TiO_2 , 以该方法制备出凝胶聚合物电解质, 其中 TiO_2 作为无机填料添加到电解质中, 可以达到提高聚合物电解质性能的效果。Zhu 等^[18]将 PVA 与分离大豆蛋白作为基体材料, 制备出的凝胶电解质表现出良好的性能。Puguan 等^[19]以 PVDF-HFP 作为基体制备聚合物电解质, 添加 ZrO_2 作为无机纳米填料以提高聚合物电解质的离子电导率。Zhang 等^[20]采用浇铸法制备出 PVB 基凝胶聚合物电解质, 通过添加碳酸丙烯酯(PC)作为增塑剂来达到提高聚合物电解质性能的目的。然而这些聚合物在实际应用中还存在一些问题:①聚合物材料需要一种或几种物质在催化剂的作用下通过聚合或缩合制得, 材料来源受限;②用于溶解这些聚合物的有机溶剂通常具有一定的毒性;③采用浇铸法先制备出凝胶电解质, 再将制备出的凝胶电解质与组成电致变色器件的两片透明导电玻璃贴合, 容易出现表面不易完全接触或不易粘合等问题。

琼脂作为一种从植物中提取出的天然高分子材料, 具有原料来源广泛、环境友好、安全无毒、价格低廉等特点。本文以琼脂作为基体, 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)为电解质盐, PC 为增塑剂, 去离子水为溶剂制备凝胶电解质。将配制的电解质溶液注入到电沉积有普鲁士蓝(PB)薄膜的氧化铟

锡(ITO)透明导电玻璃与空白 ITO 玻璃组成的器件中, 经过冷却后使溶液在器件中转化成凝胶电解质, 由此制备出基于琼脂凝胶电解质的电致变色器件, 研究了凝胶电解质的电化学性能和器件的电致变色性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

该实验中用到的所有试剂使用前没有进行任何额外处理。实验所用试剂与材料有: 琼脂粉(BR, 国药集团化学试剂有限公司)、LiTFSI(99%, 上海麦克林生化科技有限公司)、PC(99%, 上海麦克林生化科技有限公司)、去离子水、无水乙醇、丙酮、氯化钾(KCl, GR, 国药集团化学试剂有限公司)、无水三氯化铁(FeCl₃, CP, 国药集团化学试剂有限公司)、铁氰化钾(K₃[Fe(CN)₆], AR, 国药集团化学试剂有限公司)。本实验所用 ITO 透明导电玻璃购于珠海凯为光电科技公司, 透过率≥84%。ITO 玻璃被切割为 2.5 cm × 5.0 cm 的尺寸, 在使用前用丙酮、无水乙醇、去离子水分别超声清洗 10 min 并干燥, 再用紫外照射装置照射 5 min。用透明胶带在 ITO 玻璃导电面外围粘贴一个 1.5 cm × 1.0 cm 大小的矩形框以备沉积 PB 薄膜。

实验所用仪器: 玻璃切割器、干燥箱、磁力搅拌器、超声波清洗器(KQ-300DV, 昆山市超声仪器有限公司)、紫外可见分光光度计(UV-2600, 日本岛津公司)、电化学工作站(Autolab, 瑞士万通公司)。

1.2 琼脂基凝胶电解质的制备

为研究不同锂盐含量对凝胶电解质离子电导率的影响, 制备了 3 组电解质溶液加以比较。3 组溶液中琼脂粉的质量和去离子水的体积均为 0.5 g 和 30 mL, 将琼脂粉溶于去离子水中, 在 90 °C 下搅拌 5 min。然后在 3 组琼脂溶液中分别加入 0.1 g LiTFSI 和 1 mL PC, 0.5 g LiTFSI 和 1 mL PC 以及 1.0 g LiTFSI 和 1 mL PC, 继续搅拌 5 min。将配制好的电解质溶液各取适量分别加入培养皿中, 放入冰箱冷却 15 min, 然后取出静置待恢复至室温即可得到琼脂基凝胶电解质。从 3 种不同锂盐添加量的琼脂基凝胶电解质切取约 3.0 cm × 2.5 cm 大小的样品放入烘箱, 在 60 °C 下干燥 5 min 后取出以去除样品表面多余的水分。将处理好的样品固定在两片不

锈钢片之间, 将工作电极夹在一片不锈钢片上, 参比电极连接对电极夹在另一片不锈钢片上。利用电化学工作站, 在 $0.1 \sim 10^5$ Hz 的范围内测试分别添加 0.1、0.5 和 1.0 g LiTFSI 的琼脂基凝胶电解质在室温下的交流阻抗谱。

1.3 电致变色器件的制备

1.3.1 PB 薄膜的制备

称取 3.73 g KCl、1.62 g FeCl₃ 和 3.30 g K₃[Fe(CN)₆] 置于 250 mL 烧杯中, 溶于 200 mL 去离子水中, 得到混合溶液。用铂片作对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极, ITO 导电玻璃作工作电极, 电化学工作站作为电源, 在三电极体系下采用计时电位法沉积 PB 薄膜, 电流密度为 -5 A/m^2 , 沉积时间为 80 s。

1.3.2 器件的制备

用 1 mm 厚透明双面胶在沉积有 PB 薄膜的 ITO 玻璃表面围成一个矩形, 矩形的一个短边与 ITO 玻璃的短边之间预留 5 mm 的距离, 其余 3 边沿 ITO 玻璃的边缘贴合。将另一片空白的 ITO 玻璃导电面朝向 PB 薄膜与沉积有 PB 电致变色薄膜的 ITO 玻璃交错贴合, 组装成一个整体。抽取适量电解质溶液注入到器件中, 将器件放入冰箱中, 在 4~8 °C 降温, 20 min 后再取出, 在室温下静置, 待器件温度恢复至室温即可。一个完整的器件是由透明基底、透明导电层、电致变色层、凝胶电解质组成的夹心型结构, 如图 1 所示。

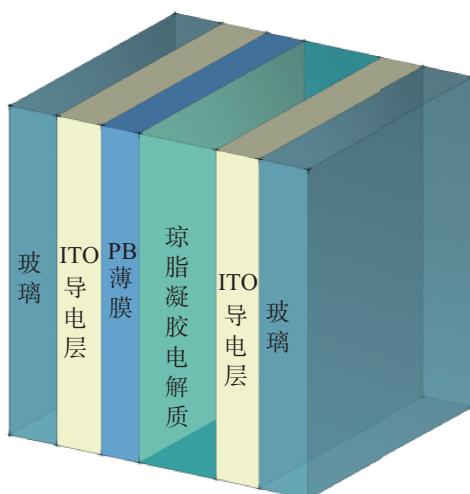


图 1 电致变色器件的结构示意图

Fig. 1 Structural illustration of the electrochromic device

2 结果与讨论

2.1 电解质的离子电导率

图 2 为所制备的琼脂基凝胶电解质样品的照片, 可以看出样品无色透明, 厚度均匀。图 3 为 3 种不同锂盐添加量的琼脂基凝胶电解质在室温下的交流阻抗谱。在高频区没有出现半圆状而是近似直线的曲线, 这是因为采用阻塞电极测试聚合物电解质的电导率时, 聚合物电解质会产生极化现象, 在与电极表面接触的地方会形成带电粒子富集区, 电荷与电极表面电荷相异, 这种在界面产生的双电荷层阻碍了离子向界面扩散, 曲线会演变为近似直线状, 而不出现代表界面电阻的圆弧^[21]。离子电导率 (σ) 根据以下公式进行计算:

$$\sigma = d / (R_b A) \quad (1)$$

式中: d 为电解质样品的厚度 (cm); A 为电解质样品与电极的接触面积 (cm²); R_b 为电解质的本体电阻 (Ω), 是指交流阻抗谱中与 X 轴的截距^[22]。

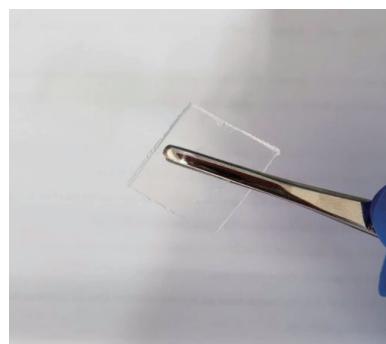


图 2 琼脂基凝胶电解质样品的照片

Fig. 2 Photograph of electrolyte sample based on agar

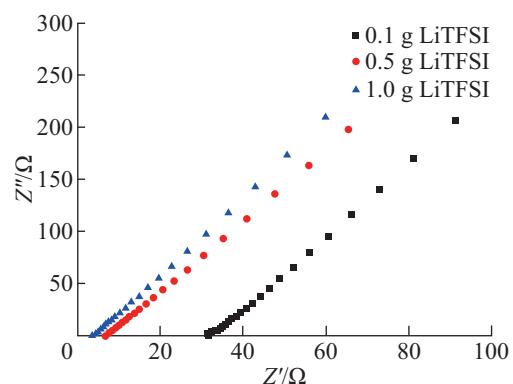


图 3 不同 LiTFSI 含量的琼脂凝胶电解质的交流阻抗谱

Fig. 3 Electrochemical impedance spectra of the agar gel electrolytes with different contents of LiTFSI

通过计算得到室温下添加 0.1、0.5 和 1.0 g LiTFSI 的琼脂基凝胶电解质的离子电导率分别

为 8.43×10^{-4} 、 3.32×10^{-3} 和 $6.74 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (见表 1)。其中 1.0 g LiTFSI 含量的琼脂基凝胶电解质的离子电导率与已有研究相比有明显提高 (见表 2)，能够满足电致变色器件的需要，故本文选取 1.0 g LiTFSI 含量的琼脂基凝胶电解质应用于电致变色器件中，并进行电致变色性能测试。

表 1 不同 LiTFSI 含量的琼脂凝胶电解质离子电导率

Tab. 1 Ionic conductivity of gel electrolytes based on agar with different contents of LiTFSI

Electrolyte	<i>d/cm</i>	<i>A/cm²</i>	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
0.1 g LiTFSI	0.20	7.5	8.43×10^{-4}
0.5 g LiTFSI	0.18	7.8	3.32×10^{-3}
1.0 g LiTFSI	0.18	7.2	6.74×10^{-3}

表 2 不同凝胶电解质的离子电导率

Tab. 2 Ionic conductivity of various gel electrolytes

Electrolyte	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
琼脂/LiTFSI/PC(本研究)	6.74×10^{-3}
PVC/LiClO ₄ /PC ^[23]	2.30×10^{-3}
琼脂/KI/I ₂ /CH ₃ CN/(CH ₂ OH) ₂ ^[24]	6.58×10^{-3}

2.2 循环伏安曲线

图 4 为室温下基于 1.0 g LiTFSI 琼脂凝胶电解质的电致变色器件的循环伏安曲线, 图 5 为器件变色前后的照片。PB 是一种阳极变色材料, 当电位由正电位向负电位扫描时, PB 中的 Fe³⁺ 被全部还原成 Fe²⁺, 电致变色薄膜外观由蓝色向透明态转变。当电位由负电位向正电位扫描时, Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺, 电致变色薄膜外观又由透明态转变回蓝色。

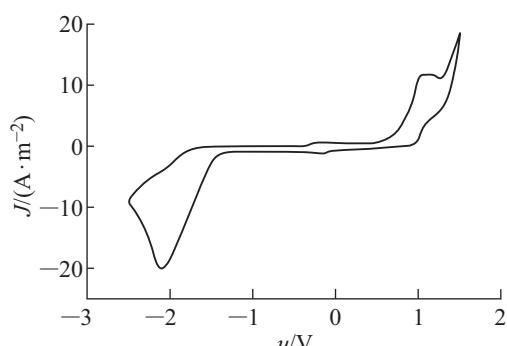


图 4 基于 1.0 g LiTFSI 琼脂凝胶电解质的电致变色器件的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammogram curve of the electrochromic device by using gel electrolyte based on agar with 1.0 g LiTFSI

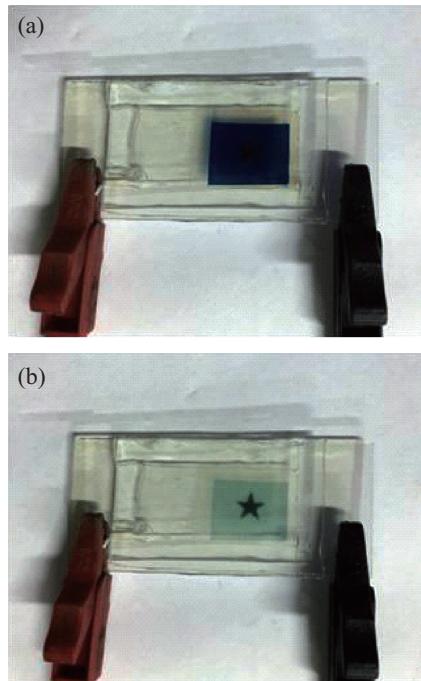


图 5 电致变色器件在着色态 (a) 和褪色态 (b) 的照片

Fig. 5 Photographs of the colored (a) and bleached (b) state of the electrochromic device

从循环伏安曲线中可以看到, 在室温下基于 1.0 g LiTFSI 琼脂凝胶电解质的电致变色器件的氧化峰约在 1.5 V 处, 还原峰约在 -2.1 V 处。

2.3 电致变色器件的透过率曲线与响应时间

透过率调制幅度是评价电致变色器件性能的一个重要参考因素。在 300~800 nm 的波长范围内, 基于琼脂凝胶电解质的电致变色器件分别在褪色态与着色态的透过率光谱如图 6 所示。可以看出, 在整个可见光谱范围内, 器件的透过率调制幅度均较大。在 580 nm 处, 该器件褪色态的透过率为 67.2%, 着色态的透过率为 27.3%, 透过率调制幅度为 39.9%。响应时间作为评价电致变色性能的另一个重要参考因素, 图 7 所示为器件的光学响应曲线。利用多电位阶跃法, 对器件施加 -2.2 V 和 1.8 V 电压, 在给定电压 1.8 V 下器件在 580 nm 处由褪色态变为着色态, 透过率变化值达到 90% 时, 所需的时间为着色响应时间; 在给定电压 -2.2 V 下器件在 580 nm 处由着色态变为褪色态, 透过率变化值达到 90% 时, 所需的时间为褪色响应时间。通过计算, 器件的着色响应时间为 16.2 s, 褪色响应时间为 15.2 s, 表现出较快的着色与褪色响应速度。与已有研究相比, 所制备的器件在透过率调制幅度及响应时间方面均表现出良好的性能 (见表 3)。

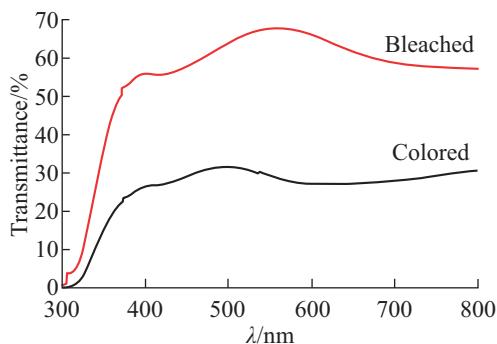


图 6 电致变色器件在着色、褪色状态的透过率光谱

Fig. 6 Transmittance spectra of the electrochromic device at colored and bleached states

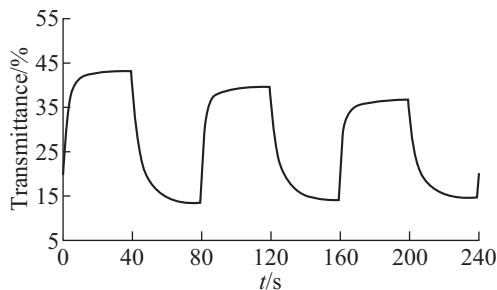


图 7 电致变色器件的光学响应曲线

Fig. 7 Optical response curve of the electrochromic device

表 3 不同电致变色器件的性能比较

Tab. 3 Performance of various electrochromic devices

电致变色器件	透过率调制幅度/%	响应时间/s
PB/琼脂/ITO (本研究)	39.9	15.2 ~ 16.2
WO ₃ /GSE/NiO [25]	38.0	60
WO ₃ /Gelatin/CeO ₂ -TiO ₂ ^[26]	15	2 ~ 10

3 结 论

本文以琼脂作为凝胶电解质的基体, 将制得的电解质溶液注入到电致变色器件中, 冷却后使得电解质溶液直接在器件中转化成凝胶, 得到基于琼脂凝胶电解质的电致变色器件。对琼脂凝胶电解质进行了电化学性能测试并对组装的电致变色器件进行了性能测试。结果表明, 其透过率调制幅度为 39.9%, 着色响应时间为 16.2 s, 褪色响应时间为 15.2 s, 表现出明显的颜色变化和快速的变色响应, 有望应用于柔性电致变色器件、智能窗等电致变色领域。

参考文献:

- [1] LAMPERT C M. Electrochromic materials and devices for energy efficient windows [J]. Solar Energy Materials, 1984, 11(1/2): 1-27.
- [2] GRANQVIST C G, AZENS A, HJELM A, et al. Recent advances in electrochromics for smart windows applications [J]. Solar Energy, 1998, 63(4): 199-216.
- [3] AZENS A, GRANQVIST C. Electrochromic smart windows: Energy efficiency and device aspects [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2003, 7(2): 64-68.
- [4] KARUPPASAMY A, SUBRAHMANYAM A. Studies on electrochromic smart windows based on titanium doped WO₃, thin films [J]. Thin Solid Films, 2007, 516(2/3/4): 175-178.
- [5] NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these [J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(2): 127-156.
- [6] BARBOSA P, RODRIGUES L, SILVA M, et al. Application of di-ureasil ormolytes based on lithium tetrafluoroborate in solid-state electrochromic displays [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(4): 723-730.
- [7] JEFFREY K R, WIECZOREK W, RADUCHA D, et al. Dynamics of the hydrogen and phosphate ions in proton conducting gel/D₃PO₄ electrolytes: A ²H and ³¹P nuclear magnetic resonance study [J]. Journal of Chemical Physics, 1999, 110(15): 7474-7482.
- [8] BANDARA L R A K, DISSANAYAKE M A K L, MELLANDER B E. Ionic conductivity of plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(10/11): 1447-1451.
- [9] GANESH G P T, RAVI R, DEB B. A pragmatic approach to methyl methacrylate based solid polymer electrolyte processing: A case study for electrochromism [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 140: 17-24.
- [10] KUFIAN M Z, AZIZ M F, SHUKUR M F, et al. PMMA-LiBOB gel electrolyte for application in lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2012, 208: 36-42.
- [11] LIU J Q, WU X F, HE J Y, et al. Preparation and performance of a novel gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)/graphene separator for lithium ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2017, 235: 500-507.
- [12] YU H J, WU J H, FAN L Q, et al. Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA-KOH-KI polymer gel electrolyte [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(20): 6881-6886.
- [13] PUGUAN J M C, CHUNG W J, KIM H. Ion-conductive and transparent PVDF-HFP/silane-functionalized ZrO₂, nanocomposite electrolyte for electrochromic applications [J]. Electrochimica Acta, 2016, 196: 236-244.
- [14] SENTANIN F C, PONEZ L, PAWICKA A. Electrochromic windows with PVB electrolytes [J]. Molecular

- Crystals and Liquid Crystals, 2014, 604(1): 107-116.
- [15] DEY A, KARAN S, DE S K. Effect of nanofillers on thermal and transport properties of potassium iodide-polyethylene oxide solid polymer electrolyte [J]. Solid State Communications, 2009, 149(31/32): 1282-1287.
- [16] WANG J Y, WANG M C, JAN D J. Synthesis of poly (methyl methacrylate)-succinonitrile composite polymer electrolyte and its application for flexible electrochromic devices [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 160: 476-483.
- [17] CHEN P, LIANG X P, WANG J, et al. PEO/PVDF-based gel polymer electrolyte by incorporating nano-TiO₂, for electrochromic glass [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 81(3): 850-858.
- [18] ZHU M, TAN C Y, FANG Q, et al. High performance and biodegradable skeleton material based on soy protein isolate for gel polymer electrolyte [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2016, 4(9): 4498-4505.
- [19] PUGUAN J M C, KIM H. ZrO₂-silane-graft-PVDF HFP hybrid polymer electrolyte: Synthesis, properties and its application on electrochromic devices [J]. Electrochimica Acta, 2017, 230: 39-48.
- [20] ZHANG F, DONG G B, LIU J, et al. Polyvinyl butyral-based gel polymer electrolyte films for solid-state laminated electrochromic devices [J]. Ionics, 2017, 23(7): 1879-1888.
- [21] ACOSTA J L, MORALES E. Synthesis and characterization of polymeric electrolytes for solid state magnesium batteries [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(7): 791-797.
- [22] NETO M J, LEONES R, SENTANIN F, et al. Ionic liquids for solid-state electrolytes and electrosynthesis [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 714/715: 63-69.
- [23] SU L Y, WANG H, LU Z H. All solid-state electrochromic smart window of electrodeposited WO₃ and prussian blue film with PVC gel electrolyte [J]. Supramolecular Science, 1998, 5(5/6): 657-659.
- [24] 徐四春. DSSC 中准固态电解质的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [25] RAMADAN R, KAMAL H, HASHEM H M, et al. Gelatin-based solid electrolyte releasing Li⁺ for smart window applications [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 127: 147-156.
- [26] AL-KAHLOUT A, VIEIRA D, AVELLANEDA C O, et al. Gelatin-based protonic electrolyte for electrochromic windows [J]. Ionics, 2010, 16(1): 13-19.