

高分子固体电解质研究的新进展

张升水 刘庆国

(北京科技大学固体电解质研究室, 北京, 100083)

杨蕾玲

(化工部北京化工研究院, 北京, 100013)

Farrington, Gregory C

(美国宾夕法尼亚大学材料科学与工程系)

摘要 本文简要总结了近年来国内外高分子固体电解质的研究成果,着重介绍其最新发展动向。

关键词 高分子固体电解质, 单离子导体, 质子导体, 固体电池, 电致变色

高分子固体电解质主要包括具有离子导电性的无溶剂聚醚碱金属盐复合物, 它的研究始于 1973 年 Wright 等人^[1]的发现: 聚醚碱金属盐复合物具有较高的离子导电性, 但在世界范围内兴起研究高潮是在 80 年代初。1979 年 Armand 等人^[2]证实了 Wright 的发现, 因高分子材料具有易成膜性和粘弹性, 可望成为固体电池的电解质材料, 从而诱发了各国学者的研究兴趣。10 多年来该领域已取得迅速发展, 在国外已出版系列评论专著和大量综述^[3~9], 国内也相继发表了众多述评^[10~14]。为此, 本文将简要总结高分子固体电解质近年来取得的成就, 着重介绍其最新发展动向。

1 高分子固体电解质的研究成就

高分子固体电解质研究初期, 对聚醚碱金属盐复合物的物理化学结构就有较详尽的了解, 并获得一些常见复合物的相图^[5]。对离子传导机理已形成了一致的看法, 即盐在聚醚非晶区的极性醚氧原子作用下离解, 并借助聚合物链段运动在金属离子和醚氧原子之间发生反复的“络合-解络合”过程来实现离子传递过程。大多数非晶态复合物的离子电导率(σ)与绝对温

度(T)之间的关系均符合由非晶态自由体积理论导出的 VTF (Vogel - Tamman - Fulcher) 方程^[3]。

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp[-B/(T-T_0)]$$

式中, T_0 为与玻璃化转变温度(T_g)有关的常数, 在该温度以下体系的构象熵不再随温度的下降而降低, A 、 B 为分别与载流子浓度和离子传导活化能有关的常数。VTF 方程表明, 增加体系的载流子浓度和降低 T_g 均可以提高非晶态复合物的离子电导率。因而, 以往人们常基于这一原理, 通过设计分子链柔软和 T_g 低的非晶态聚醚结构来提高电解质的离子电导率, 在母体聚醚分子合成方面已成功地取得以下成就。

(1) 线型聚醚^[4~14] 高分子量的聚氧化乙烯(PEO)呈高结晶态, 不利离子传导。因此, 为了改进电导率常在其主链内共价地嵌入第二



张升水 在读博士生, 1964 年生。1990 年于中国科学院成都有机化学研究所获硕士学位, 同年进北京科技大学攻读博士学位。硕士学位论文“高分子阳离子导体研究”获 1990 年中国科学院院长奖学金优秀奖。迄今在国内外发表论文 20 余篇。

组分以破坏 PEO 链排列的规整性来降低结晶度。例如氧化乙烯-氧化丙烯共聚物、亚甲基-氧化乙烯共聚物、氧化乙烯-氧化氯丙烷共聚物、氧化乙烯-氧化硅烷共聚物等均属此列。因为以上共聚物(嵌段或无规共聚)均是非晶态结构,室温下它们的碱金属盐复合物电导率比聚氧化乙烯-碱金属盐复合物(PEO-MX)体系高 1~2 个数量级。

非晶态聚氧化丙烯、聚氧化氯丙烷、聚硫醚、聚亚胺等都被用作高分子固体溶剂研究,主要因它们结构或极性不利于生成复合物,因此其对应的复合物电导率均很低。但是,极性聚酯、聚丙烯腈等对碱金属盐有较好的溶解能力^[13-16]。虽然这些复合物的离子电导率不及 PEO 体系高,但阳离子的迁移数却高于聚醚体系,这可能与这些极性聚合物对阳离子的“偶极-离子”作用较弱有关。

(2) 梳型聚醚^[1,5,9,11,12,13] 把分子量较低的齐聚醚短链接枝于柔性高分子主链上同样生成非晶态结构的聚醚。常采纳的高分子主链有聚甲基丙烯酸酯、聚酰胺、聚磷氮酯、聚苯基异氰酸酯(尼龙 1)、聚硅氧烷、聚烯烃、聚衣康酸和聚烷氧丙烷等。合成梳型聚醚的方法有①先接枝后聚(或缩)合和②先聚(或缩)合后接枝两种。这两种方法均存在各自的利弊,即前者聚合物的分子量难以提高,后者不能获得高接枝量的聚合物。一般地,室温下以上梳型聚醚碱金属的盐离子电导率可达 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm。需要指出,如果齐聚醚侧链过长也会形成部分结晶,这时在这些分子结构内引入强极性基团(如 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 等),则复合物的机械性能和导电性同时得到改善,且极性基也破坏因齐聚醚侧链过长而引起的结晶。因而极性基常被用来改善此类复合物的性能^[17]。

(3) 网络结构^[5,6,11,12,11] 交联结构利于抑制聚醚结晶和提高机械性能。交联手段包括化学交联、辐射交联、热交联和等离子交联。按交联反应类别可把化学交联分为缩合交联和自由基交联。缩合交联例子有三(二)元醇型 PEO/

甲苯二(三)异氰酸酯缩合体系和多缩乙二醇/ PCl_3 缩合体系。自由基交联例子有梳型聚醚单体/苯二乙烯(或甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯二酯)交联共聚、线性聚醚(由马来酸酐和多缩乙二醇缩合而成的酯类化合物)的引发剂引发交联、热交联等。室温下交联体系的聚醚碱金属盐复合物的离子电导率可达 10^{-5} S/cm 以上,且机械性能较佳,因而近年来交联体系研究逐渐活跃起来。

除了以上所述改变聚醚分子结构的化学方法外,共混、增塑之类的物理方法也被用来改进复合物的离子导电性^[12,14]。其原理是通过高分子链之间(或增塑剂与聚醚分子链之间)的相互作用,阻碍 PEO 链节的规整排列,抑制其结晶的生成,从而达到提高电导率的目的。共混的例子有聚氧化乙烯/聚氧化丙烯、聚氧化乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯、聚氧化乙烯/聚甲基丙烯酸等体系。增塑剂除降低聚醚的结晶度外还有效地降低聚合物的 T_g , 增加聚合物链段活动能力,因此增塑被认为是改进复合物电导率的最直接方法。早先使用的增塑剂有碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、 γ -丁内酯(γ -BL)、低分子量聚氧化乙烯(PEG)等。最近,增塑体系已从单组分增塑剂发展到更有效的双组分增塑剂^[18],例如室温下经 PC/EC 复合增塑的 PEO- LiClO_4 复合物,其离子电导率高于 10^{-3} S/cm。

在发展新型聚醚的同时,在复合物盐类多样化方面也取得极大进展。以往认为离解度较高的高价阳离子盐难以溶解到固态聚醚介质中,现在许多高价阳离子盐(如镁盐、锌盐、铜盐及其它过渡金属盐和稀土金属盐)的聚醚复合物都已制备成功,且对这些复合物的物理化学性质也作了较详细的研究^[19]。不久前 Armand 等人^[20]提出包含强极性基的亚胺盐 $\text{Li}^+ \cdot \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 可以与 PEO 形成均相复合物,在复合物内亚胺盐除提供载流子外还起到增塑剂的作用,因此该复合物的电导率($\sigma = 5 \times 10^{-5}$ S/cm, 25 °C)成为迄今报道的单纯 PEO-LiX 体系的最高值。这类新盐已引起各国同行的关注。

正成为高分子固体电解质研究的新领域。

2 高分子固体电解质研究新动向

以往固体电解质的研究着眼于固体锂电池的电解质材料,因此研究重点是在兼顾力学性能的前提下提高电导率。随研究的深入,以及针对锂电池应用研究发现的具体问题,其研究范围正在不断扩大。根据最近文献,以下几个方面正引起各国学者的重视。

2.1 质子导体

溶剂溶胀的酸型聚电解质早已被作为质子导体研究。最为鲜知的例子是水溶胀的 Nafion, 室温下其质子电导率达 10^{-2} S/cm^[21]。然而,无溶剂质子导体研究是继聚醚碱金属盐复合物体系发展起来的聚合物无机酸(或铵盐)复合物体系,所涉及的掺杂剂有 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 以及对应的铵盐,聚合物有聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚亚乙胺、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮等^[8,22]。较之碱金属离子,氢离子因体积小、自由度大而呈现更高的电导率(室温下在 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ S/cm 范围),质子的迁移数一般都高于 0.9。大多数质子导体的电导率对温度的依赖性不能用 Arrhenius 和 VTF 方程描述,且聚合物骨架的柔软性对其电导率影响并不显著,例如 10 多年前 Hoel 等人^[23]发现刚性的聚苯并咪唑的质子电导率高达 10^{-4} S/cm 数量级(室温)。Poinsignon 等人^[24]用准弹性中子散射(Quasi-Elastic Neutron Scattering)技术研究接枝的聚亚乙胺/硫酸复合物(PEI/ H_2SO_4)和聚丙烯酰胺/硫酸复合物(PAAM/ H_2SO_4)体系的质子传导机理,发现质子传导伴随 HSO_4^- 阴离子旋转和质子跃迁过程。这一事实证实了在以上复合物体系内质子是主要电荷载流子,也解释了质子导体的质子传导不受聚合物链段运动控制。

为了提高质子导体的机械性能,不久前用“溶液-凝胶”技术发展了 Aminosil 和 Qr-molytes 两系列材料^[25,26]。前者由三甲氧基丙胺基硅烷水解缩合而成,其骨架结构为 Si-O 键

的交联网络,这类材料富有低玻璃化转变温度($\sim -30^\circ\text{C}$)和高热稳定性($>180^\circ\text{C}$)特点;后者是一种无机/有机复合材料,它汇集无机和有机结构于一体,具有机械强度高、质子电导率高等特点(室温下电导率达 5×10^{-3} S/cm)。

最近,Armand 等人^[27]发现 $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ 之类的非质子胺类化合物也可与 PEO 形成纯质子导体。它是通过 $-\text{NH}_2$ 与醚氧原子之间的氢键作用产生质子空位和质子而成为质子迁移数为整数的纯质子导体,这种导体在质子传感器上起到独特的作用。

2.2 单离子导体

通常,聚醚碱金属盐复合物内阴、阳两种离子同时可动,在电场作用下其内部将形成载流子浓度梯度,产生与外电场反向的极化电势,其结果导致材料离子电导率随极化时间迅速衰减。解决聚合物电解质内部极化问题的有效措施是设计单离子导体,其途径主要包括:①低分子量极性溶剂增塑聚电解质;②聚电解质与聚醚共混;③盐类单体与包含齐聚醚的功能单体共聚;④增加阴离子体积。以上内容已在前文详细讨论^[28],值得注意的是这方面的报道正在逐年增加,且体系也在不断更新。

最近,Fritz 等人^[29]相继用氯磺酸和碱金属氢氧化物处理聚乙烯醇,得到部分中和的聚乙烯醇磺酸酯,发现该产物具有单一阳离子导电性。虽然聚合物结构内包含较多的一OH(来自聚乙烯醇和未中和的磺酸酯),但 H^+ 并不参与传导,这可能与聚合物结构内的氢键有关。需要指出,聚乙烯醇磺酸酯结构内没有 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 结构,但它的离子电导率相当高(室温下锂离子电导率接近 10^{-4} S/cm),而且金属离子半径对电导率的影响(电导率: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$)正好与聚醚结构的阳离子导体相反^[17,30],电导率对温度的依赖性也不能用 Arrhenius 和 VTF 方程描述。

为了提高阳离子导体的电导率,总希望把强酸型阴离子(如 $-\text{SO}_3^-$)引入聚合物结构^[28]。相反,Skotheim 等人^[31]用共价键把立体障碍的

酚盐接枝到聚合物主链上,同样获得电导率相当高的阳离子导体(室温下电导率为: Li^+ $\sim 10^{-5}$ S/cm)。这一思路为阳离子导体的分子设计提供了新线索。

等离子聚合技术也被用来制备阳离子导体的超薄膜^[32],它对缓解阳离子导体电导率低具有积极意义。虽然增加盐的阴离子体积可以提高电解质的离子迁移数,但过大的阴离子体积会导致盐与聚醚之间相容性的劣化。为此,Kohjiya 等人^[33]采用 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ 系列盐类作为电荷载流子源,已满意地解决了相容性问题,且证实了阳离子的迁移数高于 0.95。

2.3 混合导体

高分子固体电解质研究初期,人们注意力一直集中在材料的离子的导电性上,后来认识到电化学反应的电极材料需要离子-电子混合导体,因而一些电活性物质也被用作电解质的掺杂剂。最先受非计量氧化物具有电子导电性的启发,把碘分子引入聚醚/碘盐复合物体系,使 I_2 与 I^- 结合成多碘阴离子,形成离子、空穴导电的混合导体,且这类混合导体的离子导电性和电子导电性都随碘掺杂量的增加而提高^[34]。随后 Wright 等人^[35]用电荷转移盐(LiTCNQ)或有机盐(如苯酚盐、氯醌盐)作为聚醚的掺杂盐,同样获得电导率高达 10^{-1} S/cm 的混合导体。

随复合物组分盐的多样化,其它电活性化合物,如二茂铁、烷基联吡啶盐、金属有机化合物、生物电活性物质等都被用作混合导体材料研究。即使电活性物质难以溶解于聚醚,只要经齐聚醚化学修饰后就可获得均相复合物。以上混合导体已广泛用于固体的电化学基础研究,如固体微循环伏安技术^[36,37]、固体电催化^[37]等。混合导体的电化学研究有利于了解固体聚合物介质内的传质过程,并给出电氧化-还原行为的重要信息。

10 多年前导电高分子就作为电池电极材料在世界范围内进行广泛研究,但迄今真正应用

到实用电池上的成功例子不多。其原因除了导电高分子本身稳定性问题外,还与介质缺乏离子导电性有关,因为离子导电性决定高容量的掺杂过程。曾经尝试用高分子固体电解质和导电高分子机械共混方法来解决离子导电问题,终因其界面问题难以获得满意结果。最近,Xue 等人^[38]报道在吡咯环上引入单甲氧基齐聚氧化乙烯短链,然后使其在 LiClO_4 的有机溶液内电化学聚合,一步制备离子-电子混合导体。这种导体的总电导率达 100 S/cm,接近相同温度下未修饰的聚吡咯(~ 120 S/cm)且电氧化-还原的可逆性得到改进,它将成为理想的高容量聚合物电池的电极材料。

利用高分子材料的成膜性,以电色活性物质作为聚醚的掺杂剂,则可以获得高响应速度、可逆性好的大面积电致色屏板(ECD)。例如溶解高氯酸的邻二氮菲亚铁盐到 PC/EC 改进的 PEO/ LiClO_4 复合物,可以得到高响应速度、“淡蓝 $\rightleftharpoons$ 深红”可逆变色的 ECD^[39]。

2.4 多相体系

设计多相体系是改进电解质性能和开发新性能的常用途径。研究初期就成功地用刚性聚苯乙烯共混方法改进了 PEO-MX 复合物的机械性能^[40]。后来多种陶瓷、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 等也被尝试,并获得预期效果^[41]。研究发现,聚合物和无机物均极大地削减了 PEO-MX 复合物的结晶度,因而引入这些惰性组分到复合物后,其电导率损失较小,甚至有时增加,但机械性能却明显提高。

考虑无机离子导体均为单离子导体,因而也被广泛用来改进聚合物电解质的阳离子迁移数。Stevens 等人^[42]把锂离子导体 LiAg_4I_5 均匀地分散到纯 PEO 中,发现 LiAg_4I_5 的稳定性明显提高,且共混物呈现单一锂离子导电性。这一思路为合成多相体系的阳离子导体开拓了新途径。

互穿聚合物网络(IPN)结构是改进高分子固体电解质性能的另一有效途径,其设想是在同一材料内引入两个连续相,使其机械性能和

导电性能相互补充。例如,以 PEG(400)和环氧树脂制备的 IPN 体系,其机械性能和离子导电性都明显优于 PEO-MX 复合物体系^[43]。

利用高分子固体电解质的离子导电性、易成膜性、粘弹性,使之与无机混合导体相结合,是制备锂电池阴极薄膜的有效方法。这种薄膜缓解了无机材料离子嵌入和脱嵌过程引起的电极体积变化,同时也改善了“电极/电解质”界面的接触条件。因此,这类多相体系受到电池工业的高度重视。

应当指出,多相体系均涉及相容性问题,它需针对具体情况妥善处理,常用的方法包括表面结构改性、高分子链结构改性和第三组份增容。

3 问题与展望

高分子固体电解质的主要应用是作为固体电化学器件的电解质材料。自研究初期人们就力求应用到高比能固体锂电池上,但迄今尚未工业化。分析其原因,过去一直认为是电解质离子电导率过低之故,经过各国电化学专家长期探索,对问题已有新的认识。高比能固体锂电池的关键问题在于“锂/电解质”界面问题(如锂表面钝化、枝晶生长等)^[44],以及过低的阳离子迁移数。因而,今后的任务将在不断提高电解质电导率的同时也要注重改进电极界面条件,如液体锂电池体系的去钝化剂也可能用作高分子固体电解质的有效组分,新型盐类(具有阴离子体积大、离解能低、与聚醚相容性好的特点)也将不断开发。

聚合物质子导体基低温燃料电池(工作温度:~80℃)已受重视。质子导体具有电导率高、质子扩散速度快的特点。虽然这种电池电势较低,但可提供极大的电流密度,且燃料的热-电转换效率相当高,因而在能源短缺的今天具有更大的研究意义。

用聚合物混合导体制备新型电池的电极材料,可以避免“电极-电解质”界面钝化问题,有利于提高电池的性能。混合导体也可用作固体

电致显色屏板的电色材料。特别是聚醚对多种电活性物质具有强的溶解能力,它为固体电化学、生物电化学等领域的基础研究开辟了新方向。

综上所述,高分子固体电解质在应用和基础理论方面都有较大的研究价值,虽然已取得可喜成绩,但也存在一些问题,有待进一步探索研究。

4 参考文献

- 1 Fenton D E, Parker J M and Wright P V. *Polymer*, 1973, 14 : 589
- 2 Armand M B, Chabagno J B and Duclot M J. *Fast ion transport in solids*. North Holland Publishing Co, 1979, 131
- 3 MacCallum J R and Vincent C A. *Polymer electrolyte reviews*, vol 1/vol 2. Landon, Elsevier applied science publishers, 1987 / 1989
- 4 Rantner M A and Shriver D F. *Chem. Rev*, 1988, 88 : 109
- 5 Wright P V. *J. Macromol. Sci - Chem*, 1989, A26 : 519
- 6 Harvey P E. *J. Power. Sources*, 1989, 26 : 23
- 7 Scrosati B. *Philos Mag B*, 1989, 59 : 151
- 8 Poinsignon C. *Mater. Sci. Eng*, 1989, B3 : 31
- 9 Vincent C A. *Chem. Br*, 1989, 4 : 391
- 10 杨蕾玲,刘庆国. *石油化工*, 1986, 15 : 783
- 11 方世壁,李永军,江英彦. *高分子通报*, 1989, 3 : 48
- 12 彭新生,陈东霖,王佛松. *应用化学*, 1989, 6(1) : 1
- 13 张玉祥,员维勤. *化学通报*, 1989, 10 : 37
- 14 张升水,刘庆国,杨蕾玲. *石油化工*, 1992 (待发表)
- 15 Watanabe M, Togo M, Sanui K, et al. *Macromolecules*, 1984, 17 : 2908
- 16 Watanabe M, Katsuro M and Shinohara I. *J. Appl. Polym. Sci*, 1982, 27 : 4191
- 17 Zhang S S, Deng Z H and Wan Q X. *J. Macromol. Sci - Chem*, 1992, A29 : 77
- 18 Yang L L, Liu Q G and Farrington G C. *Preceedings of 5th international meeting on lithium batteries*. Beijing, 1990, 125
- 19 Martins M A G and Sequeira C A C. *J. Power. Sources*, 1990, 32 : 107
- 20 Armand M, Gorecki W and Andreani R. *Extended abstracts of 2nd international symposium on polymer electrolytes*. Italy : 1989, 39
- 21 Slade R C T, Hardwick A and Dickens P G. *Solid. State*.

- Ionics, 1983, 9/10 : 1053
- 22 Chandra S, Maurga K and Hashmi S A. Recent advances in fast ion conducting materials. World Scientific, 1990, 549
- 23 Hoel D and Grunwald E J. Phys. Chem, 1977, 81 : 2135
- 24 Poinisgnon C and Lassegues J C. Proceedings of solid state protonic conductors IV. Exeter, 1988
- 25 Charbouillot Y, Ravaine D, Armand M, et al. J. Non - Cryst. Solids, 1988, 103 : 325
- 26 Poinisgnon C and Sanchez J Y. Abstracts of 3th international symposium on polymer electrolytes. France : 1991, 125
- 27 Bermudez V, Armand M, Poinisgnon C, et al. *ibid.*, 1990, 69
- 28 张升水, 刘庆国, 万国祥. 化学通报 (待发表)
- 29 Fritz H P and Breitsamer M. Solid. State. Ionics, 1991, 45:255
- 30 Zhang S S, Deng Z H and Wan Q X. Polym. J, 1991, 23 : 73
- 31 Skotheim T A, Okamoto Y and Lee H S. US, Pat 4882243, 1989
- 32 Ogumi Z, Uchimoto Y and Takehara Z. J. Electrochem. Soc, 1990, 137: 29
- 33 Kohjiya S, Hoyiuchi T and Yamashita S. Abstracts of 3th international symposium on polymer electrolytes. Farance, 1991, 143
- 34 Hardy L C and Shriver D F. J. Am. Chem. Soc, 1985, 107: 3823
- 35 Siddiqui J A and Wright P V. Polym. Commun, 1987, 20: 90
- 36 Watanabe M, Longmire M and Murray R W. J. Phys. Chem, 1990, 94 : 2614
- 37 Shi G, Uzawa K, Suzuki T, et al. Recent advances in fast ionconducting materials. World Scientific, 1990, 273
- 38 Xue K H, Skotheim T A, Lee H S, et al. Abstracts of 3th international symposium on polymer electrolytes. France, 1991, 92
- 39 Zhang S S, Liu Q G and Yand L L, et al. to be published
- 40 Gray F M, MacCallum J R and Vincent C A. Solid State Ionics, 1986, 18/19 : 256
- 41 Przyluski J and Wiezorek W. *ibid.*, 1989, 36 : 65
- 42 Stevens J R and Mellander B E. *ibid.*, 1986, 21 : 12
- 43 Chiang C K, Baucer B J and Briler R M. Polym. Commun, 1987, 28 : 34
- 44 Capuano F, Croce F, Pancro S, et al. Abstracts of 3th international symposium on polymer electrolytes, France, 1991, 84

Recent Advances in the Investigation of Polymeric Solid Electrolytes

Zhang Shengshui, Liu Qingguo

(Laboratory of Solid State Ionics, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083)

Yang Leiling

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing, 100013)

Farrington Gregory C

(Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104)

Summary This review summarizes the achievement and discusses the recent advances in the study of polymeric solid electrolytes, including the property improvement, proton - conducting polymers, single - ionic conductors, ion - electron - mixed conductors, inhomogeneous systems and so on.

Key words Polymeric solid electrolyte, Single - ionic conductor, Proton - conducting polymer, Solid battery, Electrochromic display