

ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОХРОМНИХ МАТЕРІАЛІВ

С. С. Фоманюк, В. О. Смілик, Г. Я. Колбасов, І. А. Русецький, М. О. Данілов

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: VitaliySmilyk@i.ua*

В огляді розглянуто явище електрохромізму, наведено основні характеристики електрохромних матеріалів, такі як спектральна ефективність та швидкодія. Показано особливості їхнього отримання, вплив методик синтезу та домішок на електрохромні характеристики. З великої кількості електрохромних матеріалів розглянуто оксиди деяких перехідних металів, в яких спостерігаються зміни окисно-відновних станів між р- та d-підрівнями. Це оксиди W, Ni, Nb, V, кожен з яких має свої особливі електрохромні властивості. Наприклад, за рахунок швидкої інтеркаляції під дією електричного поля протонів та іонів літію триоксид вольфраму вважається найбільш перспективним матеріалом, який вже використовують у смартсклі та сенсорах водню. Матеріали на основі оксиду нікелю володіють анодним електрохромним ефектом, які можна використовувати в парі з катодними електрохромними матеріалами, схожими по кольору забарвлення, такими як оксиди ніобію та ванадію. Оксид ніобію цікавий механічною стійкістю плівок та спектральними характеристиками, основна ефективність електрохромного забарвлення яких припадає на видиму область. Для оксидних сполук ванадію спостерігається поєднання термохромних та електрохромних властивостей, що дає змогу керувати їхнім поглинанням залежно від температури. Ця властивість цікава для створення термооптичних камуфлюючих пристроїв військового та цивільного використання. З органічних електрохромних матеріалів виділено матеріали на основі політіюфену, поліаніліну та фталоціанінових комплексів міді та нікелю. Ці матеріали володіють мультихромними властивостями залежно від прикладеного потенціалу та мають високу ефективність електрохромного ефекту за рахунок вузької спектральної області поглинання.

Ключові слова: електрохромізм, хромогенні матеріали, інтеркаляція, електрохромна ефективність

ВСТУП. У цьому огляді розглянуто низку перспективних електрохромних матеріалів, їхні переваги, сфери застосування та деякі напрямки майбутніх розробок. Порівнюються електрохромні властивості таких матеріалів, як оксиди перехідних металів, фталоціанінові комплекси деяких металів, похідні політіофену та поліаніліну.

Хромогенні матеріали [1] (тобто такі матеріали, які володіють електрохромними, фотохромними або термохромними властивостями), на сьогодні актуальні для використання в галузі електроніки, матеріалознавства, альтернативної енергетики [2].

Одним із перспективних напрямків подальшого розвитку хромогенних матеріалів є дослідження електрохромних властивостей плівок органічних та неорганічних речовин, таких як оксиди металів, барвники, полімери та фталоціанінові комплекси. Електрохромізм називають явище зворотної зміни оптичних властивостей матеріалу (спектру світлопропускання) під дією електричного поля. Електрохромний ефект пов'язаний з інжекцією електронів та інтеркаляцією катіонів (водню, лужних металів) під дією електричного поля у контакт з електролітом (рис. 1).

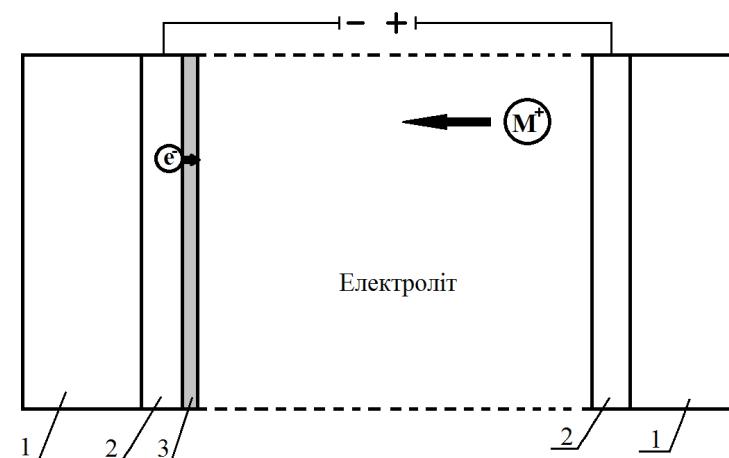


Рис. 1. Принципова схема електрохромного пристрою, де:

1 – скло;
2 – прозорий шар, що проводить струм;
3 – електрохромна плівка.

Fig. 1. Schematic diagram of an electrochromic device, where:

1 – Glass;
2 – A transparent layer that conducts current;
3 – Electrochromic float.

Використання електрохромних плівок є актуальним з метою розроблення технологій виготовлення таких пристроїв, як

«розумне» скло і «розумний» папір, гнучкі дисплеї, суперконденсатори і тонкоплівкові сенсори [3] (рис. 2).



Рис. 2. Використання електрохромних матеріалів

Fig. 2. Use of electrochromic materials.

На сьогодні відомо, що електрохромними властивостями володіє низка органічних та неорганічних матеріалів. Всі електрохромні матеріали поділяють на три типи: перший тип – це ті, які змінюють свій колір, знаходячись в розчиненому стані, наприклад, метилвіологен; другий тип включає матеріали, які за рахунок переносу електрона починають утворювати на електроді тверді забарвлені продукти (гептилвіологен); третій тип – це матеріали, які нанесено на електрод у вигляді твердих плівок і змінюють вони свій колір завдяки електронно-йонним процесам в їхньому об'ємі, зокрема, плівки оксидів перехідних металів. Електрохромні матеріали третього типу залежно від переносу електрона в той чи інший бік поділяють, своєю чергою, на дві основні категорії, а саме на катодні та анодні [4, 5]. Катодні електрохромні матеріали змінюють колір за рахунок зовнішньої поляризації катоду, на який їх нанесено. Анодні ж, навпаки, – за рахунок поляризації аноду, покритого шаром такого матеріалу [4]. Електрохромізмом володіють майже всі оксиди металів. Але найбільш ефективними неорганічними електрохромними матеріалами є оксиди перехідних металів, в яких спостерігають зміни окисно-відновних станів між r - та d -підрівнями [6]. Оксиди Ti, Nb, Mo, Ta, W (як правило, група VI–B) є оксидами катодного електрохромізму; Ce, Mn, Fe, Co, Ir, Rb і Ni (група VIII) – оксиди анодного електрохромізму. Ванадій проявляє проміжні властивості, залежно від ступеню окислення він може бути як катодним, так і анодним електрохромним матеріалом [7].

У зазначеному огляді ми розглянемо властивості деяких електрохромних матеріалів, які перспективні для використання

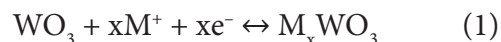
у різних пристроях. На сьогодні вже відомі приклади практичного використання електрохромних матеріалів у дисплеях та інформаційних табло, газових сенсорах та оптичних модуляторах. Комерціалізація ЕС-дисплеїв почалася вже давно. У 1970-х роках дослідні лабораторії Philips повідомили про перший простий монохромний прототип ЕХ-цифрового дисплея на основі гептил віологену, який має високі показники строку експлуатації (понад 10^5 циклів). Успішна демонстрація цього дисплея значно стимулювала глобальний інтерес до матеріалів ЕС та прискорила відповідні НДДКР та комерціалізацію [8].

На сьогодні розроблено технології виготовлення твердотільних пліткових матеріалів на основі політіюфенів оксидів та барвників, де електроліт замінено на полімери та іонні рідини. Цей хід дозволив позбутися основного недоліку електрохромних матеріалів – герметизації електроліту. Але час спрацювання обмежений швидкістю електрохімічних реакцій (не менше 1–2 с), що дозволяє використовувати такі матеріали для електронних книг, прозорих інформаційних табло [9] та у смартвікнах в авто, літаках та будинках [10]. Основна їхня перевага – це низьке енергоспоживання та відносно проста технологія виготовлення. Матеріали з електрохромними властивостями також використовують і для газових сенсорів – водню, NO_2 , NO , NH_3 , H_2S [11–13]. Також інтенсивно йде розроблення матеріалів з електрохромними властивостями для військових цілей. А саме камуфляжних тканин та скла для адаптивного маскування за видимого [14] та ІЧ-освітлення. Їхня здатність до терморегуляції можна використати для гасіння дії ІЧ-детекторів,

військового адаптивного маскування та модуляції випромінювальної здатності космічних апаратів. Під час поширення ІЧ-світла в атмосфері ІЧ-сигнал від об'єкту в середньохвильовій інфрачервоній ділянці (MWIR) (3–5 мкм) поглинатиме електрохромний матеріал і він не буде відрізнятися від сигналу атмосферного фону [15].

ТРИОКСИД ВОЛЬФРАМУ (WO_3). Типовим прикладом електрохромних матеріалів на основі оксидів перехідних металів є триоксид вольфраму [6]. Порівняно з пристроями, заснованими на інших неорганічних електрохромних матеріалах, електрохромні пристрої на основі триоксиду вольфраму, зазвичай, володіють більш швидким часом спрацювання за зміни напруги і більшою ефективністю забарвлення [16]. Тонкі покриття вольфраматів металів також володіють електрохромними властивостями, які аналогічні властивостям аморфних тонких покриттів триоксиду вольфраму, але з додатковими смугами поглинання світла [16]. Високі показники електрохромізму та відносно прості способи отримання триоксиду вольфраму дають йому значну перевагу над іншими електрохромними оксидами. Різниця в оптичних властивостях триоксиду вольфраму залежить тільки від його структури. Так, полікристалічний оксид вольфраму володіє високим коефіцієнтом відбивання світла (особливо в ближній інфрачервоній області), тоді як аморфний оксид вольфраму більш поглинає світло, ніж відбиває його [17, 18]. Забарвлення та наступне знебарвлення плівок WO_3 здійснюється завдяки процесам подвійної інжекції електронів та іонів в об'єм плівки [6]. Результат такої подвійної інжекції – зміна кольору забарв-

лення WO_3 від прозорого до темно-синього завдяки утворенню нестехіометричних сполук типу воднево-вольфрамових бронз. Кінцеві $W=O$ або місткові $W-O-W$ зв'язки атомів вольфраму з киснем частково обриваються за рахунок утворення киснем зв'язків з іонами водню чи металів [19]. Електрохімічну реакцію цього процесу представлено так:

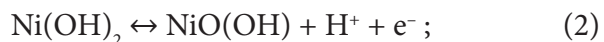


Розмір іонів M^+ впливає на швидкість їхньої дифузії в об'єм плівок триоксиду вольфраму; збільшення величини цих іонів призводить до сповільнення дифузії і як наслідок, – до зменшення швидкодії [20]. Коефіцієнт дифузії сильно пов'язаний з будовою прошарків WO_3 . Нугай та ін. [21] повідомляють, що коефіцієнт дифузії літію збільшується від $3 \cdot 10^{-12}$ до $1,5 \cdot 10^{-9}$ при зменшенні густини прошарку WO_3 з 5,8 до 3,38 г/см². Для тонких плівок, що містять гідроксильні групи і воду, можуть бути відхилення від стехіометрії, що значною мірою позначається на їхній густині [22]. Отримання WO_3 заданої густини та структури повністю залежить від методу та параметрів осадження плівок цього оксиду. Властивості таких електрохромних плівок будуть відрізнятися залежно від методу їхнього отримання та подальшого оброблення [6]. Електрохромні плівки триоксиду вольфраму можна отримати різними методами [23, 24], такими як випаровування [25], розпилення [26], хімічне випаровування [27] золь-гель-переходом [20]. Загалом їх поділяють на фізичні та хімічні. Грандвіс у своєму огляді повідомляє детально про всі відомі методи отримання триоксиду вольфраму [22]. Кожен метод отримання

має свої переваги та недоліки, але загалом триоксид вольфраму аморфної структури зі вмістом води має швидкодію 2–10 с та ефективність від 50–120 см²/Кл залежно від методу отримання [22]. Візуальний, або апаратний моніторинг водню плівками WO₃ є також важливим завданням перспективного використання електрохромних оксидів. Так, наприклад, плівки WO₃, покриті тонким каталітично активним шаром платини, за дії молекулярного водню набувають синього забарвлення, інтенсивність якого визначає концентрація водню в газовій суміші. При контакті з каталізатором, нанесеним на поверхню плівки WO₃, молекула H₂ дисоціює на протони. Найчастіше для цієї мети використовують такі каталітично активні матеріали, як платина і паладій. Подібно до механізму електрохромного ефекту, ця хеміхромна реакція оборотна, тому що за дії кисню на плівку WO₃/Pt атоми W^V окислюються до W^{VI} і вона знову стає прозорою. Лабораторні випробування газохромних плівок оксиду вольфраму, представлені у [28], показали, що збільшення вмісту водню в повітрі призводить до швидшого встановлення рівноваги реакцій відновлення воднем плівки WO₃/Pt. При цьому чутливість плівки в межах 0–10 об. % водню в повітрі відповідає вибухонебезпечному вмісту цього газу ≥ 4 об.%. Таким чином показано, що триоксид вольфраму з широкою смугою поглинання в ІЧ-області та високою швидкодією є перспективним матеріалом для використання в смартвікнах, газових сенсорах та оптичних модуляторах світла [22].

ОКСИД НІКЕЛЮ (NiO). Оксид нікелю – це анодний електрохромний матеріал 3-го типу. NiO зворотно забарвлюється у корич-

невий колір за анодної поляризації. Оксид нікелю доцільно використовувати разом із катодними електрохромними матеріалами, такими як оксиди ніобію чи вольфраму. Процеси забарвлення оксиду нікелю відбуваються як за рахунок зворотної інтеркаляції протонів, так і гідроксильних груп [29]. Процеси зворотного забарвлення можна описати рівняннями 2–5:



де NiO(OH) – окислена форма оксиду нікелю, що забарвлена в темно-коричневий колір, а NiO або Ni(OH)₂ – відновлена форма, яка має прозорий або світло-зелений колір. Оксид нікелю зворотно забарвлюється в лужних водних розчинах та неводних електролітах, що містять іони літію або інших рідкоземельних металів [6]. NiO отримують багатьма методами, загалом їх можна розділити на фізичні, хімічні та електрохімічні. Кожен із методів отримання впливає на процеси організації структури плівки, що складається з блоків NiO₆ як окремих кластерів її будови [6]. Найбільш поширені методи отримання оксиду нікелю – це напилення або випаровування в розрідженому чи інертному газовому середовищі. Як матеріал нанесення використовують порошок або таблетку оксиду нікелю як вихідного матеріалу, що в умовах розрідження переходить у рідкий чи газоподібний стан. Оксид нікелю, як і інші тонкі плівки, напиляють у вакуумі магнетронним DC- та RF-напиленням. Вперше плівку оксиду нікелю напилили в 1986 році

реактивним магнетронним напиленням [30]. Плівки, отримані DC- та RF-магнетронним напиленням, мають полікристалічну структуру з розмірами кристалів від 3 до 150 нм залежно від умов напилення [31]. Така структура отриманих плівок призводить до неповного їхнього знебарвлення за електрохромного циклювання. Для вирішення цієї проблеми, що пов'язана зі слабкою провідністю електронів, автори роботи [32] проводили напилення оксиду нікелю разом із невеликими домішками оксиду магнію та алюмінію. На електрохромні властивості, а особливо на час відгуку, впливають також дефекти плівок. Встановлено, що збільшення кількості дефектів та розірваних хімічних зв'язків кисню з нікелем у напилених плівках NiO призводить до прискорення процесів інтеркаляції та деінтеркаляції протонів в об'єм плівки [33]. Нанесення незначної кількості металевого нікелю на підкладку модифікованого індієм діоксиду олова також сприяє підвищенню електрохромної швидкодії процесів за рахунок вклинення металевих фрагментів у плівку та прискорення цим самим процесів електрохімічного окиснення та відновлення [34]. Загалом автори роботи [30] відзначають високий строк служби плівок, отриманих методами напилення, що становить близько $2 \cdot 10^4$ циклів забарвлення – знебарвлення. Цікавим кроком є синтез заданої структури гідроксиду нікелю, що визначається умовами синтезу та спеціальними добавками. Ці дії сприяють утворенню подвійної структури гідроксиду нікелю з оксидами кобальту, алюмінію, міді та багатьма іншими, яка сприяє появі нових кольорів електрохромного забарвлення, підвищенню швидкодії та електро-

хромної ефективності [35]. Крім електрохромних властивостей, плівки гідроксиду нікелю також володіють хеміхромним ефектом в атмосфері хлору. Плівка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сама по собі не може взаємодіяти із хлором, оскільки для її забарвлення і подальшого використання як чутливого до хлору елемента оптичного газового сенсора, їй потрібно лужне середовище на поверхні. Присутність на поверхні лужного розчину дає можливість проходженню окисно-відновних реакцій, в результаті яких покриття $\text{Ni}(\text{OH})_2$ забарвлюється в темно-коричневий колір при контакті з хлором, який за своєю природою є сильним окисником. У результаті спостерігаємо зменшення величини інтенсивності пропущеного світла. Зі збільшенням вмісту хлору в повітрі плівка інтенсивніше забарвлюється, що дозволяє визначати вміст хлору в повітрі [36].

Таким чином знайдено, що окид нікелю є також досить ефективним анодним електрохромним матеріалом, і незважаючи на те, що електронна провідність в окисленому стані (NiOOH) на порядок менша, ніж у $\text{Ni}(\text{OH})_2$, її можна підвищити допуванням оксидними сполуками металів (Mn, Al, Co та ін.), що дозволяє йому не поступатися електрохромною ефективністю та швидкістю процесу забарвлення порівняно з іншими електрохромними матеріалами. Такі підходи до синтезу сприяють також ефективному використанню гідроксиду нікелю в газових сенсорах та індикаторних приладах.

ОКСИД НІОБІЮ. Оксид ніобію – це малодосліджений, перспективний електрохромний матеріал [37]. Стехіометричні оксиди ніобію існують у формах NbO , Nb_2O_3 , NbO_2 , Nb_2O_5 [38]. Вважається, що п'ятиоксид ніо-

бію відомий також як ангідрид ніобієвої кислоти, він – один із найстійкіших хімічних матеріалів із високими показниками механічної зносостійкості [38]. Отримують п'ятиоксид ніобію окисненням металічного ніобію на повітрі, гідролізом ніобітів лужних металів, а також осадженням розчиненого ніобію у фтор-водневій кислоті за дії концентрованих розчинів лугів чи аміаку [39]. П'ятиоксид ніобію використовують у металургії для виробництва твердих матеріалів та в оптиці як добавку для скла з високим оптичним показником заломлення [39]. За останні 15 років широко досліджують можливості отримання покриттів з оксиду ніобію (V) і застосування їх в електрохромних елементах, комірках сонячних елементів та як каталізаторів [37]. Перша згадка про електрохромні властивості п'ятиоксиду ніобію належить Рейчману і Барду в 1980 р. [40]. Електрохромізм вони спостерігали на зразках плівок Nb_2O_5 , отриманих окисненням металічного ніобію на повітрі за температури 500 °C протягом 10 хвилин. Такі плівки забарвлювали темно-синім кольором за рахунок інтеркаляції іонів водню чи літію [41] та мали швидку кінетику 1–2 сек на металічній підкладці. Оксид ніобію можна отримати CVD-методом [42], магнетронним розпиленням [43], електрохімічним методом [44] та золь-гель-методом [33 45*]. Досить перспективними є електрохімічний та золь-гель-методи отримання тонких плівок Nb_2O_5 . У більшості праць плівки Nb_2O_5 отримують золь-гель-методом із розчинів алкоголятів $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ [46, 47] або хлор-алкоголятів ніобію, розчину NbCl_5 у пропанолі [48, 49] чи етанолі [50]. Плівки, отримані цим методом, мають високий контраст та ефективність забарвлення, яка становить

22 $\text{cm}^2/\text{Кл}$ за довжини хвилі 600 нм [51–53]. У [53] відмічається, що плівки Nb_2O_5 , отримані золь-гель-методом із використанням різних вихідних речовин, мають однакові електрохромні властивості. Головним чином на електрохромні властивості впливає морфологія та структура оксидної плівки, що дуже залежить від процесу формування гелю Nb_2O_5 та його подальшого термооброблення. Так, автори статті [54] відмічають, що додавання ПАР тритон X-100 до гелю $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ і подальше його термооброблення за температури 500 °C призводить до отримання плівки Nb_2O_5 ТТ-структури з голчастою морфологією покриття. Авелланеда та ін. [55], а також Сміт та ін. [56] у своїх публікаціях доводять, що саме плівки аморфного Nb_2O_5 ТТ-структури є одними з найкращих електрохромних матеріалів свого роду. Їхній контраст забарвлення досягає 70 % у видимій області, а кінетика забарвлення – знебарвлення не більше 120 секунд.

Відомих публікацій з електрохімічного отримання плівок Nb_2O_5 є дуже мало, їх присвячено переважно анодуванню металічного ніобію [57] або катодному осадженню з неводних розчинів електролітів [58]. Такі плівки – ефективний електрохромний матеріал, основна смуга поглинання в забарвленому стані якого припадає на видиму область. Але із-за широкої забороненої зони (близько 4 еВ) у нього спостерігають сповільнені дифузійні процеси інтеркаляції іонів та іжекції електронів, прискоренню яких сприяє тільки нанесення таких плівок на металічну поверхню.

ДІОКСИД ВАНАДІЮ. Незважаючи на те, що діоксид ванадію (VO_2) є кандидатом на широкі дослідження щодо його термохромних властивостей, він володіє також

і електрохромними властивостями, які тісно пов'язані з модулюванням ІЧ-випромінювання [59]. Електрохромний ефект в VO_2 спостерігається в широкій області ІЧ-випромінювання від 650 до 2500 нм при прикладенні напруги від 0 до 2,5В в іонних рідинах. Ця особливість дає можливість ефективно використовувати електрохромні плівки діоксиду ванадію для відбиття ІЧ-випромінювання залежно від прикладеної напруги. У дослідженні [60] було виготовлено непрозору плівку VO_2 , з моноклінного порошку VO_2 . Вона демонструє виражену кольірну модуляцію від помаранчевого до зеленого та синього, пов'язану з явищем аморфізації – рекристалізації під час електрохімічної взаємодії з іонами літію. Оцінка електрохромної ефективності плівок оксиду ванадію варіюється від 22 [61] до 33 $\text{cm}^2/\text{Kл}$ [62]. Позитивними властивостями електрохромних плівок оксиду ванадію є їхній широкий спектр забарвлення в ІЧ-області, а також здатність до мультиспектрального за прикладення потенціалу. Негативною властивістю є їхня розчинність у водних середовищах, що робить неможливим використання їх у водних електролітах та здорожчує вартість електрохромних пристроїв на їхній основі.

ПОЛІАНІЛІН. Поліанілін є перспективним, на відміну від інших електропровідних полімерів, завдяки своїй високій провідності, малій вартості виробництва і механічній гнучкості. Поліанілін особливо привабливий тим, що він має три стани окиснення з різним кольором [63]. Тому його можна використовувати в електрохромних пристроях і суперконденсаторах. З поліаніліну можна виробляти різні електрохромні покриття, зокрема вікна

зі змінним кольором, дзеркала. В [64] показано вплив іонів міді на структуру та електрохромні властивості поліаніліну. Порівняно з чистим поліаніліном, плівки поліаніліну, леговані міддю, демонструють кращу здатність до ІЧ-модуляції. Синтез поліаніліну найчастіше проводять шляхом електрохімічної полімеризації аніліну в кислому середовищі [64]. Вони володіють катодним електрохромним ефектом в широкій області видимого випромінювання з максимумом при 500 нм. Було виявлено, що час відгуку та ефективність забарвлення плівок PANI/ITO склали 15 с та 8,85 $\text{cm}^2/\text{Kл}$ відповідно [64]. Окрім електрохромних властивостей, тонкі плівки поліаніліну володіють ще хеміхромними властивостями. Так, наприклад, автори відмітили їхню зворотну зміну забарвлення при дії аміаку в межах від 0 до 1000 ppm [65]. Тому поліанілін можна вважати багатообіцяючим електрохромним матеріалом завдяки широкій області оптичного поглинання та простоті отримання.

ПОЛІТІОФЕН. Політіофен – це полімеризований тіофен, гетероцикл сірки. Цікавою оптичною властивістю цього матеріалу є реакція на подразники навколишнього середовища із-за різкої зміни кольору у відповідь на зміни температури та прикладеного потенціалу. Зміни як у кольорі, так і в провідності викликані одним і тим самим механізмом, тому їх можна використовувати як електрохромні датчики, які можуть забезпечувати низку оптичних і електронних відгуків. У [66] повідомляється, що згідно з спектроскопічними дослідженнями було виявлено, що при прикладенні напруги в 1В плівка змінює забарвлення з пурпурового до прозорого стану. У праці

[67] показано, що комплекс політіофену з рутенієм дає можливість володіти мультихромними властивостями залежно від прикладеного потенціалу. Спостерігаємо зміну п'яти кольорів забарвлення при зміщенні потенціалу від -2 до 1,5 В у літійвмісному апротонному електроліті. Політіофен володіє широким спектром електрохромного забарвлення з високою ефективністю 242 см²/Кл [68]. Окрім поліаніліну та політіофену існує ще ціла низка електрохромних полімерних матеріалів, такі як поліметиланілін, політолуїдин, поліамінофенол, які залежно від прикладеного потенціалу змінюють свій колір забарвлення [69].

ФТАЛОЦІАНІН. Фталоціаніни – це похідні внутрішньокмплесних сполук фталоціаніну, колір яких дуже залежить від металу комплексоутворювача (Fe, Ni, Co, Cu, та ін.). Їх застосовують як пігменти з високим коефіцієнтом поглинання. Основні міркування щодо використання фталоціанінів як електрохромних матеріалів – в їхній універсальності заміщення майже більшістю металевих і деяких неметалевих елементів як ліганду комплексоутворювача фталоціаніну [70,71]. Оскільки незаміщені фталоціаніни є нерозчинними, заміна різними функціональними частинами підвищує їхню розчинність у звичайних органічних розчинниках, що сприяє їхньому хімічному нанесенню на підкладку та впливає на їхні електрохромні властивості. Електрохромні вимірювання показують, що фталоціанінові комплекси на основі міді, нікелю та заліза мають чудові електрохромні характеристики, високий оптичний контраст, короткий час відгуку та високу електрохромну ефективність [69–72]. Не поступаються в ефективності та швидкодії

і фталоціанінові комплекси на основі цирконію та гафнію [73]. Ця робота доводить, що лігандом фталоціанінового комплексу може бути метал, оксид якого не володіє високими електрохромними показниками як у випадку ліганду нікелю чи міді [73]. Зміна кольору забарвлення відбувається також за рахунок оборотної електрохімічної реакції фталоціанінового комплексу з іонами хлору, що призводить до зміни структури молекули та спектральної характеристики як результат [73]. Висока електрохромна ефективність фталоціанінових комплексів досягається за рахунок їхньої вузької смуги оптичного поглинання та вузького діапазону потенціалів окиснення та відновлення під час електрохромних перетворень [73].

Для порівняння наведено показники електрохромної ефективності (таблиця 1), виміряної в певній спектральній області для деяких вищезгаданих матеріалів.

Табл. 1

Порівняння ефективності деяких електрохромних матеріалів

Table 1

Comparison of the efficiency of some electrochromic materials.

Матеріал	Електрохромна ефективність CE см ² /Кл	Посилання
WO ₃	52–120 (λ=950 нм)	[74]
NiO	46 (λ=350 – 380 нм)	[75]
Nb2O5	22 (λ=600 нм)	[51–53]
VO ₂	33 (λ=500–1000 нм)	[62]
Політіофен	242 (λ=750 нм)	[67]
Фталоціанін	211–346 (λ=650 – 750 нм)	[71–73]
Поліанілін	9 (λ=520 нм)	[64]

ВИСНОВКИ. Зі швидким розвитком науки і технологій попит на електрохромні матеріали продовжуватиме зростати. Незважаючи на те, що в світі існує багато досліджень електрохромних матеріалів, все ще є проблеми, які потребують вирішення. Для підвищення їхніх характеристик використовують різні допанти і сенсibilізатори, наприклад, барвники. Також значний вплив мають і способи отримання таких матеріалів – хімічний, електрохімічний, термохімічний синтез, або комбіновані методи синтезу. Причому актуальним є не тільки збільшення ефективності електрохромних матеріалів, а й здешевлення їхнього виробництва. З огляду літератури було встановлено, що найбільш ефективними неорганічними електрохромними матеріалами є оксиди перехідних металів, зокрема вольфраму, ванадію, нікелю, ніобію, які проявляють найкращі показники швидкодії (2–10 с) та ефективності від 50 до 120 см²/Кл. Електрохромна ефективність органічних та неорганічних електрохромних матеріалів варіюється від одиниць см²/Кл до кількох сотень, причому іноді за допомогою сенсibilізації вдається підвищити їхню ефективність у кілька разів. Висока електрохромна ефективність проявляється також у фталоціанінових комплексах. Плівки на основі політіофену демонструють мультихромні властивості в діапазоні потенціалу від -2 до 1,5 В. Завдяки своїм властивостям електрохромні матеріали знайшли своє використання у різноманітних галузях науки і техніки. Зокрема, матеріали на основі триоксиду вольфраму та політіофену вже використовують у смартсклі, гнучких дисплеях, суперконденсаторах, тонкоплівкових сенсорах.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми 330 Е «Синтез та фізико-хімічні властивості гібридних нанокомпозитів та гетероструктур на основі модифікованих оксидів металів, поліоксометалатів, барвників та вуглецевих наноструктур для електрохромних, сенсорних і фотоелектрохімічних систем різного призначення». Номер державної реєстрації роботи 0124U000956.

PROPERTIES AND PROSPECTS OF USAGE OF ELECTROCHROMIC MATERIALS.

S.S. Fomanyuk, V.O. Smilyk, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskiy, M.O. Danilov

Institute of General and Inorganic Chemistry named after V. I. Vernadsky, NAS of Ukraine, 32/34 Akademika Palladina ave., 03142 Kyiv, Ukraine

e-mail: VitaliySmilyk@i.ua

The review considers phenomenon of electrochromism, presents the main characteristics of electrochromic materials, such as spectral efficiency and switching speed. The features of their preparation influence of synthesis methods and impurities on electrochromic characteristics are shown. From a large number of electrochromic materials, oxides of some transition metals are considered, in which changes in redox states between p- and d- sublevels are observed. These are oxides W, Ni, Nb, V, each of which has its own special electrochromic properties. For example, due to the rapid intercalation under the action of an electric field of

protons and lithium ions, tungsten trioxide is considered the most promising material, which is already used in smart glasses and hydrogen sensors. Materials based on nickel oxide have an anodic electrochromic effect, which can be used in conjunction with cathodic electrochromic materials similar in color, such as niobium and vanadium oxides. Niobium oxide is interesting as mechanically stable films with wide spectral characteristics, the main efficiency of electrochromic coloring of which falls on the visible region. For oxide compounds based on vanadium, a combination of thermochromic and electrochromic properties was observed, which makes it possible to control their absorption depending on the temperature. This property is interesting for creation of thermo-optic camouflage devices for military and civilian use. Among organic electrochromic materials, materials based on polythiophene, polyaniline and phthalocyanine complexes of copper and nickel have been isolated. These materials have multichromic properties depending on applied potential and have high efficiency of electrochromic effect due to narrow spectral absorption region.

Keywords: electrochromism, chromogenic materials, intercalation, electrochromic efficiency.

ЛІТЕРАТУРА

1. Granqvist C. G., Green S., Niklasson G. A., Mlyuka N. R., von Kraemer S., Georen P. Advances in chromogenic materials and devices. *Thin Solid Films*. 2010. **518** (11). P. 3046–3053.
2. Яковлева, Д. С. Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия. *Дисс. на соискание степени к. ф.-м. н., Петрозаводск*, 2015.
3. Pereira L. In *Electrochromic materials for smart devices*, EPoSS Annual Forum, Lisbon, Lisbon, 2010.
4. Niklasson G. A., Berggren L., Jonsson A., Ahuja R., Skorodumova N.V., Backholm J., Strømme M. Electrochemical studies of the electron states of disordered electrochromic oxides. *Sol. Ener. Mat. & Sol. Cell*. 2006. **90** (4). P. 385–394.
5. Monk M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. *Electrochromism: fundamentals and applications*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH. 1995. 216 p.
6. Granqvist C. G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier in Amsterdam, New York. 1995. 633 p.
7. Ziegler J. P., Howard B. M. Applications of reversible electrodeposition electrochromic devices. *Sol. Ener. Mater. & Sol. Cell*. 1995. **39**. P. 317–331.
8. Schoot C. J., Ponjee J. J., van Dam H. T., van Doorn R. A., Bolwijn P. T. New electrochromic memory display. *Appl. Phys. Lett.* 1973. **23**. P. 64–65.
9. Gu C., Jia A. B., Zhang Y. M., Zhang S. X. A. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chem. Rev.* 2022. **122** (18). P. 14679–14721.
10. Aldawoud A. Conventional fixed shading devices in comparison to an electrochromic glazing system in hot, dry climate. *Ener. and Build.* 2013. **59**. P.104–110.
11. Boulova M., Gaskov A., Lucazeau G. Tungsten oxide reactivity versus CH₄, CO and NO₂ molecules studied by Raman spectroscopy. *Sens. and Act. B: Chem.* 2001. **81** (1). P. 99.
12. Lee D. S., Nam K. H., Lee D. D. Effect of substrate on NO₂-sensing properties of WO₃ thin film gas sensors. *Thin Sol. Film*. 2000. **375**. P.142–146.
13. Qu W. M., Wlodarski W. A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature. *Sens. and Act. B: Chem.* 2000. **64**. P. 42–48.

14. Wang J., Zhang L., Zhan W., Dong J., Ma Y., Li J., Li W., Zhang C. Dual polymer electrochromic adaptive camouflage devices for multiple environments based on quaterthiophene polymer and optional ion storage layers. *Chem. Engin. J.* 2024. **483**. P.1–7.
15. Niu J., Wang Y., Zou X., Tan Y., Jia C., Weng X., Deng L. Infrared electrochromic materials, devices and applications. *Appl. Mat. Tod.* 2021. **24**. P.101073.
16. Dinh N. N., Ninh D. H., Thao T. T., Vo-Van T. Mixed Nanostructured Ti–W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows. *J. Nanomat.* 2012. 2012 (5). P.1–7.
17. Corgan S. F., Plante T. D., Parker M. A., Rauh R. D. Solar modulation in a- WO_3 /a- IrO_2 and c- $\text{K}_x\text{WO}_{3+(x/2)}$ /a- IrO_2 complementary electrochromic windows. *Sol. Ener. Mat.* 1987. **16** (5). P. 371–382.
18. Svensson J. S. E. M., Granqvist C. G. Electrochromic coatings for smart windows: Crystalline and amorphous WO_3 films. *Thin Solid Films.* 1985. **126** (1–2). P. 31–36.
19. Lee S.-H., Cheong H. M., Tracy S. E., Mascarenhas A., Pitts R., Jorgensen G., Deb S. K. Influence of microstructure on the chemical diffusion of lithium ions in amorphous lithiated tungsten oxide films. *Elec. Act.* 2001. **46** (22). P. 3415–3419.
20. Cronin J. P., D Tarico. J., Tonazzi J. C. L., Agrawal A., Kennedy S. R. Microstructure and properties of sol–gel deposited WO_3 coatings for large area electrochromic windows. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1993. **29** (4). P. 371–386.
21. Nagai J., Kamimori T., Mizuhashi M. Transmissive electrochromic device. *Sol. Ener. Mat.* 1986. **14** (3–5). P.175–184.
22. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2000. **60** (3). P. 201–262.
23. Deneuville A., Gerard P., Billa R. Principles and Operation of an all Solid State display based on a-“ WO_3 ”. *Thin Sol. Film.* 1980. **70** (2). P. 203–223.
24. Judeinstein P., Livage J., Zarudiansky A., Rose R. An “all gel” electrochromic device. *Sol. St. Ion.* 1988. **28–30** (2). P.1722–1725.
25. Bohnke O., Bohnke C., Robert G., Carquille B. Electrochromism in WO_3 thin films. II. LiClO_4 -dioxolane–water electrolytes. *Sol. St. Ion.* 1982. **6** (3). P. 267–273.
26. Green M., Smith W. C., Weiner J. A. A thin film electrochromic display based on the tungsten bronzes. *Thin Sol. Film.* 1976. **38** (1). P. 89–100.
27. Gesheva K. A., Ivanova T., Marsen B., Cole B., Miller E. L., Hamelmann F. Structural and surface analysis of Mo–W oxide films prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Surf. and Coat. Tech.* 2007. **201**. P. 9378–9384.
28. Shpak I., Fomaniuk S., Kolbasov G., Krasnov Y. New hydrogen-sensitive films based on V_2O_5 and WO_3 with Pt catalyst. *Fr. Ukr. J. Chem.* 2013. **1** (1). P. 54–58.
29. Nemetz A., Temmink A., Bange K., de Torresi S. C., Gabrielli C., Torresi R., Goff A. H.–L. Investigations and modelling of e-beam evaporated $\text{NiO}(\text{OH})_x$ films. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1992. **25**. P. 93–103.
30. Svensson J. S. E. M., Granqvist C. G. Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows: Optical properties and coloration mechanism. *Appl. Phys. Let.* 1986. **49**. P.1566–1568.
31. Song X. Y., He Y. X., Lampert C. M., Hu X. F., Chen X. F. Cross-sectional high-resolution transmission electron microscopy of the microstructure of electrochromic nickel oxide. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2000. **63**. P. 227–235.
32. Avendaño E., Azens A., Isidorsson J., Karmhag R., Niklasson G. A., Granqvist C. G. Optimized nickel-oxide-based electrochromic thin

- films. *Sol. St. Ion.* 2003. **165**. P. 169–173.
33. Ahn K.-S., Nah Y.-C., Sung Y.-E. The role of defects on the electrochromic response time of sputter-deposited Ni oxide films. *Sol. St. Ion.* 2003. **156** (3–4). P. 433–437.
34. Kotok V., Kovalenko V. Investigation of the electrochromic properties of Ni (OH)₂ films on glass with ITO-Ni bilayer coating. *East.-Eur. J. Ent. Tech.* 2018. **3** (5). P. 55–61.
35. Kovalenko V., Kotok V., Murashevych B. Layered Double Hydroxides as the Unique Product of Target Ionic Construction for Energy, Chemical, Foods, Cosmetics, Medicine and Ecology Applications. *Chem. Rec.* 2024. **24**. P.1–22.
36. Fomanyuk S. S. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517300680#cor-0005mailto:fomanyuk@gmail.com>, Kolbasov G. Ya. <mailto:kolbasov@ionc.kiev.ua>, Chernii V. Ya., Tretyakova I. N. Gasochromic α,β -Ni(OH)₂ films for the determination of CO and chlorine content. *Sens. and Act. B: Chem.* 2017. **244**. P.717–726.
37. Aegerter M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2001. **68**. P. 401–422.
38. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів. Київ: Педагогічна преса. 2000. 789 с.
39. Han J., Lan Y., Xu Z., Xu Y., Zhang H. Nb₂O₅ film optical properties and laser-induced damage by phase-change-driven tuning. *Ceram. Inter.* 2024. **50** (18). P. 32330–32337.
40. Reichman B., Bard A. J. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions. *J. Elec. Soc.* 1980. **127** (1). P. 241–242.
41. Reichman B., Bard A. J. The application of Nb₂O₅ as a cathode in non-aqueous lithium cells. *J. Elec. Soc.* 1981. **128** (2). P. 344–346.
42. Maruyama T., Kanagawa T. Electrochromic properties of niobium oxide thin-films prepared by chemical-vapor-deposition. *J. Elec. Soc.* 1994. **141** (10). P. 2868–2871.
43. Yoshimura K., Miki T., Iwama S., Tanemura S. Niobium oxide electrochromic thin-films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Jap. J. Appl. Phys. Pt-2* 1995. **34**. P. L1293–L1296.
44. Lee G. R., Crayston J. A. Studies on the electrochemical deposition of niobium oxide. *J. Mat. Chem.* 1996. **6**. P.187–192.
45. Lee G. R., Crayston J. A. Sol-gel processing of niobium chloroalkoxides. *J. Mat. Chem.* 1994. **4** (7). P.1093–1100.
46. Özer N., Barreto T., Büyüklımanlı T., Lambert C. M. Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1995. **36** (4). P. 433–443.
47. Özer N., Chen D.-G., Lampert C. M. Preparation and properties of spin-coated Nb₂O₅ films by the sol-gel process for electrochromic applications. *Thin Sol. Film.* 1996. **277** (1–2): P.162–168.
48. Macek M., Orel B., Krasovec U. O. The Effect of Lithiation on the Electrochromism of Sol-Gel Derived Niobium Oxide Films. *J. Elec. Soc.* 1997. **144** (9). P. 3002–3010.
49. Macek M., Orel B. Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1998. **54** (1–4). P.121–130.
50. Livage J., Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2001. **68** (3–4): P. 365–381.
51. Pawlicka A., Atik M., Aegerter M. A. Synthesis of Nb₂O₅ Thin-films for electrochromic devices. *J. Mat. Scien. Let.* 1995. **14** (22). P. 1568–1570.
52. Avellaneda C.O., Pawlicka A., Aegerter M. A. Two methods of obtaining sol-gel Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. *J. Mat. Scien.*

1998. **33** (8). P. 2181–2185.
53. Schmitt M., Heusing S., Aegerter M. A., Pawlicka A., Avellaneda C. O. Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1998. **54** (1–4). P. 9–17.
54. Hu L.-L., Wolf M., Grätzel M., Jiang Z.-H. Synthesis and properties of niobia films derived from niobium pentaethoxide. *J. Sol-Gel Scien. and Tech.* 1995. **5** (3). P. 219–226.
55. Avellaneda C. O., Vieira D. F., Al-Kahlout A., Leite E. R., Pawlicka A., Aegerter M. A. Solid-state electrochromic devices with Nb₂O₅:Mo thin film and gelatin-based electrolyte. *Elec. Act.* 2007. **53**. P.1648–1654.
56. Schmitt M., Aegerter M. A. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. *Elec. Act.* 2001. **46**. P. 2105–2111.
57. de Sa A. I., Rangel C. M., Skeldon P., Thompson G. E. Semiconductive Properties of Anodic Niobium Oxides. *Port. Elec. Act.* 2006. **24**. P. 305–311.
58. Kamada K., Mukai M., Matsumoto Y. Anodic dissolution of tantalum and niobium in acetone solvent with halogen additives for electrochemical synthesis of Ta₂O₅ and Nb₂O₅ thin films. *Elec. Act.* 2004. **49**. P. 321–327.
59. Nakano M., Shibuya K., Ogawa N., Hatano T., Kawasaki M., Iwasa Y., Tokura Y. Infrared-sensitive electrochromic device based on VO₂. *Appl. Phys. Let.* 2013. **103**. P.153503–153503.
60. Mjeiri I., Duttine M., Buffiere S., Labrugère-Sarroste C., Rougier A. From irreversible transformation of VO₂ to V₂O₅ electrochromic films. *Inor. Chem.* 2022. **61** (46). P.18496–18503.
61. Prasad A. K., Park J.-Y., Kang S.-H., Ahn K.-S. Electrochemically co-deposited WO₃-V₂O₅ composites for electrochromic energy storage applications. *Elec. Act.* 2022. **422**. P.140340.
62. Arier Ü. Ö. A., Uysal B. Ö. The electrochromic performances of single phase VO₂ nanoparticled films. *Surf. and Coat. Tech.* 2016. **302**. P. 482–486.
63. Gao Xia., Qin T., Deng L., Zhang P., Tang M., Li C., Xie H., Huang S. Enhancement of Electrochromic Properties of Polyaniline Induced By Copper Ions. *Res. Sq.* 2021. **1** (2). P.1–18.
64. Ninh D. H., Thao T. T., Long P. D., Dinh N. N. Characterization of Electrochromic Properties of Polyaniline Thin Films Electropolymerized in H₂SO₄ Solution. *Op. J. Org. Pol. Mat.* 2016. **6** (1). P. 31–37.
65. Tsyzh B. R., Aksimentyeva O., Olhova M. R., Horbenko Y. Сенсорні властивості плівок поліаніліну, отриманих на оптично-прозорих носіях. *Scien. Mes. LNU Veter. Med. and Biotech.* 2016. **18** (2). P. 121–125.
66. Chaudhary A., Pathak D., Tanwar M., Yogi P., Sagdeo P., Kumar R. Polythiophene-PCBM-Based All-Organic Electrochromic Device: Fast and Flexible. *ACS Appl. Elec. Mat.* 2019. **1** (1). P.1–6.
67. Guven N., Sultanova H., Ozer B., Yucel B., Camurlu P. Tuning of electrochromic properties of electrogenerated polythiophenes through Ru(II) complex tethering and backbone derivatization. *Elec. Act.* 2020. **329**. P.135134.
68. Giglioti M., Trivinho-Strixino F., Matsushima J. T., Bulhões L. O. S., Pereira E. C. Electrochemical and electrochromic response of poly(thiophene-3-acetic acid) films. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2004. **82** (3). P. 413–420.
69. Аксиментьева О., Конопельник О., Черпак В., Стахира П., Фечан А., Глушик И. Сопряженные полиаминоарены как электрохромные слои для неэмиссионных дисплеев. *Укр. Журн. Физ. Онт.* 2005. **1** (6). С. 27–33.
70. Mortimer R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Disp.* 2006. **27**. 2.
71. R. J. Mortimer. Organic electrochromic materials. *Elec. Act.* 1999. **44**. P. 2971.
72. Arockiam, J. B., Son, H., Han, S. H., Balamurugan, G., Kim, Y.-H., Park, J. S. Iron Phthalocyanine Incorporated Metallo-Supramolecular

Polymer for Superior Electrochromic Performance with High Coloration Efficiency and Switching Stability. *ACS Appl. Ener. Mat.* 2019. **2** (12). P. 8416–8424.

73. Krasnov Y., Kolbasov G., Tretyakova I., Tomachynska L., Chernii V. Volkov S. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane β -dicarbonyl ligands. *Sol. St. Ion.* 2009. **180** (14–16). P. 928–933.
74. Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. Electrochromism and Electrochromic Devices. *Cambridge University Press: Cambridge, UK*, 2007.
doi:10.1017/cbo9780511550959.
75. Djafrı D. E., Henni A., Zerrouki D. Electrochemical synthesis of highly stable and rapid switching electrochromic $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflake array films as low-cost method. *Mat. Chem. and Phys.* 2022. **279**. P.125704.

REFERENCES

1. Granqvist C. G., Green S., Niklasson G. A., Mlyuka N. R., Kraemer S., Georen P. Advances in chromogenic materials and devices. *Thin Solid Films*. 2010. **518** (11): 3046–3053.
2. Yakovleva D.S. Electrochromic effect in hydrated vanadium pentoxide. *Diss. for the degree of candidate of sciences. Petrozavodsk*. 2015 (in Russian).
3. Pereira L. In Electrochromic materials for smart devices. *EPoSS Annual Forum*. Lisbon, 2010.
4. Niklasson G. A., Berggren L., Jonsson A., Ahuja R., Skorodumova N. V., Backholm J., Strømme M. Electrochemical studies of the electron states of disordered electrochromic oxides. *Sol Ener Mat & Sol Cell*. 2006. **90** (4): 385–394.
5. Monk M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. Electrochromism: fundamentals and applications. *Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH*. 1995: 216.
6. Granqvist C G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. *Elsevier in Amsterdam, New York*. 1995: 633.
7. Ziegler J. P., Howard B. M. Applications of reversible electrodeposition electrochromic devices. *Sol Ener Mat & Sol Cell*. 1995. **39**: 317–331.
8. Schoot C. J., Ponjee J. J., van Dam H. T., van Doorn R. A., Bolwijn P. T. New electrochromic memory display. *Appl Phys Lett*. 1973. **23**: 64–65.
9. Gu C., Jia A. B., Zhang Y. M., Zhang S. X. A. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chem Rev*. 2022. **122** (18): 14679–14721.
10. Aldawoud A. Conventional fixed shading devices in comparison to an electrochromic glazing system in hot, dry climate. *Ener and Build*. 2013. **59**: 104–110.
11. Boulova M., Gaskov A., Lucazeau G. Tungsten oxide reactivity versus CH_4 , CO and NO_2 molecules studied by Raman spectroscopy. *Sens and Act B: Chem*. 2001. **81** (1): 99.
12. Lee D. S., Nam K. H., Lee D. D. Effect of substrate on NO_2 -sensing properties of WO_3 thin film gas sensors. *Thin Sol Film*. 2000. **375**: 142–146.
13. Qu W. M., Wlodarski W. A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature. *Sens and Act B: Chem*. 2000. **64**: 42–48.
14. Wang J., Zhang L., Zhan W., Dong J., Ma Y., Li J., Li W., Zhang C. Dual polymer electrochromic adaptive camouflage devices for multiple environments based on quaterthiophene polymer and optional ion storage layers. *Chem Engin J*. 2024. **483**: 1–7.
15. Niu J., Wang Y., Zou X., Tan Y., Jia C., Weng X., Deng L. Infrared electrochromic materials, devices and applications. *Appl Mat Tod*. 2021. **24**: 101073.
16. Dinh N. N., Ninh D. H., Thao T. T., Vo-Van T. Mixed Nanostructured Ti-W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows. *J Nanomat*. 2012. **2012** (5): 1–7.

17. Corgan S. F., Plante T. D., Parker M. A., Rauh R. D. Solar modulation in a-WO₃/a-IrO₂ and c-K_xWO_{3+(x/2)}/a-IrO₂ complementary electrochromic windows. *Sol Ener Mat*. 1987. **16** (5): 371–382.
18. Svensson J. S. E. M., Granqvist C. G. Electrochromic coatings for smart windows: Crystalline and amorphous WO₃ films. *Thin Solid Films*. 1985. **126** (1–2): 31–36.
19. Lee S-H., Cheong H. M., Tracy S. E., Mascarenhas A., Pitts R., Jorgensen G., Deb S. K. Influence of microstructure on the chemical diffusion of lithium ions in amorphous lithiated tungsten oxide films. *Elec Act*. 2001. **46** (22): 3415–3419.
20. Cronin J. P., Tarico D. J., Tonazzi J. C. L., Agrawal A., Kennedy S. R. Microstructure and properties of sol–gel deposited WO₃ coatings for large area electrochromic windows. *Sol Ener Mat & Sol Cell*. 1993. **29** (4): 371–386.
21. Nagai J., Kamimori T., Mizuhashi M. Transmissive electrochromic device. *Sol Ener Mat*. 1986. **14** (3–5): 175–184.
22. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Sol Ener Mat & Sol Cell*. 2000, **60** (3): 201–262.
23. Deneuville A., Gerard P., Billa R. Principles and Operation of an all Solid State display based on a-“WO₃”. *Thin Sol Film*. 1980. **70** (2): 203–223.
24. Judeinstein P., Livage J., Zarudiansky A., Rose R. An “all gel” electrochromic device. *Sol St Ion*. 1988. **28–30** (2): 1722–1725.
25. Bohnke O., Bohnke C., Robert G., Carquille B. Electrochromism in WO₃ thin films. II. LiClO₄-dioxolane-water electrolytes. *Sol St Ion*. 1982. **6** (3): 267–273.
26. Green M., Smith W. C., Weiner J. A. A thin film electrochromic display based on the tungsten bronzes. *Thin Sol Film*. 1976. **38** (1): 89–100.
27. Gesheva K. A., Ivanova T., Marsen B., Cole B., Miller E. L., Hamelmann F. Structural and surface analysis of Mo-W oxide films prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Surf and Coat Tech*. 2007. **201**: 9378–9384.
28. Shpak I., Fomaniuk S., Kolbasov G., Krasnov Y. New hydrogen-sensitive films based on V₂O₅ and WO₃ with Pt catalyst. *Fr-Ukr J Chem*. 2013. **1** (1): 54–58.
29. Nemetz A., Temmink A., Bange K., de Torresi S. C., Gabrielli C., Torresi R., Goff A. H-L. Investigations and modelling of e⁻-beam evaporated NiO(OH)_x films. *Sol Ener Mat & Sol Cell*. 1992. **25**: 93–103.
30. Svensson J. S. E. M., Granqvist C. G. Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows: Optical properties and coloration mechanism. *Appl Phys Let*. 1986. **49**: 1566–1568.
31. Song X. Y., He Y. X., Lampert C. M., Hu X F, Chen X F. Cross-sectional high-resolution transmission electron microscopy of the microstructure of electrochromic nickel oxide. *Sol Ener Mat & Sol Cell*. 2000. **63**: 227–235.
32. Avendaño E., Azens A., Isidorsson J., Karmhag R., Niklasson G. A., Granqvist C. G. Optimized nickel-oxide-based electrochromic thin films. *Sol St Ion*. 2003. **165**: 169–173.
33. Ahn K-S., Nah Y-C., Sung Y-E. The role of defects on the electrochromic response time of sputter-deposited Ni oxide films. *Sol St Ion*. 2003. **156** (3–4): 433–437.
34. Kotok V., Kovalenko V. Investigation of the electrochromic properties of Ni (OH)₂ films on glass with ITO-Ni bilayer coating. *East-Eur J Ent Tech*. 2018. **3** (5): 55–61.
35. Kovalenko V., Kotok V., Murashevych B. Layered Double Hydroxides as the Unique Product of Target Ionic Construction for Energy, Chemical, Foods, Cosmetics, Medicine and Ecology Applications. *Chem Rec*. 2024. **24**: 1–22.
36. Fomanyuk S. S. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517300680#cor-0005mailto:fomanyuk@gmail.com>, Kolbasov

- G. Ya. mailto:kolbasov@ionc.kiev.ua, Chernii V. Ya., Tretyakova I. N. Gasochromic α,β -Ni(OH)₂ films for the determination of CO and chlorine content. *Sens and Act B: Chem.* 2017. **244**: 717–726.
37. Aegerter M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 2001. **68**: 401–422.
38. Stepanenko O.M., Raiter L.G., Ledovskikh V.M., Ivanov S.V. General and Inorganic Chemistry. Textbook for students of higher educational institutions. Kyiv: Pedagogical Press. 2000. 789. (In Ukrainian).
39. Han J., Lan Y., Xu Z., Xu Y., Zhang H. Nb₂O₅ film optical properties and laser-induced damage by phase-change-driven tuning. *Ceram Inter.* 2024. **50** (18): 32330–32337.
40. Reichman B., Bard A. J. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions. *J Elec Soc.* 1980. **127** (1): 241–242.
41. Reichman B., Bard A. J. The application of Nb₂O₅ as a cathode in non-aqueous lithium cells. *J Elec Soc.* 1981. **128** (2): 344–346.
42. Maruyama T., Kanagawa T. Electrochromic properties of niobium oxide thin-films prepared by chemical-vapor-deposition. *J Elec Soc.* 1994. **141** (10): 2868–2871.
43. Yoshimura K., Miki T., Iwama S., Tanemura S. Niobium oxide electrochromic thin-films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Jap J Appl Phys. Pt-2* 1995. **34**: L1293–L1296.
44. Lee G. R., Crayston J. A. Studies on the electrochemical deposition of niobium oxide. *J Mat Chem.* 1996. **6**: 187–192.
45. Lee G. R., Crayston J. A. Sol-gel processing of niobium chloroalkoxides. *J Mat Chem.* 1994. **4** (7): 1093–1100.
46. Özer N., Barreto T., Büyüklımanlı T., Lambert C. M. Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 1995. **36** (4): 433–443.
47. Özer N., Chen D-G., Lampert C. M. Preparation and properties of spin-coated Nb₂O₅ films by the sol-gel process for electrochromic applications. *Thin Sol Film.* 1996. **277** (1–2): 162–168.
48. Macek M., Orel B., Krasovec U. O. The Effect of Lithiation on the Electrochromism of Sol-Gel Derived Niobium Oxide Films. *J Elec Soc.* 1997. **144** (9): 3002–3010.
49. Macek M., Orel B. Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 1998. **54** (1–4): 121–130.
50. Livage J., Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 2001. **68** (3–4): 365–381.
51. Pawlicka A., Atik M., Aegerter M. A. Synthesis of Nb₂O₅ Thin-films for electrochromic devices. *J Mat Scien Let.* 1995. **14** (22): 1568–1570.
52. Avellaneda C. O., Pawlicka A., Aegerter M. A. Two methods of obtaining sol-gel Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. *J Mat Scien.* 1998. **33** (8): 2181–2185.
53. Schmitt M., Heusing S., Aegerter M. A., Pawlicka A., Avellaneda C. O. Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 1998. **54** (1–4): 9–17.
54. Hu L-L., Wolf M., Grätzel M., Jiang Z-H. Synthesis and properties of niobia films derived from niobium pentaethoxide. *J Sol-Gel Scien and Tech.* 1995. **5** (3): 219–226.
55. Avellaneda C. O., Vieira D. F., Al-Kahlout A., Leite E. R., Pawlicka A., Aegerter M. A. Solid-state electrochromic devices with Nb₂O₅:Mo thin film and gelatin-based electrolyte. *Elec Act.* 2007. **53**: 1648–1654.
56. Schmitt M., Aegerter M. A. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. *Elec Act.* 2001. **46**: 2105–2111.
57. de Sa A. I., Rangel C. M., Skeldon P., Thompson G. E. Semiconductive Properties of Anodic Niobium Oxides. *Port Elec Act.* 2006. **24**:

- 305–311.
58. Kamada K., Mukai M., Matsumoto Y. Anodic dissolution of tantalum and niobium in acetone solvent with halogen additives for electrochemical synthesis of Ta_2O_5 and Nb_2O_5 thin films. *Elec Act.* 2004. **49**: 321–327.
59. Nakano M., Shibuya K., Ogawa N., Hatano T., Kawasaki M., Iwasa Y., Tokura Y. Infrared-sensitive electrochromic device based on VO_2 . *Appl Phys Let.* 2013. **103**: 153503–153503.
60. Mjeiri I., Duttine M., Buffiere S., Labrugère-Sarreste C., Rougier A. From irreversible transformation of VO_2 to V_2O_5 electrochromic films. *Inor Chem.* 2022. **61** (46): 18496–18503.
61. Prasad A. K., Park J.-Y., Kang S.-H., Ahn K.-S. Electrochemically co-deposited WO_3 - V_2O_5 composites for electrochromic energy storage applications. *Elec Act.* 2022. **422**: 140340.
62. Arier Ü. Ö. A., Uysal B. Ö. The electrochromic performances of single phase VO_2 nanoparticled films. *Surf and Coat Tech.* 2016. **302**: 482–486.
63. Gao Xia, Qin T., Deng L., Zhang P., Tang M., Li C., Xie H., Huang S. Enhancement of Electrochromic Properties of Polyaniline Induced By Copper Ions. *Res Sq.* 2021. **1** (2): 1–18.
64. Ninh D. H., Thao T. T., Long P. D., Dinh N. N. Characterization of Electrochromic Properties of Polyaniline Thin Films Electropolymerized in H_2SO_4 Solution. *Op J Org Pol Mat.* 2016. **6** (1): 31–37.
65. Tsyzh B. R., Aksimentyeva O., Olhova M. R., Horbenko Y. Sensory Properties of Polyaniline Films Obtained on Optically Transparent Media. *Scien Mes LNU Veter Med and Biotech.* 2016. **18** (2): 121–125. (in Ukrainian).
66. Chaudhary A., Pathak D., Tanwar M., Yogi P., Sagdeo P., Kumar R. Polythiophene-PCBM-Based All-Organic Electrochromic Device: Fast and Flexible. *ACS Appl Elec Mat.* 2019. **1** (1): 1–6.
67. Guven N., Sultanova H., Ozer B., Yucel B., Camurlu P. Tuning of electrochromic properties of electrogenerated polythiophenes through Ru(II) complex tethering and backbone derivatization. *Elec Act.* 2020. **329**: 135134.
68. Giglioti M., Trivinho-Strixino F., Matsushima J. T., Bulhões L. O. S., Pereira E. C. Electrochemical and electrochromic response of poly(thiophene-3-acetic acid) films. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 2004. **82** (3): 413–420.
69. Aksimentyeva O., Konopelnik O., Cherpak V., Stakhira P., Fechan A., Glushik I. Conjugated polyaminoarenes as electrochromic layers for non-emissive displays. *Ukr J Phys Opt.* 2005. **1** (6): 27–33.
70. Mortimer R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Disp.* 2006. **27**: 2.
71. Mortimer R. J. Organic electrochromic materials. *Elec Act.* 1999. **44**: 2971.
72. Arockiam J. B., Son H., Han S. H., Balamurugan G., Kim Y.-H., Park J. S. Iron Phthalocyanine Incorporated Metallo-Supramolecular Polymer for Superior Electrochromic Performance with High Coloration Efficiency and Switching Stability. *ACS Appl Ener Mat.* 2019. **2** (12), 8416–8424.
73. Krasnov Y., Kolbasov G., Tretyakova I., Tomachynska L., Chernii V., Volkov S. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane β -dicarbonyl ligands. *Sol St Ion.* 2009. **180** (14–16): 928–933.
74. Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. Electrochromism and Electrochromic Devices. *Cambridge University Press: Cambridge, UK*, 2007. doi:10.1017/cbo9780511550959.
75. Djafri D. E., Henni A., Zerrouki D. Electrochemical synthesis of highly stable and rapid switching electrochromic $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflake array films as low-cost method. *Mat Chem and Phys.* 2022. **279**: 125704.

Стаття надійшла 04.03.2024.