

УДК 535.015

## Эффект электрического формования электрохромных устройств на основе оксида вольфрама

© 2021 г. С. О. Лебедев, студент; В. Ф. Бородзюля, канд. физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

E-mail: ya.lebedas@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.10.2021

DOI:10.17586/1023-5086-2021-88-12-93-100

Сегодня электрохромные накопители энергии обладают высокой потенциальной ценностью и конкурентоспособностью, однако проблемы, связанные с эксплуатацией таких электрооптических устройств, остаются до конца не решёнными. Целью нашей работы являлось увеличение эксплуатационного ресурса электрохромных устройств методом предэксплуатационного электрического воздействия. Нами был обнаружен эффект электрического формования электрохромных устройств на основе оксида вольфрама, который ранее был известен только для других типов химических источников тока. Электрическое формование заключалось в многостадийном воздействии гальваностатическим стабилизированным током в диапазоне устойчивости окислительно-восстановительного потенциала. Новый подход позволил уменьшить потребляемую энергию электрохромных устройств для стадии окрашивания до 3 раз, а для обесцвечивания — на 30–40%, и повысить их эксплуатационный ресурс в 2–3 раза.

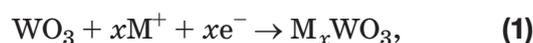
**Ключевые слова:** электрохромные устройства, электрическое формование, спектрально-оптический анализ, вольтамперные характеристики.

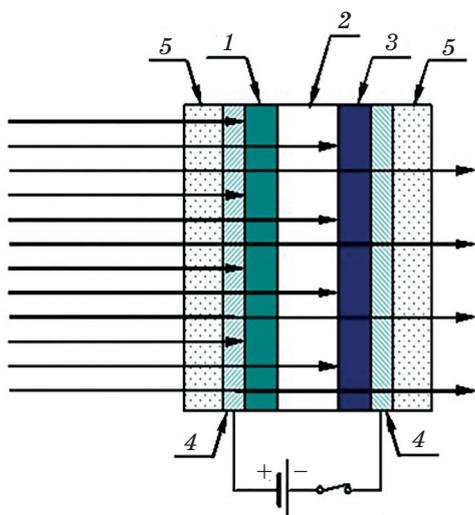
**Коды OCIS:** 040.5350, 120.4820, 230.0230, 300.0300.

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохромные устройства (ЭХУ) — многослойные электрохимические ячейки, способные обратимо изменять свои спектрально-оптические свойства (отражение, поглощение, пропускание) под действием электрического тока. Они состоят из прозрачных подложек, проводящих слоёв, электрохромных плёнок (катода и анода) и электролита (рис. 1). Проводящие и электрохромные слои расположены на подложках, в качестве которых чаще всего используют стекло с нанесённым проводящим слоем фтор-легированного оксида олова, однако возможно применение и полимерных плёнок [1].

При приложении разности потенциалов к электродам электрохромного устройства в активных плёнках начинают протекать топохимические окислительно-восстановительные реакции. В случае катодной электрохромной плёнки на основе оксида вольфрама под действием постоянного напряжения происходит внедрение протонов водорода и ионов  $\text{Li}^+$  из электролита в структуру октаэдров  $\text{WO}_3$  с образованием новых химических связей и изменением валентности вольфрама. Уравнения реакций можно записать следующим образом [2]:

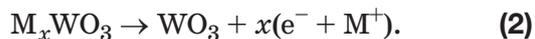




**Рис. 1.** Схема электрохромного устройства, где 1 — электрохромный слой, 2 — электролит, 3 — противоэлектрод, 4 — прозрачные проводящие слои, 5 — подложки.

где  $M^+$  могут быть  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $e^-$  — электрон,  $x$  — стехиометрический коэффициент, который может быть в пределах от 0 до 1.

Данные реакции обратимы, и при изменении полярности питания ЭХУ происходит разложение  $M_xWO_3$  с образованием прозрачного оксида вольфрама [2]:



С каждым годом объём производства в мире таких электрооптических систем растёт и представляет собой по большей части архитектурные «умные» окна. Рост производства связан с распространением энергосберегающих технологий во многих развитых странах, таких как США, Англия, Германия, Швеция, Япония, Корея и др. Электрохромные «умные» материалы обеспечивают возможность регулирования пропускания света и тепла через оконные проёмы зданий и салонов транспортных средств с целью поддержания внутри них комфортной освещённости и температуры, т.е. климат-контроль [3].

Несмотря на обширную отечественную и иностранную литературу по вопросам состава ЭХ материала и используемых электролитов, до сих пор существует много нерешённых проблем материаловедческого и электрохимического характера. Особое внимание сейчас уделяется вопросам, связанным с эксплуатацией ЭХУ.

В процессе эксплуатации активные электроды ЭХУ при протекании электрохромных реакций окрашивания/обесцвечивания подвергаются регулярной смене полярности электропитания, что может привести к их переокислению (перевосстановлению), сопровождающемуся деградацией электрохромных слоёв в результате побочных электрохимических реакций. Локальные неконтролируемые электротепловые и температурные процессы с течением времени могут усилить деградацию активных слоёв ЭХУ. Таким образом, несмотря на кажущуюся техническую простоту, эксплуатация таких устройств связана с решением многофакторных задач, чем и объясняется большой объём научных публикаций и патентов, посвящённых данной тематике.

Существует несколько основных способов нагружения ЭХУ, позволяющих избежать вышеперечисленных негативных эффектов. Так, например, в патенте US 7277215 [4] предлагается работать в диапазоне устойчивости окислительно-восстановительного потенциала. Датчик потенциала реализуется с использованием третьего электрода. Однако использование трёхэлектродной системы усложняет технологический процесс производства ЭХУ и увеличивает расходы из-за проведения дополнительных исследований.

Также для решения этих проблем используется циклическая вольтамперометрия [5]. При этом производится расчёт заряда, протекающего в структуре образца, путём интегрирования тока во времени, измерения напряжения ЭХУ и ограничение его до безопасного предела окислительно-восстановительного потенциала. Также необходимым условием нагружения ЭХУ является стабилизация постоянного тока на уровне плотности тока порядка  $50 \text{ мкА/см}^2$ . Сложность этого подхода состоит в том, что ЭХУ, изготовленные по разным технологиям, имеют разные параметры, такие как прианодные и прикатодные ёмкости и токи утечки, измерение которых невозможно произвести прямыми методами. Недостатком такого подхода является и то, что в процессе нагружения ЭХУ эти параметры изменяются, что не позволяет управляющему контроллеру адекватно оценивать состояние ЭХУ и обеспечивать его работу.

Наиболее обоснованными является способ и устройство, описанные в [6]. Способ управ-

ления электрохромными светомодуляторами (ЭХСМ) основывается на критерии выработки регулирующего воздействия, в качестве которого используют напряжение на ЭХСМ, коррелирующее с оптическими характеристиками. Регулирующее воздействие задаётся сопоставлением напряжения на ЭХСМ с рабочим напряжением, которое определяется величиной светопропускания ЭХСМ. Временной диапазон окрашивания/обесцвечивания ограничивается моментом совпадения напряжений. Регулирующим воздействием для окрашивания является подключение внешнего источника напряжения, а для обесцвечивания — короткое замыкание электродов ЭХСМ. Уровень постоянного тока задают исходя из общей площади подключенного электрохромного светомодулятора. Величина необходимого рабочего напряжения должна находиться в диапазонах устойчивости окислительно-восстановительного потенциала при текущей температуре светомодулятора.

Главным недостатком этого решения является то, что в нём в качестве критерия для выработки регулирующего воздействия используется корреляция оптического пропускания электрохромного светомодулятора с напряжением, возникающим на нём. Этот критерий является необходимым, но недостаточным. Также предварительно определенное безопасное напряжение окислительно-восстановительного потенциала для конкретного ЭХУ во время эксплуатации может изменяться, что приведёт к несогласованной работе ЭХУ и управляющего контроллера, и ранней деградации его слоёв.

Недостатком технического решения [6] также является и отсутствие блока стабилизации постоянного тока. Необходимость стабилизатора тока подтверждается в рассмотренных выше аналогах, при этом плотность тока не должна превышать заданную величину.

Ещё одним недостатком этого технического решения можно назвать использование аварийного режима так называемого «короткого замыкания анода и катода». В этом режиме пропадает необходимость переполюсовки электропитания ЭХУ, однако такой подход пригоден для ЭХУ с определёнными техническими характеристиками, в частности, с высоким внутренним сопротивлением и соответствующими приэлектродными ёмкостями.

В остальных случаях короткое замыкание будет приводить к разрушению электрохромных слоёв за счёт протекания экстремальных токов и к выходу ЭХУ из строя. Также режим короткого замыкания предполагает наличие на электродах ЭХУ в окрашенном состоянии определённого потенциала, однако в результате утечек этот потенциал с течением времени будет снижаться, т.е. будет проходить процесс релаксации, что приведёт к неполному обесцвечиванию ЭХУ. Кроме того, как отмечают сами авторы патента, для надёжной и безопасной работы контроллера необходимо предварительно экспериментально определять электрофизические и электрохимические характеристики активных слоёв ЭХУ.

Главным недостатком выше приведённых способов эксплуатации ЭХУ является отсутствие комплексного подхода и корреляции совокупности действующих параметров (плотность тока, напряжение, оптическое пропускание, температура). Предлагаемый в данной работе подход преодолевает этот недостаток.

За последние 20 лет во всем мире было опубликовано почти 1000 патентов и 1500 статей в журналах и сборниках с ключевым словом «электрохромные окна». В большинстве этих документов рассматривается технология изготовления материалов для электрохромных устройств и только в некоторых говорится о функционировании системы в целом [7]. С развитием химической технологии изготовления тонких плёнок на основе оксидов переходных металлов электрохромные устройства по своим зарядно/разрядным характеристикам приблизились к Li-ion аккумуляторам. Для многих смарт-электронных устройств будущего требуются более новые, лёгкие, тонкие и прозрачные многофункциональные химические источники тока. Сегодня уникальные свойства электрохромных накопителей энергии (ECESD) привлекли всеобщее внимание. В области энергетики они обладают высокой потенциальной ценностью и конкурентоспособностью [8, 9], однако проблемы, связанные с управлением и эксплуатацией таких сложных устройств, остаются до конца не решёнными. В частности, остаётся неисследованным вопрос о влиянии режимов и методов электрического воздействия на эксплуатационные характеристики электрохромных устройств.

Нами был обнаружен эффект электрического формирования электрохромных устройств на основе  $WO_3$ , который ранее был известен только для других типов химических источников тока, таких как аккумуляторы и суперконденсаторы [10]. Исходя из вышеизложенного, целью нашей работы являлось увеличение эксплуатационного ресурса электрохромных устройств на основе  $WO_3$  методом предэксплуатационного электрического воздействия за счёт обнаруженного нами эффекта.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали серию электрохромных устройств со средней активной рабочей площадью  $2500 \text{ мм}^2$ . Катодные и анодные электрохромные материалы изготовлены методом золь-геля синтеза на основе  $WO_3$  и  $TiO_2$  соответственно. Активные плёнки получали нанесением электрохромных материалов на стеклянные подложки с проводящим слоем FTO с помощью центрифуги [11]. После этого слои отжигали при температуре  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1,5 часов. В качестве электролита использовали модельный жидкий  $1,0 \text{ M}$  раствор  $LiClO_4$  в пропиленкарбонате, при этом толщина его ограничивалась толщиной диэлектрической прокладки между электродами, составляющей  $0,5 \text{ мм}$ . Герметизация ЭХУ осуществлялась силиконо-

вым герметиком фирмы «CERESIT» по периметру.

На рис. 2 представлен типичный спектр светопропускания ЭХУ в окрашенном и обесцвеченном состоянии.

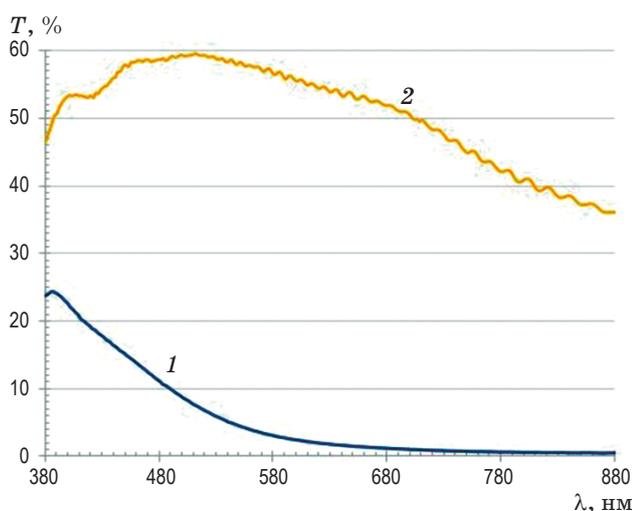
В качестве контрольного метода исследования использовалась импедансная спектроскопия с помощью измерителя иммитанса МНИПИ Е7-20.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

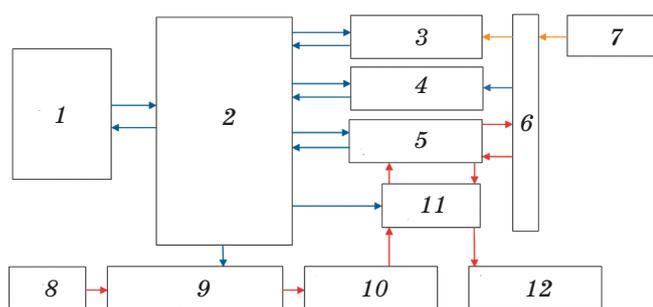
В данной работе изложен новый подход к увеличению эксплуатационного ресурса электрохромных слоёв с тонкоплёночными слоями  $WO_3$  и  $TiO_2$ , разделёнными оптически-нейтральным электролитом, основанный на методе электрического формирования.

Электрическое формирование проводили на разработанном нами программно-техническом комплексе United Lab [12], который предназначен для автоматической регистрации, обработки и регулирования в реальном времени электрооптических характеристик электрохромных устройств с целью определения безопасных диапазонов и режимов их эксплуатации. Прикладное программное обеспечение осуществляет взаимодействие пользователя с разработанной аппаратной частью комплекса, а также визуализирует получаемые экспериментальные данные в виде необходимых графиков за счёт корреляции спектрально-оптических (светопропускание в видимой и ближней инфракрасной области) и электрических (напряжение, сила тока, мощность, энергия, заряд) характеристик. На рис. 3 представлена блок-схема United Lab.

United Lab содержит блок управления, определяющий режимы работы, микроконтроллер с установленным программным обеспечением, управляющий блоками коммутатора, регулирования напряжения и стабилизаторов тока и получающий данные от блоков измерения светопропускания, температуры и измеряющий уровни тока и напряжения. Блок питания подключен к блоку регулирования напряжения, который получает команду с микроконтроллера об уровне стабилизованного напряжения и осуществляет его подачу на блок стабилизатора тока для режимов окрашивания/обесцвечивания. Блок коммутатора, осуществляющий подключение ЭХУ



**Рис. 2.** Типичная зависимость интенсивности светопропускания электрохромных устройств в окрашенном (кривая 1) и обесцвеченном (кривая 2) состоянии от длины волны.



**Рис. 3.** Блок-схема программно-технического комплекса United Lab, где 1 — блок управления, 2 — микроконтроллер, 3 — блок измерения светопропускания, 4 — блок измерения температуры, 5 — блок измерения тока и напряжения, 6 — электрохромное устройство, 7 — источник света, 8 — блок питания, 9 — блок регулирования напряжения, 10 — блок стабилизатора тока 1, 11 — блок коммутатора, 12 — блок стабилизатора тока 2.

к блоку стабилизатора тока 1 для режимов окрашивания/обесцвечивания и к блоку стабилизатора тока 2 для режимов паузы, связан с блоком измерения тока и напряжения.

Электрическое формование ЭХУ — представляет собой циклический многостадийный процесс предэксплуатационного воздействия стабилизированным постоянным током в пределах допустимой величины в режимах: окрашивание — пауза, обесцвечивание — пауза с постепенным увеличением напряжения и регистрацией спектрально-оптических, температурных и вольтамперных характеристик. Предэксплуатационное воздействие производят при увеличении напряжения с тем, чтобы диапазон светопропускания электрохромного устройства постепенно изменялся от 5 до 75% по сравнению с первоначальным значением. Таким образом, электрическое формование подготавливает структуру ЭХУ к последующей эксплуатации.

Стадия окрашивания характеризовалась протеканием постоянного стабилизированного тока  $30 \text{ мкА/см}^2$  в течение интервала времени, необходимого для уменьшения светопропускания до 87% относительно начального пропускания (принято за 100%) в ближней ИК области (длина волны составляет  $950 \text{ нм}$ ). Измерения светопропускания в диапазоне ближней ИК области позволяет повысить точность измерений в 4–5 раз по сравнению с измерениями в видимом диапазоне с длиной вол-

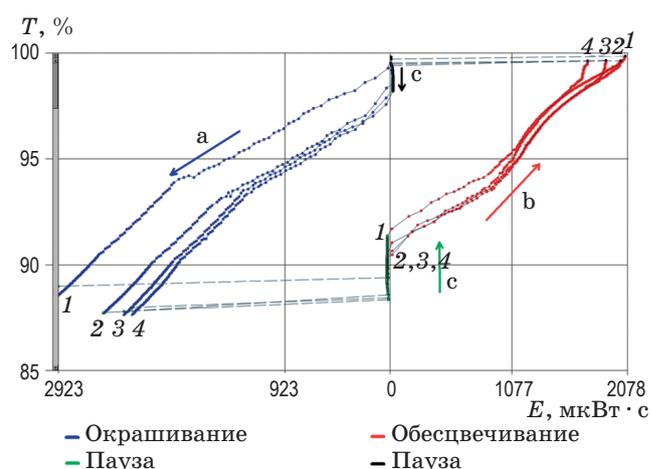
ны  $400\text{--}780 \text{ нм}$ , что связано с максимальным поглощением в ИК области ЭХ плёнки  $\text{WO}_3$ . При этом напряжение на электродах ЭХУ соответствует безопасным пределам окислительно-восстановительного потенциала (до  $3,1 \text{ В}$ ) при температуре  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ . На рис. 4 цифрой 1 обозначена зависимость светопропускания от потребляемой энергии до электрического формования.

Пауза после окрашивания подразумевает работу ЭХУ в режиме подключения электродов ЭХУ к стабилизатору тока 2, при этом плотность тока не превышала  $20 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 5). Интервал времени паузы составлял  $60 \text{ с}$ , что обеспечивает разрядку ЭХУ до остаточного напряжения  $5,0 \text{ мВ}$ .

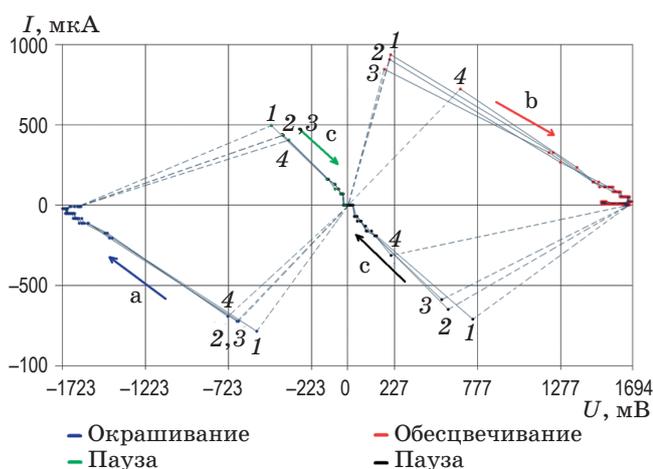
Стадия обесцвечивания характеризуется протеканием постоянного стабилизированного тока  $40 \text{ мкА/см}^2$  в течение интервала времени, необходимого для увеличения оптического пропускания до первоначального уровня светопропускания (рис. 5).

Пауза после обесцвечивания подразумевает работу ЭХУ в режиме замыкания электродов ЭХУ на стабилизатор тока 2, при этом уровень тока не превышает  $30 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 5). Интервал времени паузы составлял  $120 \text{ с}$ , что обеспечивало разрядку ЭХУ до остаточного напряжения  $3,0 \text{ мВ}$ .

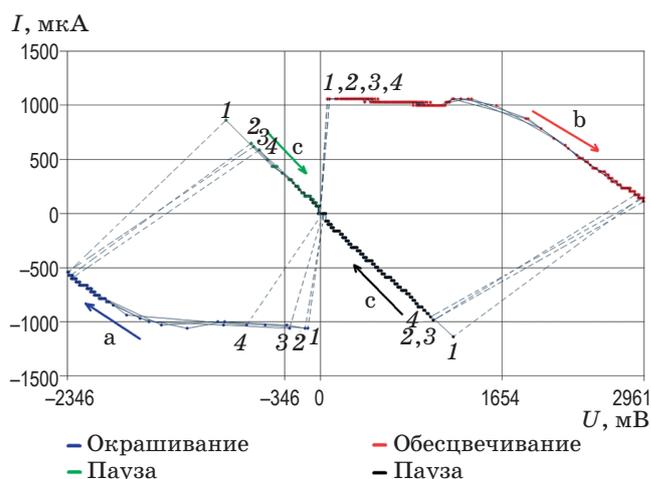
Измерения характеристик (напряжения, тока и светопропускания в ближней ИК обла-



**Рис. 4.** Зависимость светопропускания  $T$  ( $\lambda = 950 \text{ нм}$ ) от потребляемой энергии  $E$  электрохромного устройства при окрашивании (а), обесцвечивании (б) и паузе (в) на начальном этапе электрического формования (обозначения 1–4 соответствуют номерам циклов).



**Рис. 5.** Динамическая вольтамперная характеристика электрохромного устройства при окрашивании (а), обесцвечивании (b) и паузе (с) на начальном этапе электрического формирования (обозначения 1–4 соответствуют номерам циклов).



**Рис. 6.** Динамическая вольтамперная характеристика электрохромного устройства при окрашивании (а), обесцвечивании (b) и паузе (с) на конечном этапе электрического формирования (обозначения 1–4 соответствуют номерам циклов).

сти) проводили через каждые 500 мс, при этом на регистрируемых зависимостях частота повторения точек характеризует скорость протекания электрохимических процессов в ЭХУ.

Критерием правильного выбора режима предэксплуатационного воздействия является корреляция скорости и диапазона изменения светопропускания с величиной потребляемой электрической энергии (рис. 4). Повторное многократное циклическое воздействие приводит к уменьшению потребляемой энергии для окрашивания — на 25%, обесцвечивания — на 20%, что свидетельствует об эффективности начального этапа электрического формирования (расчётные значения с графика).

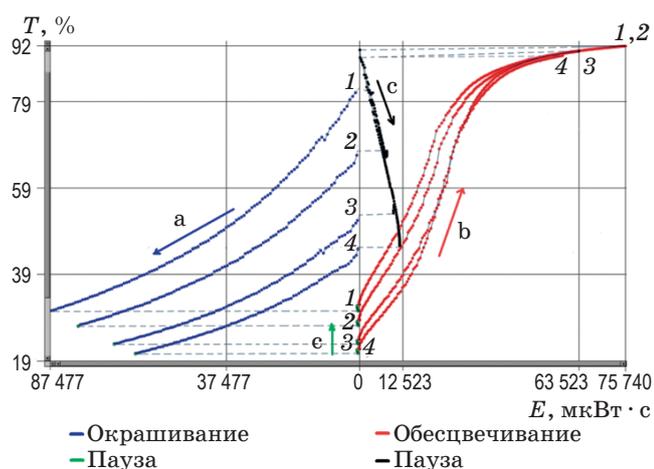
Постепенно увеличивая напряжение, был достигнут рабочий диапазон электрических параметров, на котором производилась конечная стадия электрического формирования, заключающаяся в многостадийном электрическом воздействии в режиме окрашивание — пауза, обесцвечивание — пауза.

На рис. 5 и 6 представлены динамические вольтамперные характеристики в предэксплуатационном электрическом формировании образца, описанного выше. Рис. 5 — начальный этап электрического формирования, рис. 6 — конечный этап электрического формирования, при этом цикл 1 на рис. 5 — характеристика неотформованной структуры, цикл 4 на рис. 6 — характеристика сформованной структуры.

На вольтамперных характеристиках представлены две области с отрицательным дифференциальным сопротивлением: окрашивание и обесцвечивание. Отрицательное дифференциальное сопротивление (ОДС) представляет собой нарушение закона Ома, при котором исчезает жёсткая детерминированность между током и напряжением. Элемент, обладающий ОДС, является активным и отдаёт электрическую энергию обратно в цепь. ОДС характеризуется для устройств с буферными зарядно-барьерными слоями. Если абсолютная величина ОДС превышает сумму положительных сопротивлений остальных элементов цепи, то это приводит к динамической неустойчивости цепи и возникновению колебаний (осцилляции тока и напряжения) [13], что и наблюдается на динамических вольтамперных характеристиках (рис. 5 и 6).

Для оценки работы ЭХУ производилось построение зависимости его светопропускания в ИК области от потребляемой энергии (рис. 4 и 7). Рис. 4 — начальный этап электрического формирования, рис. 7 — конечный этап электрического формирования, при этом 1 цикл на рис. 4 — характеристика неотформованной структуры, 5 цикл на рис. 7 — характеристика сформованной структуры.

В результате циклирования ЭХУ происходит уменьшение потребляемой энергии, затрачиваемой на электрохимические процессы



**Рис. 7.** Зависимость светопропускания  $T$  ( $\lambda = 950$  нм) от потребляемой энергии  $E$  электрохромного устройства при окрашивании (а), обесцвечивании (б) и паузе (с) на конечном этапе электрического формования (обозначения 1–4 соответствуют номерам циклов).

окрашивания/обесцвечивания, при этом увеличивается диапазон светопропускания. Повторное многократное циклическое воздействие приводит к уменьшению потребляемой энергии на конечном этапе: для окрашивания — до 3 раз, для обесцвечивания — на 30–40%.

Результаты измерения электрических характеристик образцов ЭХУ методом импедансометрии на измерителе иммитанса E7-20 показали, что характеристикой предэксплуатационного воздействия является увеличение полной ёмкости ЭХУ в среднем в 8,3 раза, при этом общее сопротивление уменьшается в 40–50 раз, что свидетельствует о структурных изменениях ЭХ слоёв. Такие изменения структуры ЭХУ можно связать с увеличением общей микропористости электрохромного слоя  $WO_3$  и частичной его металлизации в порах [14].

## Выводы

Электрохромные устройства представляют собой сложные электрохимические ячейки, которые под действие электрического тока обратимо изменяют свои спектрально-оптические свойства (пропускание, поглощение, отражение). С развитием химической технологии изготовления тонких плёнок на основе

оксидов переходных металлов ЭХУ по своим зарядно/разрядным характеристикам приблизились к Li-ion аккумуляторам, что позволило им стать востребованными и конкурентоспособными в области энергетики.

В процессе эксплуатации активные электроды ЭХУ при протекании электрохромных реакций окрашивания/обесцвечивания подвергаются регулярной смене полярности электропитания, что может привести к их переокислению (перевосстановлению), сопровождающемуся деградацией электрохромных слоёв в результате побочных электрохимических реакций. Локальные неконтролируемые электротепловые и температурные процессы с течением времени могут усилить деградацию этих слоёв.

В ходе проведённых исследований о влиянии электрического воздействия на эксплуатационный ресурс ЭХУ с тонкоплёночными слоями  $WO_3$  и  $TiO_2$ , разделёнными оптически нейтральным электролитом, нами был обнаружен эффект электрического формования, который ранее был известен только для других типов химических источников тока, таких как аккумуляторы и суперконденсаторы. Электрическое формование проводилось на разработанном программно-техническом комплексе United Lab и заключалось в многостадийном электрическом воздействии гальваностатическим стабилизированным током в диапазоне устойчивости окислительно-восстановительного потенциала. Результаты измерения электрических характеристик образцов ЭХУ методом импедансометрии на измерителе иммитанса E7-20 показали, что характеристикой электрического формования является увеличение полной ёмкости ЭХУ в среднем в 8,3 раза при уменьшении сопротивления в 40–50 раз, что свидетельствует о структурных изменениях электрохромных слоёв.

Обнаруженный эффект позволил значительно уменьшить потребление энергии ЭХУ в рабочих режимах окрашивания — до 3 раз, а обесцвечивания — на 30–40%. Разработанный способ эксплуатации смог убрать скачки тока при смене полярности питания ЭХУ, а комбинирование стадий релаксации и паузы позволило избежать деградационных эффектов и увеличить эксплуатационный ресурс электрохромных устройств на основе оксида вольфрама в 2–3 раза.

Научно-исследовательская работа выполнялась при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках гранта УМНИК-Цифровая Россия, Санкт-Петербург — 2019 (грант № 75ГУЦЭС8-D3/56411 от 21.12.2019).

Выражаем свою глубокую признательность и благодарность сотрудникам кафедры теоретических основ материаловедения СПбГТИ

(ТУ) Сычеву Максиму Максимовичу за организацию проведения научно-исследовательской работы, Сохович Евгении Васильевне за поддержку, обучение и знания, важные как в научном, так и практическом плане, Мякину Сергею Владимировичу за организацию проведения научно-исследовательской работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Макарян И.А., Ефимов О.Н., Гусев А.Л. На мировом рынке «умных» электрохромных устройств // Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 3. С. 81–93.
2. Белоусов А.Л., Патрушева Т.Н. Электрохромные оксидные материалы // Техника и технологии. 2014. № 7. С. 698–710.
3. Майоров В.А. Электрохромные устройства с отдельным регулированием пропускания видимого света и ближнего инфракрасного излучения (обзор) // Оптика и спектроскопия. 2019. № 4. С. 495–513.
4. Bryan D.G. Control system for electrochromic devices // Патент США № 7277215. 2004.
5. Джереми М. Способ и устройство для переключения электрохромных устройств большой площади // Патент России № 2492516. 2009.
6. Ванников А.В., Грибкова О.Л., Иванов В.Ф., Некрасов А.А., Некрасова Н.В., Савельев В.В. Способ и контроллер управления электрохромными светомодуляторами с тонкопленочными электрохромными и/или заряд-буферными слоями // Патент России № 2655657. 2018.
7. Pawlicka A. Development of electrochromic devices // Recent Patents on Nanotechnology. 2009. V. 3. № 3. P. 177–181.
8. Zelin L., Xiaolan Z., Xueqing L., Jinliang W., Xungang D. Energy storage electrochromic devices in the era of intelligent automation // Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. V. 23. P. 126–145.
9. Shen W., Hongbo X., Tingting H., Peiyuan W. In situ XRD and operando spectra-electrochemical investigation of tetragonal  $WO_3-x$  nanowire networks for electrochromic supercapacitors // NPG Asia Materials. 2021. V. 13. № 51. P. 301–312.
10. Bashev V.F., Baskevich A.S., Ivanov V.A., Kostina A.A. Effect of alternating electric current on mechanical properties and structure of industrial accumulator alloys // The Physics of Metals and Metallography. 2012. V. 113. P. 1061–1067.
11. Сохович Е.В., Мякин С.В., Семенова А.А., Земко В.С., Бахметьев В.В., Проститенко О.В., Халимон В.И. Электрохромные устройства на основе вольфрамооксидных слоев, модифицированных полиэтиленгликолем // Оптический журнал. 2019. № 1. С. 68–74.
12. Лебедев С.О., Бородзюля В.Ф., Трухман Г.П. Способ и программно-технический комплекс для управления электрохромными устройствами // Заявка на патент России № 2020107206. 2020.
13. Исмаилов Ш.К. Повышение ресурса изоляции обмоток электрических машин подвижного состава в условиях эксплуатации // Автореф. докт. дис. Омск: Омский гос. ун-т, 2004. 422 с.
14. Пергамент А.Л. Электронные неустойчивости в соединениях переходных металлов // Автореф. докт. дис. СПб: Рос. гос. пед. ун-т им. А.И. Герцена, 2007. 302 с.