

TỔNG HỢP VẬT LIỆU VIOLOGEN CHO HỆ CHẤT ĐIỆN LI POLYMER LÀM CỬA SỔ ĐIỆN SẮC

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Trần Thị Hương Giang^{1*}, Nguyễn Hoàng Tài Duy², Hoàng Quốc An², Phạm Ánh Dương^{1,2},
Trần Thị Kim Chi¹

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

² Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: giangth@ims.vast.ac.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF VIOLOGEN-BASED MATERIALS FOR POLYMER ELECTROLYTE SYSTEMS IN ELECTROCHROMIC WINDOWS

This study reported the synthesis of viologen via salt formation and anion exchange for polymer electrolyte systems in electrochromic windows. The developed polymer electrolyte achieved 85–90 % visible transparency and UV-blocking capability. The fabricated electrochromic window exhibited an average transmittance modulation of ~65.7 % at 550 nm, transitioning from 74.96 % transmittance (0 V) to 9.29 % (3 V). Initial testing of transmittance at 600 nm and current density over time demonstrated the device's durability and sustained performance, confirming its potential for practical applications in energy-efficient smart windows.

Keywords: viologen, electrolyte, electrochromic devices, characterizations, performance.

1. GIỚI THIỆU

Cửa sổ điện sắc (electrochromic devices-EC), là thiết bị điều tiết ánh sáng dựa trên việc sử dụng vật liệu điện sắc [1,2], là những vật liệu có thể thay đổi đặc tính truyền ánh sáng khi áp điện và do đó cho phép điều tiết lượng bức xạ hay nhiệt đi qua cửa sổ. Cửa sổ EC thay đổi độ truyền qua giữa trạng thái trong suốt và trạng thái màu với một lượng điện tiêu thụ nhỏ. Trên thế giới, cửa sổ EC đang dần trở nên phổ biến trong các kiến trúc hiện đại, đặc biệt là tại các quốc gia phát triển như Hoa Kỳ, Đức và Nhật Bản...[3-6]. Nhiều tòa nhà thương mại, sân bay, viện nghiên cứu

và trung tâm hội nghị đã lắp đặt cửa sổ EC nhằm tối ưu hóa việc sử dụng ánh sáng tự nhiên, giảm thiểu tiêu thụ năng lượng và nâng cao sự thoải mái cho người sử dụng. Nhờ khả năng điều tiết ánh sáng và nhiệt độ hiệu quả cùng hiệu quả tiết kiệm lâu dài, công nghệ EC ngày càng được ưa chuộng như một phần quan trọng trong chiến lược phát triển công trình xanh và đô thị bền vững [7,8].

Cửa sổ điện sắc đã được nghiên cứu bắt đầu từ những năm 1970 và được phát triển mạnh từ những năm 1980, những nghiên cứu về cửa sổ EC này tập trung chủ yếu vào vật liệu oxid kim loại chuyển

tiếp như vonfram (WO_3), molybden (MoO_3), niken oxid (NiO), và titan dioxid (TiO_2) [9-12]. Nhiều nhóm nghiên cứu tiên phong như nhóm của TS. Granqvist (Đại học Uppsala, Thụy Điển) đã có nhiều đóng góp quan trọng trong việc chế tạo và khảo sát tính chất điện sắc của màng mỏng WO_3 , sử dụng các phương pháp như lắng đọng hơi (PVD), lắng đọng sol-gel và phun xạ magnetron. Các màng mỏng này cho thấy khả năng thay đổi độ truyền qua ánh sáng trong vùng nhìn thấy từ trên 70 % xuống dưới 20 % khi chuyển từ trạng thái thường sang trạng thái nhuộm màu sử dụng các chất điện li chứa ion Li^+ hoặc H^+ [13]. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu tại Đại học Oxford và Viện Khoa học Vật liệu Max Planck cũng đã phát triển các hệ điện sắc lai ghép oxid-kim loại và oxid-polymer nhằm cải thiện độ bền, khả năng tái lập và tốc độ chuyển đổi màu [14]. Các nghiên cứu này không chỉ góp phần mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu điện sắc mà còn tạo tiền đề cho việc phát triển các thiết bị thông minh như cửa sổ tiết kiệm năng lượng và màn hình hiển thị linh hoạt. Tại Việt Nam, vật liệu và linh kiện điện sắc đã được nghiên cứu khá sớm bởi nhóm nghiên cứu của GS.TS. Nguyễn Năng Định (Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội) và PGS.TS. Phạm Duy Long (Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) [15, 16]. Nhóm đã chế tạo các màng mỏng oxid điện sắc WO_3 , MnO_2 và màng mỏng dẫn LiMnO_4 bằng công nghệ bốc bay chùm tia điện tử và phương pháp lắng đọng điện hóa. Độ truyền qua của màng trong vùng ánh sáng nhìn thấy thay đổi từ 85 % khi ở trạng thái phai màu xuống còn 30 % khi ở trạng thái nhuộm màu với các chất điện li dung dịch 1 M HCl và 1 M LiClO_4 +PC. Nhóm nghiên cứu của PGS.TS. Lê Văn Vũ, TS. Nguyễn Duy Thiện trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia

Hà Nội đã nghiên cứu chế tạo màng WO_3 bằng phương pháp bay hơi nhiệt chân không trên đế thủy tinh và đế ITO [17]. Hiện nay, các hướng nghiên cứu còn mở rộng sang việc phát triển vật liệu điện sắc bền hơn, chuyển đổi nhanh hơn, và ít bị suy giảm sau nhiều chu kỳ hoạt động. Các vật liệu điện sắc thường được phân thành ba nhóm, cụ thể là vô cơ, phức chất vô cơ và vật liệu hữu cơ. Nhiều nhà nghiên cứu đã chứng minh, hiệu ứng điện sắc xảy ra trong một số vật liệu vô cơ cụ thể là các oxid kim loại chuyển tiếp (TMO) bao gồm các oxid vonfram, niken, iridi, titan, niobi, molybden và vanadi [18-24]. Bên cạnh WO_3 , các TMO khác cũng được biết đến và áp dụng trong các cửa sổ thông minh điện sắc nguyên mẫu. Cửa sổ thông minh điện sắc dựa trên NiO và Ni(OH)_2 gần đây đã được quan tâm nhiều vì chúng kết hợp chi phí hợp lý với các đặc tính EC ngoài mong đợi, thậm chí có thể được cải thiện bằng cách pha trộn với các oxid dải rộng như MgO hoặc Al_2O_3 [25-28]. Bên cạnh vật liệu oxid kim loại chuyển tiếp vô cơ, các vật liệu điện sắc trên cơ sở phức chất cơ kim, vật liệu điện sắc gốc hữu cơ và polymer cũng đã và đang được nghiên cứu rộng rãi. Nhiều polymer khác nhau đã được kết hợp trong các thiết bị điện sắc nguyên mẫu, chẳng hạn như poly- và monomeric pyrrole, poly (3,4-ethylenedioxythiophene): doped polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS), các dẫn xuất của viologen, 4,40-diaminodiphenyl sulfone, poly (3-methylthiophene), polymer dựa trên cơ sở triarylamine, diclofenac... [29-32]. Trong số đó, vật liệu điện sắc hữu cơ của viologen và một số polymer dựa trên cơ sở triarylamine là đặc biệt nổi bật vì độ tương phản cao, đáp ứng nhanh và dễ dàng thu được màu sắc phong phú thông qua thiết kế phân tử, có khả năng thay đổi màu sắc khi được áp điện áp thấp và dễ dàng tổng hợp từ các tiền chất hữu cơ rẻ tiền [33].

Nghiên cứu này tổng hợp vật liệu hữu cơ viologen cho chất điện li polymer làm cửa sổ điện sắc. Viologen được chế tạo bằng phương pháp tạo muối và trao đổi anion. Kết quả ban đầu cho thấy cửa sổ điện sắc sử dụng chất điện li polymer viologen chế tạo được có khả năng đáp ứng về độ truyền qua theo điện thế đặt vào. Khả năng đáp ứng về độ bền và duy trì mức độ hoạt động theo thời gian của cửa sổ cũng đã được khảo sát qua độ truyền qua và mật độ dòng điện theo thời gian.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

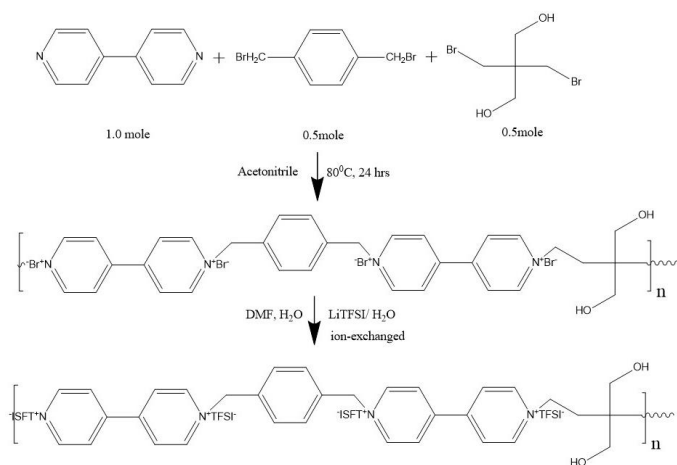
2.1.1. Hóa chất

2,2-bis(bromomethyl)-1,3-propanediol (98%, Sigma Aldrich), 4,4' bipyridine, acetonitrile (98%, Sigma Aldrich), α,α' -dibromo-*p*-xylene, dimethylformamide (DMF) (97%, Sigma Aldrich), lithium bistrifluoromethanesulfoamide (LiTFSI) (99,99%, Sigma Aldrich), nước cất, prothylen carbonate (PC) (99,7%, Sigma Aldrich), ethylene carbonate (EC) (98%, Sigma Aldrich), 3-methoxypropionitrile (MPN) ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich), poly(ethylene glycol) diacrylat (PEGDA), 4-hydroxybutyl acrylat (HBA) (90%, Sigma Aldrich), 1,1'-

ferrocenedimethanol, 2-hydroxy-2-methylpropiophenone(PI) (97%, Sigma Aldrich).

2.1.2. Tổng hợp vật liệu viologen

Trong bình phản ứng thủy tinh đáy tròn 100 mL có thanh khuấy từ, 80 mL acetonitrile và 2,0 g (12,8 mmol) 4,4' bipyridine được thêm vào. Sau khi 4,4' bipyridine được hòa tan hoàn toàn, 6,35 g (6,4 mmol) 2,2-bis(bromomethyl)-1,3-propanediol và 1,69 g (6,4 mmol) α,α' -dibromo-*p*-xylene được thêm vào. Hỗn hợp được đun sôi ở 80 °C trong 24 giờ. Sau phản ứng, các sản phẩm kết tủa được lọc và rửa bằng acetone, sau đó được hòa tan lại trong ethanol để kết tinh lại và lọc. Sản phẩm cuối cùng được sấy khô trong chân không ở 80 °C thu được 8,2 g (80 %) bột trắng. Thực hiện quá trình trao đổi ion từ anion bromide thành anion bistrifluoromethanesulfoamide: bột trắng khô được hòa tan trong hỗn hợp DMF:nước (50:50 (v/v)), sau đó, dung dịch 1 M Lithium bistrifluoromethanesulfoamide được thêm từ từ trong khi khuấy liên tục, sản phẩm kết tủa màu trắng được lọc và rửa bằng nước khử ion mới và cuối cùng sấy khô trong chân không ở 100 °C qua đêm. Hình 1 là sơ đồ tổng hợp viologen.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp viologen

2.2.3. Chuẩn bị hệ chất điện li polymer cho cửa sổ điện sắc

Pha dung dịch chất điện li bằng cách cân hỗn hợp dung dịch PC: EC: MPN theo tỷ lệ về khối lượng xác định cùng với nồng độ muối LiTFSI 1,2 M khuấy 15 phút. Tiếp theo, dung dịch đóng rắn UV gồm PEGDA:HBA:2:8 được bổ sung vào hệ electrolytes. Sau đó, thêm 80 μ L chất khơi mào 2-hydroxy-2-methylpropiophenone để kích hoạt quá trình đóng rắn. Cuối cùng viologen được thêm vào với tỷ lệ 0,4 % và 1,1'-ferrocenedimethanol 0,2 % về khối lượng và tiếp tục khuấy đều trong 15 phút.

2.2.4. Chế tạo cửa sổ điện sắc

Hệ chất điện li polymer được tiêm vào tế bào cửa sổ đã được chuẩn bị sẵn, sau đó được đóng rắn bằng cách chiếu đèn tử ngoại (UV) (công suất 100 W) trong 15 phút.

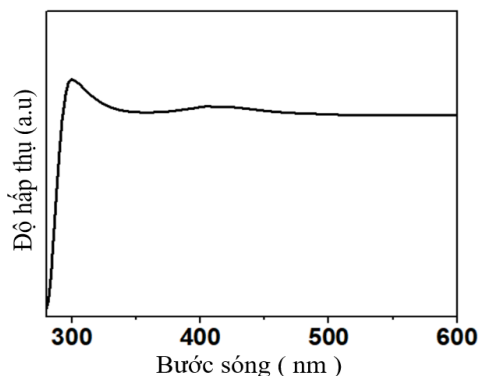
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Viologen, chất điện li polymer, cửa sổ điện sắc được nghiên cứu tính chất điện và tính chất quang. Tính chất điện được nghiên cứu thông qua máy đo hấp thụ DS5 (Edinburgh) với bước sóng được quét từ 250 nm đến 750 nm. Tính chất điện được thực hiện thông qua máy điện hóa CM310M (Corrtest) sử dụng hệ 3 điện cực, điện cực Ag/AgCl (KCl bão hòa, 0,197 V so với SHE) được sử dụng làm điện cực tham chiếu.

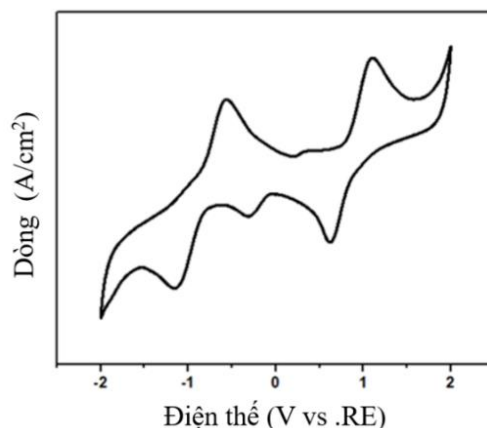
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 là phổ hấp thụ của viologen chế tạo được cho thấy đỉnh hấp thụ mạnh ở vùng tử ngoại (khoảng 300 nm), đặc trưng cho chuyển dời điện tử π - π^* của khung bipyridinium. Cường độ của đỉnh này cho thấy sự tương tác mạnh giữa các orbital π trong vòng thơm của phân tử. Ngoài ra phổ này phù hợp với viologen ở trạng thái oxi hóa (dication), khi chưa bị khử thành cation gốc. Khi áp dụng điện thế khử,

viologen sẽ tạo ra các đỉnh hấp thụ mới trong vùng khả kiến, thay đổi màu sắc và độ trong suốt của vật liệu, phù hợp cho ứng dụng cửa sổ điện sắc. Đường CV của vật liệu viologen (Hình 3) thể hiện đặc trưng điện hóa với nhiều cặp đỉnh oxi hóa-khử rõ nét trong dải điện thế từ -2 V đến +2 V (so với điện cực tham chiếu 0,61 V). Đỉnh khử xuất hiện ở khoảng -1 V tương ứng với quá trình chuyển electron từ trạng thái dication (V^{2+}) sang cation gốc (V^+ -), đây là quá trình chịu trách nhiệm chính cho hiệu ứng điện sắc khi vật liệu chuyển sang màu xanh.



Hình 2. Phổ hấp thụ của viologen và hệ chất điện li polymer

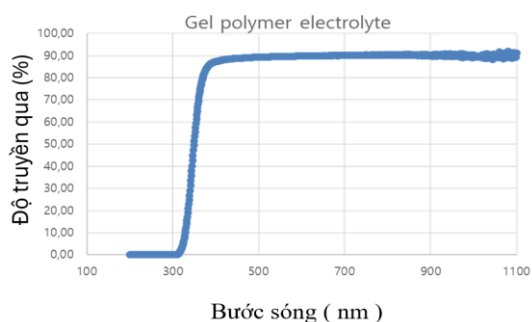


Hình 3. Đường CV của vật liệu viologen

. Trong chiều quét ngược, đỉnh oxi hóa tương ứng xuất hiện ở khoảng -0,5 V, cho thấy quá trình chuyển electron thuận nghịch không hoàn toàn. Đỉnh oxi hóa mạnh xuất hiện ở vùng điện thế dương

(+1,5 V) có thể liên quan đến quá trình oxi hóa thứ cấp hoặc tương tác với hệ điện ly polymer. Hình dạng tổng thể của đường CV với tín hiệu redox đa đỉnh chứng tỏ hệ viologen tổng hợp có hoạt tính điện hóa cao, khả năng chuyển đổi trạng thái oxi hóa-khử hiệu quả.

Hình dạng tổng thể của đường CV với tín hiệu redox đa đỉnh chứng tỏ hệ viologen tổng hợp có hoạt tính điện hóa cao, khả năng chuyển đổi trạng thái oxi hóa-khử hiệu quả.

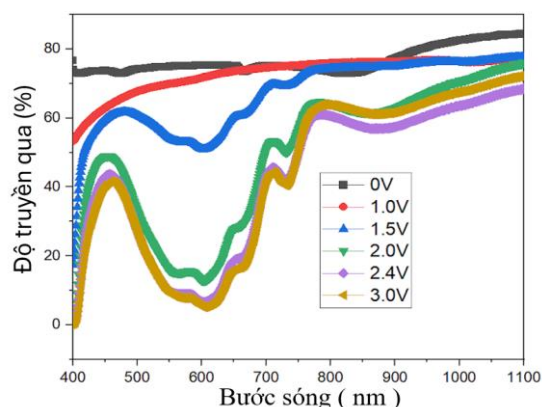


Hình 4. Phổ truyền qua của hệ chất điện li polymer

Viologen sau khi chế tạo được sử dụng trong hệ chất điện li polymer cho cửa sổ điện sắc. Phổ truyền qua của hệ chất điện li viologen (Hình 4) cho thấy vật liệu hấp thụ hoàn toàn ánh sáng trong vùng tử ngoại (<300 nm). Tại vùng chuyển tiếp (300–350 nm), độ truyền qua tăng nhanh, thể hiện tính chọn lọc quang học rõ rệt. Đặc biệt, trong toàn bộ vùng khả kiến và hồng ngoại gần (>350 nm), vật liệu duy trì độ truyền qua cao và ổn định (khoảng 85–90 %) tại bước sóng 550 nm, đảm bảo tính trong suốt và hiệu suất quang học tối ưu.

Hệ chất điện li polymer này được tiêm vào tế bào cửa sổ đã được chuẩn bị sẵn, sau đó được đóng rắn bằng cách chiếu đèn tử ngoại. Cửa sổ điện sắc sau đóng rắn tại thế 2,8 V cửa sổ chuyển hoàn toàn sang màu xanh. Kiểm tra độ truyền qua của cửa sổ bằng cách đặt thế khác nhau từ 0 V đến 3 V, kết quả Hình 5 cho thấy khả

năng điều chỉnh quang học rõ rệt theo hiệu điện thế của cửa sổ điện sắc. Tại 0 V, vật liệu có độ truyền qua cao (74,96 % tại 550 nm), đảm bảo trạng thái trong suốt. Khi tăng điện áp, độ truyền qua giảm mạnh tại vùng khả kiến. Cụ thể: tại điện áp 1 V, độ truyền qua 69,93 %, cho thấy sự chuyển màu nhẹ; đến 1,5 V, độ truyền qua tiếp tục giảm rõ rệt, chỉ còn 54,16 %; tại 2 V độ truyền qua giảm mạnh xuống 15,86 % thể hiện quá trình làm tối diễn ra nhanh ở vùng điện thế này. Khi điện thế đạt 2,4 V, độ truyền qua giảm xuống 9,87 %, cuối cùng tại 3 V độ truyền qua chỉ còn 9,29 %. Kết quả cho thấy hiệu ứng điện sắc rõ nét với biên độ điều biến quang học $\Delta T \approx 65,7 \%$.

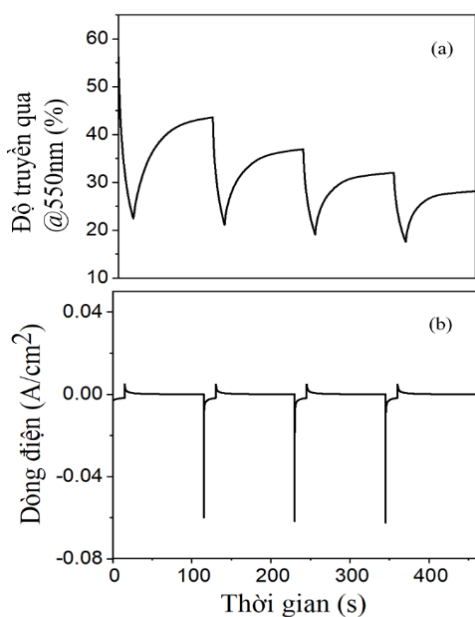


Hình 5. Phổ truyền qua của cửa sổ điện sắc khi áp thế khác nhau

Sự thay đổi theo thời gian của độ truyền qua tại bước sóng 550 nm và mật độ dòng điện của cửa sổ điện sắc được thể hiện trong Hình 6.

Sự thay đổi theo thời gian của độ truyền qua tại bước sóng 550 nm và mật độ dòng điện của cửa sổ điện sắc sử dụng viologen được thể hiện trong Hình 6. Hình 6(a) cho thấy độ truyền qua ban đầu đạt 55 %, tương ứng với trạng thái mất màu (bleached) của vật liệu. Khi áp dụng xung dòng điện âm, độ truyền qua giảm mạnh xuống 20–25 % do quá trình khử điện hóa chuyển viologen sang trạng thái cation

gốc (V^+ -), tạo hiệu ứng hấp thụ mạnh tại bước sóng 550 nm. Sau mỗi xung, độ truyền qua phục hồi dần nhưng không hoàn toàn, thể hiện hiệu ứng nhớ (memory effect) đặc trưng của vật liệu điện sắc. Qua 4 chu kỳ, giá trị truyền qua cực đại giảm từ 55 % xuống 35 %, cho thấy sự suy giảm khả năng phục hồi quang học do tích tụ cation gốc viologen và hiện tượng bẫy ion trong mạng polymer vốn thường gặp ở các hệ điện sắc hữu cơ polymer. Khi so sánh với các hệ nghiên cứu trước, hệ WO_3 và các oxit kim loại chuyển tiếp ta thấy ΔT 50–70 % với độ bền rất nhiều chu kỳ [34]. Các hệ triarylamine polyimide gần đây đạt độ điều biến quang học $\Delta T > 70$ % và duy trì ổn định lâu dài [35]. Trong khi đó, polymer viologen cho thấy khả năng bẫy ion viologen trong mạng polymer (ion trapping) để cải thiện độ bền. Do đó, hệ viologen–polymer hiện tại có ưu thế về độ trong và khả năng chặn UV, nhưng hạn chế về độ bền chu kỳ. Đây là hướng mở cho tối ưu hóa nhằm nâng cao hiệu suất lên màu – nhả màu và tính ổn định.



Hình 6. (a) Đồ thị của độ truyền qua theo thời gian, (b) Đồ thị của dòng điện theo thời gian tại bước sóng 550 nm.

Đồ thị Hình 6(b) thể hiện các xung dòng điện xuất hiện cách nhau khoảng 100 giây. Biên độ xung dòng khá đồng đều qua các chu kỳ, thể hiện tính ổn định của hệ điện hóa. Một số khảo sát ban đầu của cửa sổ điện sắc cho thấy khả năng hoạt động của cửa sổ. Tuy nhiên để khẳng định độ bền của cửa sổ cần phải thực hiện với thời gian lâu hơn, chu kỳ nhiều hơn đòi hỏi nhóm phải tiếp tục nghiên cứu sâu hơn.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp viologen bằng phương pháp tạo muối kết hợp trao đổi anion và ứng dụng vào hệ chất điện ly polymer cho cửa sổ điện sắc. Hệ polymer thu được duy trì độ trong suốt cao trong vùng khả kiến (85–90 %) đồng thời có khả năng hấp thụ tia UV. Cửa sổ điện sắc chế tạo cho thấy biên độ điều biến quang học đáng kể tại 550 nm, với độ truyền qua thay đổi từ 74,96 % (0 V) xuống 9,29 % (3 V), tương ứng $\Delta T \approx 65,7$ %. Các phép đo theo thời gian và chu kỳ cho thấy cửa sổ duy trì được hoạt động điện sắc trong giai đoạn đầu, nhưng độ truyền qua cực đại giảm từ 55 % xuống 35 % sau bốn chu kỳ. Do đó, hệ vật liệu này bước đầu chứng minh tiềm năng ứng dụng trong cửa sổ thông minh tiết kiệm năng lượng, tuy vậy vẫn cần được tối ưu thêm về thành phần polymer và điện ly để cải thiện tính ổn định lâu dài.

Lời cảm ơn: Các tác giả cảm ơn đề tài ĐTĐLCN.60/22 thuộc Chương trình phát triển Vật lý đến năm 2025 đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu.

Cam kết: Các tác giả cam đoan đây là công trình chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky (2007). Electrochromism and

- electrochromic devices. *Cambridge University Press*, **13**, 395-416.
- [2] P.R. Somani, S. Radhakrishnan, (2003). Electrochromic materials and devices, present and future. *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 117–133.
- [3] S. Wu, H. Sun, M. Duan, H. Mao, Y. Wu, H. Zhao, B. Lin, (2023). Applications of thermochromic and electrochromic smart windows, materials to buildings. *Cell Reports Physical Science*, **4(5)**, 101370.
- [4] Y. Ke, J. Chen, G. Lin, S. Wang, Y. Zhou, J. Yin, P.S. Lee, Y. Long, (2019). Smart windows, electro-, thermo-, mechano-, photochromics, and beyond. *Advanced Energy Materials*, **9**, 1902066.
- [5] S.Wu, H. Sun, M. Duan, H. Mao, Y. Wu, H. Zhao, B. Lin, (2023). Applications of thermochromic and electrochromic smart windows, materials to buildings. *Cell Reports Physical Science*, **4(5)**, 101370.
- [6] M.J.F. Mandelli, D.C. Kiper, (2005). The local and global processing of chromatic glass patterns. *Journal of Vision*, **5(5)**, 2.
- [7] C.G. Granqvist, (2012). Oxide electrochromics, an introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **99**, 1–13.
- [8] L. Xie, S. Zhao, Y. Zhu, Q. Zhang, T. Chang, A. Huang, P. Jin, S. Ren, S. Bao, (2019). High performance and excellent stability of all-solid-state electrochromic devices based on a $\text{Li}_{1.85}\text{AlO}_x$ ion conducting layer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 17390–17396.
- [9] C.G. Granqvist, (1995). *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, Amsterdam.
- [10] G. Gao, X. Tao, Y. He, Z. Li, J. Zhuang, L. He, Y. Li, Y. Wang, D. Sun, A. Xie, (2023). Electrochromic composite films composed of MoO_3 doped by tungsten atoms with remarkable response speed and color rendering efficiency via electrochemical deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, **640**, 158346.
- [11] P. Qiang, Z. Chen, P. Yang, X. Cai, S. Tan, P. Liu and W. Mai, (2013). TiO_2 nanowires for potential facile integration of solar cells and electrochromic devices. *Nanotechnology*, **24(43)**, 435403.
- [12] H. Liang, R. Li, C. Li, C. Hou, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, (2019). Regulation of carbon content in MOF-derived hierarchical-porous $\text{NiO}@\text{C}$ films for high-performance electrochromism. *Materials Horizons*, **6**, 571–579.
- [13] C.G. Granqvist, (2013). Electrochromic metal oxides, an introduction to materials and devices. In R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, P.M.S. Monk (Eds.), *Electrochromic Materials and Devices*.
- [14] T.Y. Yun, X. Chen, J. Cheong, (2023). Research in electrochromic supercapacitor - a focused review. *Batteries & Supercaps*, **6**, 7.
- [15] N. N. Dinh, N. Th. T. Oanh, P. D. Long, M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, (2003). Electrochromic properties of TiO_2 anatase thin films prepared by dipping sol-gel method. *Thin Solid Films*, **423**, 70.
- [16] Dang Hai Ninh, Tran Thi Thao, Pham Duy Long, Nguyen Nang Dinh, (2016). Characterization of electrochromic properties of polyaniline thin films electropolymerized in H_2SO_4 solution. *J. Organ. Polym. Mater*, **6**, 30.
- [17] Nguyen Duy Thien, Vu Dang Tuan, Nguyen Quang Hoa, Sai Cong Doanh, Le Van Vu, (2016). Synthesis and investigation of some properties of WO_3 electrochromic thin films. *Journal of Science and Technology*, **54** (1A) 112.
- [18] C. G. Granqvist, (2008). Oxide electrochromics: Why, how, and

- whither. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 203-208.
- [19] C. G. Granqvist, (2012). Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **99**, 1-13.
- [20] C. G. Granqvist, (2014). Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films*, **564**, 1-38.
- [21] C. G. Granqvist, P. Lansåker, N. Mlyuka, G. Niklasson and E. Avendano, (2009). Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93(12)**, 2032-2039.
- [22] R. Baetens, B. P. Jelle and A. Gustavsen, (2010). Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94(2)**, 87-105.
- [23] S. Papaefthimiou, (2010). Chromogenic technologies: Towards the realization of smart electrochromic glazing for energy-saving applications in buildings. *Adv. Build. Energy Res.*, **4(1)**, 77-126.
- [24] S. K. Deb, (2008). Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92(2)**, 245-258.
- [25] I. Bouessay, A. Rougier, B. Beaudoin and J. Leriche, (2002). Pulsed Laser-Deposited nickel oxide thin films as electrochromic anodic materials. *Appl Surf Sci*, **186(1-4)**, 490-495.
- [26] M. K. Carpenter, R. S. Conell and D. A. Corrigan, (1987). The electrochromic properties of hydrous nickel oxide. *Sol. Energy Mater.*, **16(4)**, 333-346.
- [27] M. Fantini and A. Gorenstein, (1987). Electrochromic nickel hydroxide films on transparent/conducting substrates. *Sol. Energy Mater*, **16(6)**, 487-500.
- [28] T. Gao and B. P. Jelle, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 17294-17302.
- [29] Pinar Camurlu, (2014). Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. *RSC Advances*, **4(99)**, 55832-55845.
- [30] P. Manisankar, C. Vedhi, G. Selvanathan, H. Gurumallesh Prabu, (2006). Electrochemical synthesis and characterization of novel electrochromic poly (3,4-ethylenedioxythiophene-co-Diclofenac) with surfactants. *Electrochimica Acta*, **51(14)**, 2964-2970.
- [31] Leqin Cheng, Wei Luo, Yue Liu, Xiaodan Zeng, Xue Yu, and Yuewei Zhang, (2024). Electrochromism and Bistable Electrochromic Devices of Five-Membered-Heterocycle Bridged Viologen Polymers. *ACS Applied Polymer Materials*, **6(14)**, 8191-8199.
- [32] Xiangwen Wu, Xiaopeng Zhang, Dongwei Zhang, Imran Murtaza, Dongwen Zou, Meimei Zhu, Yanan Zhu, Yaowu He, Hong Meng, (2025). Intelligent color-varying windows: High contrast electrochromic triarylamine-based polyimide devices. *Sustainable Materials and Technologies*, **43**, 01303.
- [33] Kanagaraj Madasamy, David Velayutham, Vembu Suryanarayanan, Murugavel Kathiresan and Kuo-Chuan Ho. Viologen-based electrochromic materials and devices (2019). *J. Mater. Chem. C*, **7**, 4622.
- [34] Claes G. Granqvist (2012). Oxide electrochromics, an introduction to devices and materials. *Sol. Energy Mater Sol Cells*, **99**, 1-13.
- [35] Xiangwen Wu, Xiaopeng Zhang, Dongwei Zhang et al. (2025). Intelligent color-varying windows: High contrast electrochromic triarylamine-based polyimide devices. *Sustain Mater Technol*, **43**, 01303.