

Nuevos materiales electrocrómicos para aplicaciones fotónicas y domóticas de alto valor añadido

Aplicaciones y futuro (y II)

R. VERGA/*, [rvergaz@ing.uc3m.es], J. M. S. PENA*, C. VÁZQUEZ*, D. MECERREYES**, J. A. POMPOSO**

*GRUPO DE DÍSPLEYS & APLICACIONES FOTÓNICAS, DPTO. DE TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA, UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN TECNOLÓGICA EN ELECTROQUÍMICA, PASEO MIRAMÓN, SAN SEBASTIÁN

COMPONENTES

Existen hoy en día dos aplicaciones que tienen un desarrollo comercial extenso: los espejos retrovisores, desarrollados especialmente por Gentex en EE.UU. [1], y la ventana "inteligente" propuesta por Flabeg en Alemania en 1999 [2]. Sin embargo, existen muchos campos en los que los materiales EC están despertando un interés comercial [3].

Si los materiales inorgánicos se han tratado mucho y se han conseguido buenos resultados, los mayores esfuerzos actuales están encaminados hacia obtener buenos dispositivos poliméricos. Se entiende por buenos, que tengan una transmitancia muy alta en el estado sin colorear, principal caballo de batalla en este tipo de materiales. No obstante, encontrar un buen dispositivo conlleva la consecución de una patente, y por tanto ciertos puntos oscuros en su descripción a la hora de publicar en revistas científicas. Analicemos, en todo caso, el estado actual de los dispositivos que se encuentran en la bibliografía. Nos detendremos especialmente en la aplicación en ventanas, pues los mayores esfuerzos tanto en investigación como en desarrollo, en este campo, tienen una orientación domótica.

VENTANAS

En la figura 1 se muestran dos estructuras posibles de ventanas EC: las fabricadas con materiales inorgánicos (a) o la disposición con materiales orgánicos (b).

En [4] se prueba que las ventanas conmutables son un 30% más eficientes que los mejores sistemas de filtrado pasivo. Curiosamente, los países más preocupados y activos en sus necesidades de iluminación son los nórdicos, aunque existe un estudio muy reciente realizado en Italia [5], que señala que en los climas mediterráneos se tienen más problemas con el calentamiento excesivo que con la disponibilidad de luz diurna. Así, demues-

tran que es necesario complementar las medidas domóticas ópticas y térmicas. Los sistemas basados en medidas ópticas son más eficientes [6], pero deben adquirir un compromiso con las medidas térmicas. Si solamente fueran ópticas el problema de nuestros climas no quedaría reflejado en un trabajo de domótica riguroso. Si solamente fueran térmicas, y se operara en la ventana de acuerdo con la diferencia de temperaturas entre el exterior y el interior, podrían producirse incomodidades visuales (como deslumbramientos directos) ya que la ventana puede estar oscurecida cuando el exterior tuviera altas temperaturas, independientemente de su grado de iluminación. La ventana no debería estar oscurecida si el exterior está oscuro, por ejemplo.

Los resultados del trabajo anteriormente citado [5], basado en rigurosas simulaciones de la energía consumida y la radiación recibida en un plano de trabajo horizontal en el interior del recinto, y con diferentes orientaciones geográficas del mismo, sugieren que los niveles de radiación exterior (1) óptimos para conmutar los dispositivos *dependen en gran medida de la transparencia máxima de los mismos y de su orientación* (norte, sur, este, oeste) y *en mucha menor medida de la latitud* (si nos restringimos al intervalo de latitudes italianas, que son parecidas a las españolas). Por ejemplo, si las ventanas tienen una transmitancia mínima baja, es muy posible que produzcan rendimientos peores que con ventanas tintadas estáticas. Si las irradiancias externas para conmutar las ventanas resultan bajas, probablemente el dispositivo EC funcione mejor en edificios que requieran mucha refrigeración.

(1) Se refiere a los dos niveles de radiación extremos entre los cuales el EC conmutaría en funcionamiento lineal.

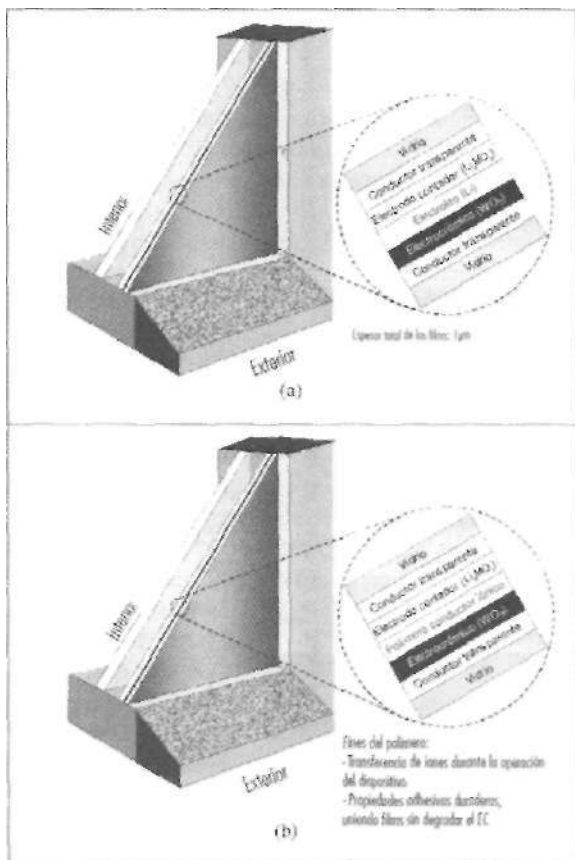


Figura 1. Esquema típico de la estructura de una ventana EC de material orgánico (a) y de una de material inorgánico (fuente: véase [5]). Téngase en cuenta que los espesores no están a escala.

Una vez analizadas las respuestas de dispositivos lineales frente a dispositivos biestables, se obtiene que los requerimientos y los ahorros energéticos que suponen ambos son similares en nuestras latitudes. Sin embargo, si se necesita incrementar el número de zonas oscurecidas en el recinto y reducir el nivel de iluminación mínima, los dispositivos lineales son mejores. Además, se demuestra también en este estudio que si lo que se busca es evitar incomodidades visuales, de nuevo son los dispositivos lineales los adecuados para resolverlas.

La utilización de ventanas EC parece conllevar ahorros de energía eléctrica de hasta un 20% en un edificio [7]. En los últimos 10 años, el objetivo principal en la realización de ventanas EC ha sido el desarrollo de dispositivos viables en los cuales se optimizaran los siguientes puntos (ver un resumen de objetivos en [8]):

- Su tamaño, sin perjuicio de su buena transmitancia óptica.
- Su durabilidad a largo plazo: una ventana debe durar entre 20 y 30 años, y debe estudiarse también cómo garantizarlo [9].
- Sus características ópticas: una relación de contraste (razón entre transmitancias máxima y mínima) de 5 a 1, y un estado transparente que realmente lo sea.
- Reducir los tiempos de conmutación: cada vez menos minutos.
- Temperaturas de operación en su superficie de -20°C a $+80^{\circ}\text{C}$.
- Sus tensiones de conmutación deben estar entre 1 V y 5 V, con

lo que las lógicas electrónicas habituales bastan para realizar circuitos de gobierno, sin añadir etapas amplificadoras de tensión (en todo caso, de corriente en dispositivos grandes).

- Memoria de circuito abierto de varias horas.
- Su coste debe ser aceptable (100 dólares/ m^2 ya lo sería).

Un compromiso entre todas estas características suele ser difícil de conseguir en todo dispositivo de transmitancia conmutable. Sin ir más lejos, llega a haber discusión acerca de los criterios a seguir en alguno de los puntos anteriores: ¿cuántos ciclos de conmutación se espera que sufran los dispositivos en el tiempo de vida útil de una ventana? ¿Qué intervalo de transmitancia es necesario ajustar? Por ejemplo, en dispositivos empleados en ventanas, ¿se debe restringir al comportamiento en el visible, a fin de control de iluminación, o extender al comportamiento en el IR medio y cercano, afrontando el control de temperatura? Por otra parte, el calentamiento producido por la absorción de la radiación puede llegar a provocar tensiones mecánicas severas, que también necesitan ser analizadas (como en [10]). Un modelado eléctrico, finalmente, resultará necesario para optimizar tanto diseños como consumos [11].

El uso de tecnología EC en ventanas está realmente aún en su infancia y por tanto la disponibilidad de productos es limitada [12]. A diferencia de los espejos retrovisores EC de coches, muy desarrollados, hay muy pocas ventanas EC operativas en este momento:

- Sage Electrochromics y Honeywell han llevado a cabo un acuerdo de riesgos compartidos (empresa conjunta) en febrero de 2001, para realizar un dispositivo EC del que aún se está en proceso de fabricación.
- Flabeg, empresa de fabricación de cristales alemana, tiene el producto más avanzado, comercialmente disponible desde 1999. Se denomina E-control, y consiste en dos paneles de 9 mm y 4 mm de EC, separados por una capa de 16 mm rellena de gas, cuya misión es servir de aislante. Las unidades que se comercializan en este momento son desde $0,4 \times 0,4$ m hasta $1,2 \times 2$ m. Sin embargo, sus posibilidades aún están lejos de ser las óptimas según el límite perfilado por el estado actual de las investigaciones.
- Un proyecto completo que utiliza estos paneles se encuentra en el Sparkasse Bank, banco de Dresde, Alemania, cuyo vestíbulo está iluminado a través de una impresionante serie de paneles EC que cubren un total de 150 m^2 (figura 2). Flabeg muestra como resultado de este experimento un ahorro del 23%



Figura 2. Imagen interior y exterior del vestíbulo del Sparkasse Bank de Dresde.



Figura 3. Imagen del interior de una de las oficinas de prueba del quinto piso del Oakland Federal Building de California, EE UU, del experimento del Lawrence Berkeley Laboratory.

de energía respecto a cristales de protección de calor habituales en otros edificios, sin contar con el ahorro de energía eléctrica empleada en la iluminación. Al parecer, sin embargo, las ventanas EC de este edificio han sido retiradas recientemente, ya que empezaban a mostrar síntomas de degradado por los bordes, cerca de los contactos. Esto muestra la necesidad absoluta de ejecutar una buena serie de tests de ciclabilidad, a fin de garantizar que los dispositivos, una vez colocados, van a permanecer estables a lo largo de su vida útil.

- En el año 2000 el Lawrence Berkeley Laboratory [8] inició un proyecto experimental que utiliza las posibilidades de los EC en entornos reales de trabajo; estos laboratorios y el Fraunhofer Institute lideran la investigación en este aspecto. Se trata de dos oficinas situadas en el quinto piso del Oakland Federal Building de California, EE.UU. Las dos oficinas son idénticas, orientadas en la misma dirección, salvo que una está equipada con ventanas EC en dos alturas distintas (figura 3) y en la otra las ventanas tienen la misma dimensión pero no son EC. Midiendo durante el invierno de 2000, se mostró que se ahorraba de un 6 a un 24% de energía eléctrica de iluminación en la oficina con ventanas EC. Si bien también mostraron que cuando la incidencia de los rayos del sol era baja (típica de esa estación del año) los deslumbramientos directos por la radiación (directa o reflejada) eran excesivos, hasta intolerables, por los bajos tiempos de conmutación del material. Las líneas maestras de este estudio nos sirven como guía para el nuestro, indicándonos los puntos en los que enfocar las pruebas: estudio espectral y temporal de la coloración completa, tanto en luz diurna como control de brillos, reflejos y luz solar directa; estado de transmisión completa, propiedades térmicas (la absorción de radiación provoca calentamientos muy intensos en el material), velocidad de conmutación (curiosamente, el calentamiento provoca mejoras en ella), estabilidad, apariencia general y permanencia de la ciclabilidad. Se esperaba obtener una nueva tanda de resultados del sistema del Oakland Federal Building antes de finalizar 2003.

- Finalmente, hay muy poca documentación sobre los circuitos de gobierno (drivers) que se emplean para estos dispositivos, debido a que la investigación en profundidad sobre las posibilidades de control continúa en sus inicios. Un ejemplo de un regulador que permite conmutar entre estados coloreado (tensión 1), deco-

lorado (tensión 2) y permanencia del estado conseguido (alta impedancia) aparece en [13].

ESPEJOS RETROVISORES

Gentex y Magna Donnelly son los principales productores de espejos retrovisores EC, que ya están muy extendidos en el mercado de vehículos de gama alta, especialmente en EE.UU.: Chevrolet, Toyota, Jeep, Ford, ya incorporan este dispositivo, en el cual una superficie reflexiva está en contacto con uno de los electrodos. Habitualmente estos dispositivos son líquidos (internamente los electrolitos están disueltos) y están fabricados con WO₃ o con viológenos. Debido a la dinámica de su reacción, en concreto a los choques moleculares producidos tras la difusión de las especies, para mantener el color deben utilizar una pequeña corriente continua, en todo caso despreciable en el consumo final del coche.

El mercado de esta aplicación es el más extenso y creciente: Gentex informa que durante el segundo cuarto de 2003 en EE.UU. las ventas de sus espejos crecieron un 7% más que el mismo período del año anterior, pese a que en el mercado automovilístico produjo un des-



Figura 4. Espejo retrovisor electrocrómico con sensor de temperatura (Fahrenheit).

censo en las ventas del 9% en el mismo período. El incremento en las exportaciones para equipos fuera de EE.UU. fue de un 17%. Además, últimamente se aprovecha el hecho de fabricar un espejo EC para integrar en él otras utilidades propias del cuadro de mandos normal del

coche (figura 4), ya que han demostrado en diversos estudios que el número medio de veces que un conductor mira a un retrovisor que ofrece información es mayor que a un cuadro de mandos que ofrezca la misma información. La razón es sencilla: el ángulo de visión. El retrovisor está en el ángulo de conducción. El cuadro no.

Finalmente, cabe reseñar que en la industria de la automoción los cristales EC también empiezan a entrar en los diseños de techos solares y ventanas. De hecho, en [14] se acaba de demostrar su ahorro energético: un coche equipado con ventanas EC ahorra en combustible, revierte en la comodidad visual de los viajeros en el interior, y controla más eficientemente la temperatura (es un recinto más pequeño que un edificio de oficinas, por ejemplo). Además, el 60% del calor absorbido por el EC es disipado en el interior del vehículo.

GAFAS

Nikon comercializó en 1993 unas gafas EC, pero desde entonces, y viendo su respuesta en el mercado, ha habido poco movimiento al respecto, ya que el precio es aún excesivo. De hecho, Nikon las retiró del mercado [15]. Las ventajas de utilizar el electrocromismo en unas gafas son evidentes: la misma gafa puede servir para ambientes cerrados y para el aire libre. Aunque eso ya lo hacen los fotocromicos, pero la diferencia es que los cristales recubiertos con materiales electrocrómicos pueden conmutar más rápidamente y sobre todo de *forma controlada*.

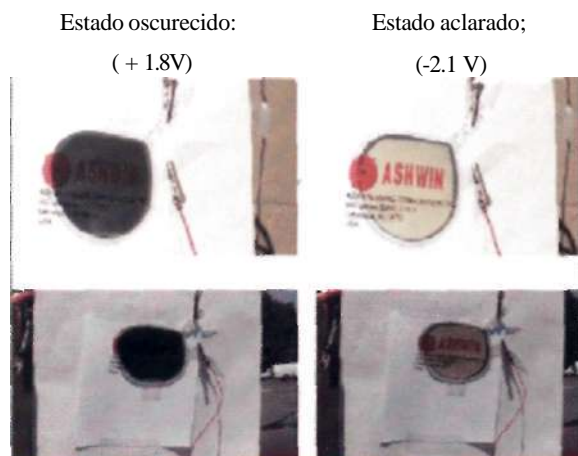


Figura 5. "Lentes" de gafas electrocrómicas en los dos estados de funcionamiento, trabajando al aire libre en un día soleado (fuente: véase [19]).

Desgraciadamente, en los años noventa la tecnología era aún cara y los dispositivos de gobierno podrían ser costosos. Ha habido, no obstante, una revisión más actual del tema. La empresa DynamIR, filial surgida de la actividad de Ashwin-Ushas en materiales electrocrómicos, ha desarrollado al menos unos prototipos que parecen funcionar razonablemente bien, utilizando también un sistema sensor para detectar la iluminación ambiente (figura 5). No obstante, sigue siendo una tecnología demasiado cara para el mercado (*alquilan* dispositivos de prueba durante 60 días por unos 300 dólares; en otros ámbitos se señala que el precio de unas gafas EC anda por los 1.200 dólares). Se sigue investigando para encontrar tanto materiales más asequibles como aplicaciones más específicas (necesidades de protección ocular en la industria, pacientes con degeneración macular, baja visión, por poner algunos ejemplos). Aquí, el rival más serio es la tecnología SPD (dispositivos de partículas suspendidas), como la desarrollada por Hankuk [16].

VISUALIZADORES

Estando aún muy lejos de poder introducir en el mercado una alternativa a las pantallas de cristal líquido, los bajos consumos y tensiones, el efecto memoria, el ángulo de visión y la facilidad de fabricación hacen que se sigan estudiando las posibilidades de los EC en el mercado de pantallas y paneles de información. Si ya es técnicamente posible desarrollar dispositivos EC con contactos siguiendo un patrón o un dibujo específico, las investigaciones actuales se centran en los diseños que aseguren que la tensión aplicada sobre una parte del dispositivo no extienda la coloración por otras partes, cosa difícil tratándose de cargas iónicas en movimiento y con posibilidad de difusión. La diafonía (*cross-talk*) es salvable por dos métodos: el aislamiento entre los electrolitos de cada pixel (lo que complica la tecnología) y el diseño del EC con unos determinados umbrales de corriente de conmutación y no linealidad para provocar la coloración [17]. Asimismo, los materiales poliméricos, con sus coeficientes de difusión controlados, pueden ser más útiles para este tipo de dispositivos.

Se han desarrollado matrices de varios pixels de 1 cm cuyos resultados han sido prometedores, como las de Nanomat [18]. Las expectativas apuntan a que el posible mercado puede ser el de

paneles grandes de información, como los de las autopistas, los aeropuertos o las estaciones, o anuncios en estadios, calles, etc.

Aquí, el rival más serio es la tecnología de cristales líquidos ortocónicos, que permiten un ángulo de visión de hasta 90°, aunque aún se encuentran en proceso de investigación.

INDICADORES DE TEMPERATURA

Existe una aplicación que consiste en un indicador de la exposición de un alimento congelado a temperaturas superiores a la permitida en la cadena de frío [20]. Se explota la idea de conductividad a diferentes temperaturas. En este caso, el electrocrómico es WO_3 en cualquiera de los electrodos, pero el electrolito polimérico se escoge de tal manera que prácticamente no conduce si estamos a bajas temperaturas. Así, si el indicador se expone a temperaturas mayores de 0°C, por ejemplo, el polímero permitirá el paso de cargas y la reacción electrocrómica tendrá lugar, adquiriéndose la coloración. Cuando volvamos a temperaturas inferiores se detendrá el proceso y no será reversible. El color más o menos oscuro que adquiera el indicador dará cuenta del mayor o menor número de veces que se rompió la cadena de frío de la bolsa de un alimento congelado.

FILTROS ÓPTICOS

La capacidad de seleccionar espectralmente la radiación que cruza el dispositivo permite obtener filtros ópticos. Los filtros que utilizan EC tienen la ventaja de que su transmitancia es controlable eléctricamente. Además, según el método de fabricación del dispositivo, puede llegar a ser también selectivo angularmente, especialmente los fabricados mediante vaporización catódica simultánea (*sputtering*) [21]. Están menos desarrollados, principalmente porque su uso en comunicaciones ópticas está descartado: son demasiado lentos ya que las conmutaciones tardan en producirse en el ámbito del segundo. Si bien tienen utilidad en aplicaciones estáticas, montajes de óptica, etc., cabe señalar que en este sentido todavía no hay un mercado extenso.

MEMORIAS

Acaba de surgir la idea de extender las capacidades electrónicas de los polímeros conductores a partes de la electrónica en las que habían sido poco aplicados. Por ejemplo, como alternativa a las memorias magnéticas tradicionales (dispositivos de almacenamiento de información tales como disquetes o discos duros). La integración de materiales orgánicos en sustratos inorgánicos ha generado, por ejemplo, una memoria tipo WORM (una escritura, muchas lecturas) [22]: un diodo de silicio de capa delgada depositado en un sustrato metálico flexible y un polímero electrocrómico, grabado con una corriente eléctrica sólo a partir de la activación por una determinada temperatura. Los resultados iniciales prometen un método rápido y seguro para almacenamiento de datos a gran escala.

PROTECCIÓN IR

Gran parte de la radiación infrarroja es bloqueada a su paso por dispositivos como los de la figura 6, tomada de la página web de DynamIR. Sus dispositivos tienen una estructura ya conocida, basada en polímeros conductores, aunque en cada electrodo colocan una capa de oro. Esto supone una gama de aplicaciones muy variada, aunque la empresa se dedica especialmente a desarrollar la idea de camuflaje: un traje o un vehículo recubierto con su material puede ser invisible para una cámara infra-

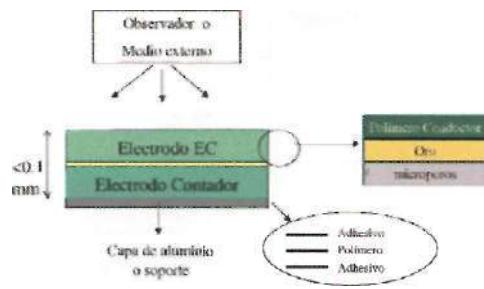


Figura 6. Dispositivos de protección IR de DynamiR. Los contactos no se muestran por simplicidad (fuente: véase [19]).

roja. Sin embargo, donde realmente la idea esta aplicada actualmente es para controlar la temperatura de los microsensores embarcados en satélites y otros vehículos espaciales, pues son dispositivos de emitancia controlable. La NASA o el Jet Propulsion Laboratory son clientes de esta tecnología. En [23] se desarrolla la idea de protección de sensores en satélite.

PAPEL EC

La investigación de los EC como visualizadores flexibles deriva sin solución de continuidad al desarrollo de aplicaciones parecidas al papel. La motivación se encuadra en la sustitución futura del papel celulosa, de recurso limitado y de obtención perjudicial para el medio ambiente. Recientemente se han conseguido avances en polímeros actuando como electrolitos, que tienen como particularidad una muy diferente conductividad iónica a altas y a bajas temperaturas (o temperatura ambiente) como los de los indicadores térmicos. Así, podrían grabarse en hornos a 90° y trabajarse con ellos a temperatura ambiente, donde conservarían las cargas sin esparcirse [24].

UÑAS POSTIZAS

Una vez que la imaginación se dispara, las aplicaciones de los EC pueden llegar hasta este extremo. Gentex en EE.UU. o CIDETEC en España ya tienen la patente para fabricar, cuando la tecnología lo permita, uñas postizas de material electrocrómico. Teniendo diferentes capas de material electrocrómico, cambiar de color pasa por insertar una corriente adecuada entre dos de ellas. De momento es sólo una idea, pero da cuenta de hasta dónde se puede llegar con este tipo de material.

CONCLUSIONES

En la actualidad, los materiales electrocrómicos tienen una investigación viva. Son una alternativa seria en algunas aplicaciones a las pantallas y ventanas de cristal líquido y de SPD, en especial por sus bajos requerimientos de tensiones y consumos. Sin embargo, aún es complicado obtener buenos dispositivos de tamaño razonable: la homogeneidad y sobre todo la ciclabilidad de los mismos no está aún garantizada. Ello conlleva unos costes en el proceso de fabricación que deben ser reducidos de aquí a unos años.

El estudio para mejorar ambas características es paralelo al desarrollo de nuevos materiales. Dispositivos totalmente fabricados en polímeros conductores con muy pocas capas son ya un hecho, y las aplicaciones nuevas que pueden abordarse con su uso, un campo aún por sembrar.

BIBLIOGRAFÍA

[1] a) H. Byker in Proc. Symposium on Electrochromic Materials 11, 1999,94, 11 b) www.gentex.com
 [2] www.flabeg.de
 [3] Sam Brauer. üB-267 "Markets and Technologies for Switchable Ferroelectric, Electrochromic and Optical Materials". Business Communication Company. April 2002.
 [4] Yoong GL, Tulloch GE. "Smart windows-major energy savings for the built environment in the tropics". Proceedings of the Eurosun, Copenhagen, Denmark, June 19 -22, 2000.
 [5] F. Gugliemetti, F. Bisegna. "Visual and energy management of electrochromic windows in Mediterranean climate". Build. and Environ. 38, 479 -492 (2003).
 [6] Karlsson J, Karlsson B, Roos A. "Control strategies and energy saving potentials for variable transmittance windows versus static windows". Proceedings of the Eurosun, Copenhagen, Denmark, June 19 -22, 2000.
 [7] A. Azens y C.G. Granqvist, editorial de Electrochim. Acta, 46 (2001).
 [8] E.S. Lee, D.L. DiBartolomeo. "Application issues for large-area electrochromic windows in commercial buildings". Sol. En. Mat. Sol. Cells., 71, 465 -491 (2002).
 [9] A.W.Czandema, D.K.Benson, G.J.Jorgensen, J.G.Zhang, C.E.Tracy, S.K.Deb, "Durability Issues and Service Lifetime Prediction of Electrochromic Windows for Buildings Application". Sol. En. Mat. Sol. Cells., 56,419(1999).
 [10] U. Fischer, T. Häusler, H. RogaB, M. Rottmann, A. Kraft, K.- H. Heckner, Heat transport and thermal expansion of electrochromic glazing systems with voltage controlled transmission due to solar irradiation. 15th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, U.S.A. June 22-27, 2003.
 [11] J.M. Bell, J.P Matthews, I.L. Skryabín, "Modelling switching of electrochromic devices—a route to successful large área device design". Solid State Ionics 152- 153, 853- 860. (2002).
 [12] A.Davies, "The application and control of chromogenic switchable glazing". Young Lighters of the Year (2002).
 [13] J. Krc, M. Topi, F. Smole, U.O. Krasovec, U.L. Stangar, B. Orel. "Three-state regulator for electrochromic windows". Sol. En. Mat. Sol. Cells. 71,387-395(2002).
 [14] N. IJaksic, C. Salahifar. A feasibility study of electrochromic windows in vehicles. Sol. Energy Matter. Sol. Cells, 79, 409-423, 2003.
 [15] C. G. Granqvist. "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998", Sol. En. Mat. Sol. Cells., 60,3, 201-262 (2000).
 [16] Revista BusinessWeek, número de 30 de abril de 2001.
 [17] A.E. Aliev, H.W.Shin, Image diffusion and cross-talk in passive matrix electrochromic displays, Displays, 23, 239-247, 2002.
 [18] <http://www.Nanomaterialgroup.com>
 [19] <http://www.dynamircorp.com/>
 [20] R.A.Colley, P.M. Budd, J.R. Owen, S. Balderson, Polym. Int., 49, 371.2000.
 [21] D. Le Bellac, A. Azens, C. G. Granqvist. Angular selective transmittance through electrochromic tungsten oxide films made by oblique angle sputtering.. Appl. Phys. Lett. 66(14) 1715 (1995)
 [22] S. Möller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, S. R. Forrest, A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory. Nature, 426, 166-169. 13-Nov2003
 [23] A. Bessiére, C. Marcel, M. Morcrette, J-M. Tarascon, B. Viana, N. Baffier. "Flexible electrochromic reflectance device based on tungsten oxide for infrared emissivity control". Jour. Appl. Phys., 91,3. (2002).
 [24] N. Kobayashi, H. Chinone, A. Miyazaki, "Polymer electrolyte for novel electrochromic display", Electroch. Acta, 48,2003. 2323-2327. OP