

ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТІВ ВІСМУТУ ТА НІКЕЛЮ

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

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

*e-mail: VitaliySmilyk@i.ua

Методом хімічного та електрохімічного синтезу було отримано плівки вольфрама-тнів вісмуту та нікелю. Отримані матеріали мають хорошу адгезію з оптично прозорою підкладкою SnO_2 . Показано, що вольфрамати можуть довго циклювати за гальваностатичної зміни струму та різних потенціалів. Порівняння електрохромних властивостей плівок вольфраматів нікелю та вісмуту, отриманих іонним нашаруванням, електроосадженням та комбінованим електрохімічним і термохімічним методами показало, що полікристалічні плівки мають менший контраст забарвлення порівняно з плівками, отриманими електроосадженням. За допомогою рентгенофазового аналізу було виявлено, що структура отриманих матеріалів залежала від способу отримання. Досліджені властивості Bi_2WO_6 та NiWO_4 задовольняють вимогам до електрохромних матеріалів у плані забезпечення високого контрасту забарвлення у видимій ділянці спектру.

Ключові слова: електрохромізм, вольфрама-тнів вісмуту, вольфрама-тнів нікелю, інжекція, екстракція.

ВСТУП. Вивчення фізико-хімічних властивостей хромогенних матеріалів [1] (тобто тих матеріалів, які володіють електрохромними, фотохромними або термохромними властивостями) та електронних та іонних процесів, що протікають у таких матеріалах, лежить у руслі такої актуальної галузі досліджень фізико-хімічної електроніки і фізико-хімічного матеріалознавства, як «розумні матеріали» [2]. *Електрохромізмом* називають явище зворотної зміни оптичних властивостей матеріалу (кольору та/або світлопропускання) під дією елек-

тричного поля. Зворотній електрохромний ефект, який є предметом цього дослідження, пов'язано з інжекцією електронів та екстракцією катіонів (водню, лужних металів) під дією електричного поля, як правило, у контакт з електролітом. Слід зазначити, що в останній час у світі актуалізували дослідження електрохромізму з метою розроблення технологій виготовлення таких пристроїв, як «розумні» скла і «розумний» папір, гнучкі дисплеї і тонкоплівкові сенсори [3]. Пристрої на основі електрохромних матеріалів мають високу ефективність

забарвлення за відносно незначної кількості електричних зарядів і володіють значним поглинанням світла певних довжин хвиль. Електрохромні матеріали можна загалом поділити на дві групи: анодні матеріали, що забарвлюються в окисленому стані, та катодні матеріали, коли забарвлення проявляється у відновленому стані. Типовим прикладом катодних електрохромних матеріалів є триоксид вольфраму і вольфрамат вісмуту [4]. Фактично на сьогодні у світі все більшу увагу зосереджують саме на гібридних електрохромних пристроях, розроблених на основі тонких плівок оксидів вольфраму та нікелю за рахунок їхнього спільного забарвлення. Причому синій колір мають відновлені плівки триоксиду вольфраму та коричневий – у NiWO_4 . Тонкі плівки вольфрамату нікелю мають сильний електрохромний ефект в електроліті KCl , але вони також демонструють і низьку стійкість при циклюванні в таких електролітах. Порівняно з пристроями, заснованими на інших неорганічних електрохромних матеріалах, електрохромні пристрої на основі триоксиду вольфраму, зазвичай, володіють більш швидким часом спрацьовування за зміни напруги і більшою ефективністю забарвлення [5]. Тонкі плівки NiWO_4 та Bi_2WO_6 володіють електрохромними властивостями, які аналогічні властивостям аморфних плівок триоксиду вольфраму, але мають більшу структурну стабільність при багаторазовому забарвленні. NiWO_4 не розчиняється у воді та має форму кристалів моноклінної сингонії просторової групи $P 2_1/c$ [6], що дозволяє використовувати вольфрамат нікелю як фотокатализатори, датчики вологості та діелектричні резонатори [7]. Воль-

фрамат вісмуту – Bi_2WO_6 має ширину забороненої зони 2,7 eV. Тому він активно поглинає світло у видимій ділянці сонячного спектру.

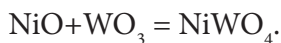
На сьогодні в літературі є замало інформації щодо вивчення електрохромізму вольфраматів вісмуту та нікелю. Тому актуальним завданням є дослідження електрохромного ефекту в зазначених матеріалах та вивчення впливу структури на фізико-хімічні властивості вольфраматів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вольфрамат вісмуту було отримано методом іонного нашарування з розчинів хімічних реактивів класу ч. д. а: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = 8,5$ г/л; $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 12,6$ г/л із промиванням у дистильованій воді та електрохімічним осадженням із розчину $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 45$ г/л; $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 100$ г/л, 35% H_2O_2 – 50 мл/л із доведенням розчину до рН = 1 азотною кислотою (55 мл) катодним струмом $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

Вольфрамат нікелю (NiWO_4) було отримано комбінованими методами синтезу: 1-й – електрохімічний синтез та 2-й – комбінований електрохімічний та термохімічний синтез. Електрохімічний синтез (NiWO_4) здійснено з використанням розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 30 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 100$ г/л, 35% H_2O_2 – 50 мл/л із доведенням розчину до рН = 1 азотною кислотою катодним струмом $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

За комбінованого методу отримання NiWO_4 спочатку електрохімічним методом отримували триоксид вольфраму з розчину $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 100$ г/л, 35% H_2O_2 – 50 мл/л із доведенням розчину до рН = 1 азотною кислотою, а потім, крапаючи, наносили зверху $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Після чого висушували отриману плівку та відпалювали на повітрі за 500°C . За високої температури $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ вигорає

до оксиду, який спікається з триоксидом вольфраму за реакцією:



Вимірювання спектральних характеристик електрохромного забарвлення плівок Bi_2WO_6 та NiWO_4 проводили за допомогою універсальної установки на базі однопроменевого дифракційного спектрофотометра типу «С-302», що забезпечував вимірювання спектральних характеристик у діапазоні довжин хвиль λ від 300 до 1300 нм. Керування монохроматором здійснювали за допомогою комплексу на базі персонального комп'ютера. Електрозабарвлення плівок проводили поляризацією робочого електроду від потенціостату «ЕР-21». Кінетичні вимірювання є найбільш інформативними для характеристик електрохромних явищ. Керувальний імпульс потенціалу заданої тривалості і амплітуди від генератора сигналів Г6-26 подають на електрохромну комірку, що являє собою модель електрохромного індикатора. При цьому реєструють динаміку зміни оптичних характеристик електрохромного матеріалу, таких як інтенсивність пропущеного світла або контраст наведеного забарвлення. Із даних кінетики забарвлення можна оцінити швидкість, ефективність та стійкість електрохромного матеріалу залежно від часу його циклювання.

Механізм електрохімічного утворення плівок Bi_2WO_6 та NiWO_4 схожий на процеси утворення WO_3 в результаті електровідновлення перекисно-комплексних сполук на основі вольфрамат іонів, які детально досліджено в роботах [9–11]. За взаємодії Na_2WO_4 та H_2O_2 утворюють пероксовольфраматний комплекс $[(\text{O}_2)_2(\text{O})\text{W}-\text{O}-\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]^{2-}$ [8].

У роботі [11] показано, що процес електроосадження WO_3 з кислих розчинів, що містять цей комплекс, здійснюють у дві стадії: 1 – електрохімічний розрив зв'язку О-О в молекулі пероксокомплексу вольфраму та 2 – хімічну стадію полімеризації до вольфраматної кислоти, утворених в результаті цього в прикатодному просторі вольфрамат іонів ($\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{WO}_4$). Якщо в розчин осадження додати іони металів (Bi^{3+} , Ni^{2+}), то поряд з утворенням H_2WO_4 можуть також співосаджуватися Bi_2WO_6 та NiWO_4 . Дослідження структури плівок Bi_2WO_6 та NiWO_4 , отриманих електроосадженням, довели це припущення. Із розшифрування рентгенограм (рис. 1, 2 та рис. 3, 4) встановлено, що поряд із Bi_2WO_6 та NiWO_4 спостерігають також гідратовані фази WO_3 .

На рис. 1, 2 представлено результати рентгенофазового аналізу вольфрамату вісмуту, отриманого хімічним та електрохімічним методами, відповідно. Всі індексовані піки вказують на орторомбічну структуру з просторовою групою $Pca21$. Рефлекси від кристалів мають чітко визначену інтенсивність та чіткість, що вказує на хорошу кристалічність та структурний порядок на малій дальності. З аналізу РФА кривих встановлено, що склад матеріалів змішаний і включає в себе, окрім вольфрамату орторомбічного вісмуту, ще триоксид вольфраму з гексагональною структурою. Порівняння даних РФА для хімічно та електрохімічно отриманого Bi_2WO_6 показало, що плівки, отримані електрохімічним осадженням, мають більш аморфну структуру, можливо, із вкрапленнями кристалітів орторомбічного Bi_2WO_6 та гексагонального WO_3 (рис. 2) [15, 16]. Тоді як плівки, отримані іонним нашаруванням, мають

полікристалічну структуру з розширеними піками, що вказує на дрібнозернистість отриманих кристалітів (рис. 3). Можна висловити припущення, що такі властивості пояснюють тим, що при іонному нашаруванні виникають кристалічні точки для подальшого росту кристалів, а при електрохімічному осадженні проходить процес, подібний до полімеризації, в результаті якого утворюється аморфна суміш змішаного фазового складу.

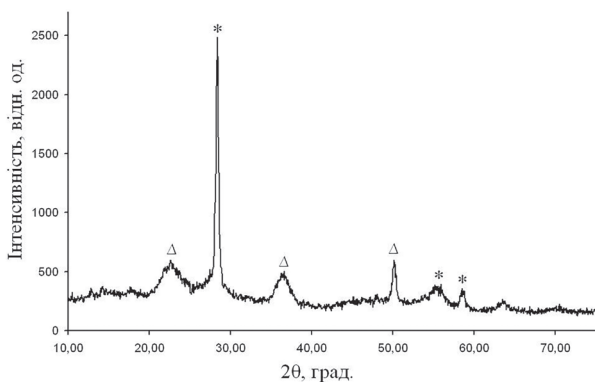


Рис. 1 Рентгенофазовий аналіз хімічно отриманого вольфрамату вісмуту, де * – орторомбичний Bi_2WO_6 , Δ – гексагональний WO_3

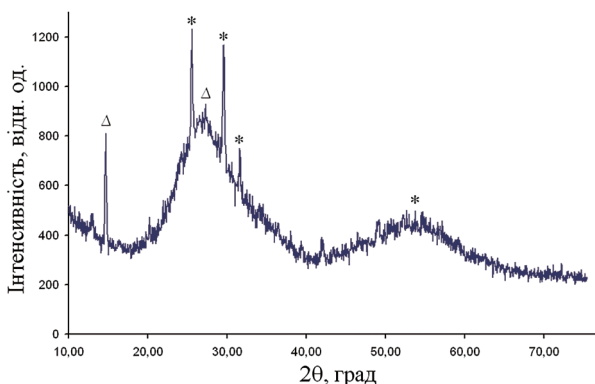


Рис. 2 Рентгенофазовий аналіз електрохімічно отриманого вольфрамату вісмуту, де * – орторомбичний Bi_2WO_6 , Δ – гексагональний WO_3

Плівки вольфрамату нікелю, отримані хімічним (рис. 4) та електрохімічним (рис. 5) методами, досліджували рентгенофазовим аналізом. Із розшифрування РФА кривих вдалося встановити, що плівки NiWO_4 , отримані хімічним шляхом (рис. 4), складаються переважно з вольфрамату нікелю та триоксиду вольфраму на відміну від плівок вольфрамату нікелю, які отримано електрохімічним методом і які містять «чистий» вольфрамат нікелю (рис. 5). Як і у випадку з вольфрамом вісмуту, вольфрамат нікелю, отриманий електроосадженням, також має розширені піки порівняно з плівками, отриманими хімічно. Таким чином за допомогою РФА було виявлено, що структура цих плівок залежала від способу отримання. Для отримання аморфних плівок більшою мірою підходить метод електроосадження, а для синтезу полікристалічних плівок змішаного фазового складу можна використовувати методи іонного нашарування та комбінованого електрохімічного і термохімічного синтезів.

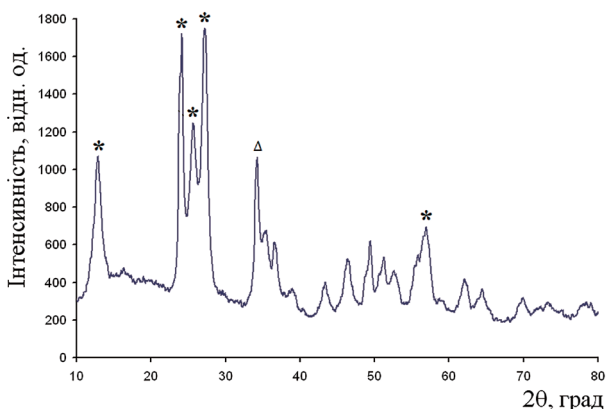


Рис. 3 Рентгенофазовий аналіз плівок на основі вольфрамату нікелю, отриманих хімічно, де * – NiWO_4 , Δ – гексагональний WO_3

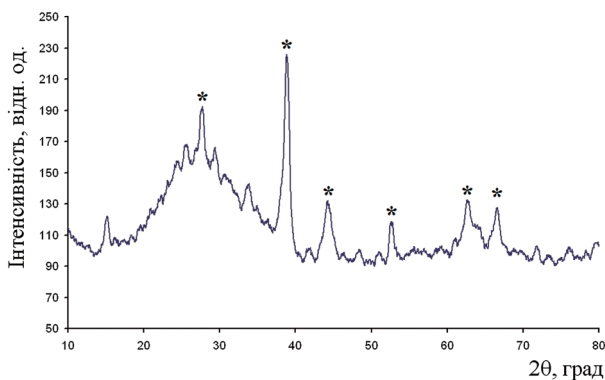


Рис. 4 Рентгенофазовий аналіз плівок NiWO_4 , отриманих електрохімічним методом, де * – NiWO_4

Порівняння електрохромних властивостей плівок вольфраматів нікелю та вісмуту, отриманих іонним нашаруванням, електроосадженням та комбінованим електрохімічним і термохімічним методами, показало, що полікристалічні плівки мають менший контраст забарвлення порівняно з плівками, отриманими електроосадженням. Як видно з рис. 1, 2 та рис. 3, 4, то полікристалічні плівки вольфраматів вісмуту та нікелю мають меншу інтенсивність забарвлення порівняно з аморфними. Це пов'язано зі збільшенням кількості розривів зв'язків в аморфних структурах на основі вольфраматів, що призводить до утворення більшої кількості центрів забарвлення атомів W за рахунок їхнього часткового відновлення до нижчих ступенів окислення, більшою мірою до W^{5+} [12].

Дослідження спектрів поглинання плівок вольфрамату нікелю, отриманих електрохімічним та комбінованим електрохімічним та термохімічним методами, показало, що електрохромним ефектом більшою мірою володіють плівки, отримані електрохімічно. Як видно зі спектральних залежностей

теї оптичного поглинання NiWO_4 , крива 1 (рис. 5) порівняно з кривою 2 має більшу інтенсивність поглинання в широкій області довжин хвиль видимого та ближнього ІЧ-світла.

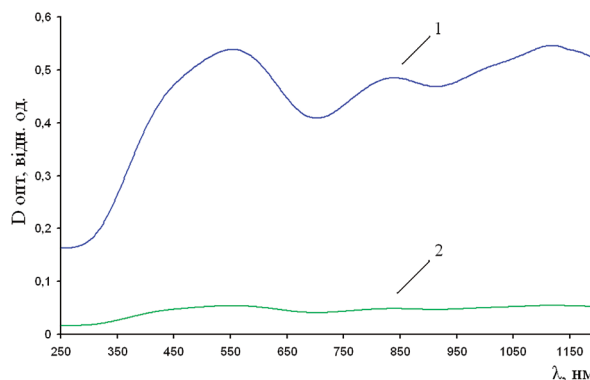


Рис. 5 Спектри оптичного поглинання забарвленої плівки вольфрамату нікелю за напруги 2,7 В

На рис. 6 представлено спектральні характеристики забарвлених плівок вольфрамату вісмуту, отриманих електрохімічно (рис. 6 криві 1, 2) та іонним нашаруванням (рис. 6 крива 4). Встановлено, що плівки, отримані іонним нашаруванням (із полікристалічною структурою), мають значно менший контраст забарвлення порівняно з плівками, отриманими електроосадженням (аморфна структура). Зі спектральних залежностей оптичних характеристик вольфрамату вісмуту, отриманими електроосадженням, встановлено, що пік поглинання цього матеріалу припадає на 1000 нм за потенціалу -200 мВ, крива 1 на рис. 6 та 650 нм за потенціалу -500 мВ, крива 2 на рис. 6, відповідно. Таким чином зі зміщенням потенціалу у від'ємну область збільшується кількість центрів забарвлення W^{5+} , що відповідають за видиму ділянку спектру $\lambda=620$ нм (2 eV). [14]

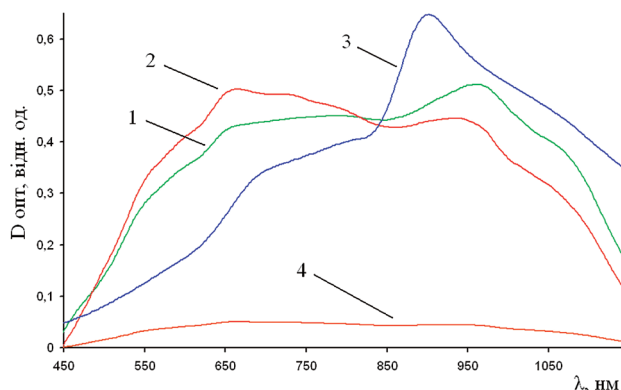


Рис. 6 Спектральні залежності оптичного поглинання $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$, де крива 1 відповідає: потенціалу -200 мВ, а крива 2: потенціалу -500 мВ, крива 3: поглинання WO_3 (за потенціалу -500 мВ); крива 4: поглинання хімічно осадженого $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$

Порівняння спектральних характеристик Bi_2WO_6 та WO_3 показало, що контраст максимального забарвлення за потенціалу -500 мВ у Bi_2WO_6 (рис. 6 крива 2) зміщений у короткохвильову ділянку спектру порівняно з WO_3 (рис. 6 крива 3). Це вказує на те, що вісмут у структурі Bi_2WO_6 сприяє утворенню більшої кількості W^{5+} центрів забарвлення та підсилюючи контраст електрохромного забарвлення у видимій ділянці спектру [14].

Такі властивості Bi_2WO_6 та NiWO_4 задовольняють вимогам до електрохромних матеріалів у плані забезпечення високого контрасту забарвлення у видимій ділянці спектру.

Ще однією не менш важливою характеристикою електрохромних матеріалів є їхня електрохромна ефективність та швидкість циклювання.

Електрохромну ефективність $\text{CE}(\lambda)$ вимірюють у $\text{см}^2\text{Кл}^{-1}$ і визначають виразом:

$$\text{CE}(\lambda) = \eta = \frac{\Delta\text{OD}(\lambda)}{q}, \quad (1.1)$$

де $\Delta\text{OD}(\lambda)$ – зміна оптичної густини за хвилі світла довжиною λ , q – заряд у мілікулонах (мКл), розподілений на 1 см^2 електрохромного матеріалу. Оптичну густину на заданій довжині хвилі визначають як $\log_{10}\left(\frac{1}{T}\right)$, де T – коефіцієнт пропускання світла.

Аналіз циклічних залежностей для Bi_2WO_6 та NiWO_4 дає змогу оцінити ці дві характеристики, а також оцінити стабільність цих електрохромних матеріалів.

Так, наприклад, вольфрамат вісмуту циклювали упродовж семи днів у гальваностатичному режимі від +0,7 до -0,7 $\text{мА}/\text{см}^2$; як видно з рис. 7. циклограм вольфрамату вісмуту, можна зробити висновок, що цей матеріал достатньо добре циклюється і є стійким у кислому середовищі. Розрахунок електрохромної ефективності за формулою (1.1) показав, що за гальваностатичної зміни струму її значення $30 \text{ см}^2\text{Кл}^{-1}$ ($\lambda=650 \text{ нм}$). В об'ємному триоксиді вольфраму такі значення електрохромної ефективності приходяться на інфрачервоне світло ($\lambda=700\text{--}750 \text{ нм}$) [13]. Співставлення швидкодії циклювання вольфрамату вісмуту та триоксиду вольфраму показало також однакові результати: швидкодія складає 10–12 с.

Циклювання NiWO_4 (рис. 8) показало, що за гальваностатичної зміни струму +0,7 до -0,7 $\text{мА}/\text{см}^2$ ефективність також складала $5 \text{ см}^2\text{Кл}^{-1}$ при $\lambda=500 \text{ нм}$, а швидкодія циклювання – 100 с.

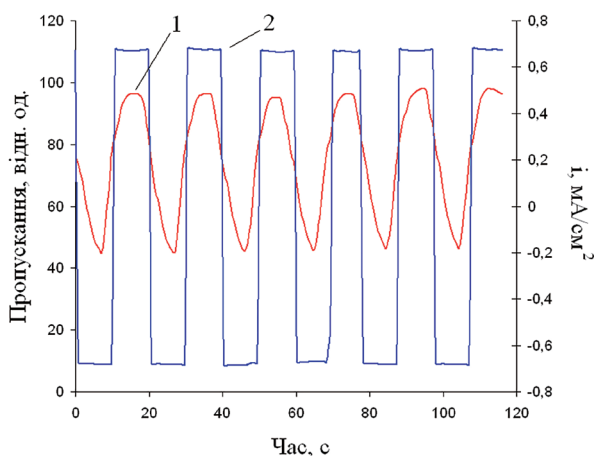


Рис. 7 Циклічні залежності для плівки вольфрамату вісмуту, де крива 1 – пропускання світла при 650 нм, крива 2 – зміна струму (mA/cm^2)

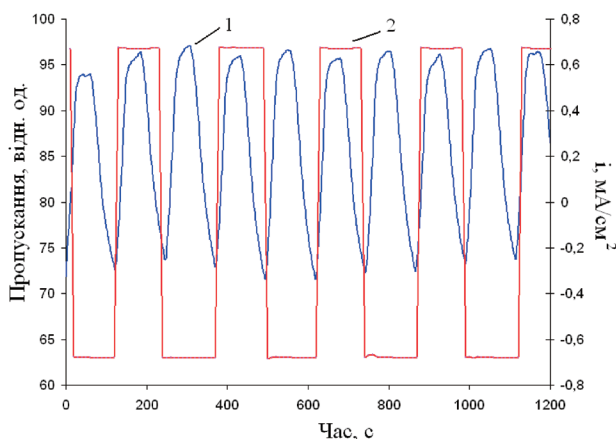


Рис. 8 Циклічні залежності для плівки NiWO_4 , де крива 1 – пропускання світла при 650 нм, крива 2 – зміна струму (mA/cm^2)

ВИСНОВКИ. З аналізу структури та електрохромних властивостей плівок на основі NiWO_4 та Bi_2WO_6 встановлено, що для отримання чистих плівок вольфраматів аморфної структури більшою мірою підходить електрохімічний синтез. Формування плівок на основі аморфних структур вольфраматів нікелю та вісмуту електрохімічним осадженням із використанням пере-

кисно-кислих електролітів сприяє високому контрасту поглинання та ефективності їхнього електрохромного забарвлення у видимій області спектру за рахунок утворення більшої кількості центрів забарвлення W^{5+} із поглинанням, характерним для $\lambda=450\text{--}650$ нм.



Цю публікацію було виконано в рамках проекту No 0118U003903 Національної Академії Наук України.

PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF FILMS BASED ON BISMUTH AND COPPER VANADATES

Smilyk V. O.^{1}, Fomaniyk S. S., Kolbasov G. I., Rysetskiy I. A.*

¹*Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, akademika Palladina av., 32/34, Kyiv 03142, Ukraine*

**e-mail: VitaliySmilyk@i.ua*

Films of bismuth and nickel tungstates were obtained by chemical and electrochemical synthesis. Bismuth tungstate was obtained by ionic layering and electrochemical deposition. Nickel tungstate (NiWO_4) was obtained by combined synthesis methods: 1st - electrochemical synthesis and 2nd - combined electrochemical and thermochemical synthesis. The obtained materials have good adhesion with an optically transparent SnO_2 substrate. It is shown that the mechanism of electrochemical formation

of Bi_2WO_6 and NiWO_4 films is similar to the processes of WO_3 formation as a result of electroreduction of peroxide-complex compounds based on tungstate ions, which were studied in detail in. From the data of coloring kinetics the speed, efficiency and stability of electrochromic material depending on its cycling time are estimated. It is shown that tungstates can cycle for a long time with galvanostatic current change and different potentials. Comparison of electrochromic properties of nickel and bismuth tungstate films obtained by ionic stratification, electrodeposition and combined electrochemical and thermochemical methods showed that polycrystalline films have a lower color contrast compared to films obtained by electrodeposition. Using X-ray phase analysis, it was found that the structure of the obtained materials depended on the method of production. Comparison of X-ray diffraction data for chemically and electrochemically obtained Bi_2WO_6 showed that the films obtained by electrochemical deposition have more amorphous structure, possibly with inclusions of orthorhombic Bi_2WO_6 and hexagonal WO_3 crystallites, while the films obtained by ionic layering have a layer of polycrystals, indicates the fine-grained obtained crystallites. The studied properties of Bi_2WO_6 and NiWO_4 meet the requirements for electrochromic materials in terms of providing high color contrast in the visible part of the spectrum.

Keywords: electrochromism, bismuth tungstate, nickel tungstate, injection, extraction.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Granqvist C. G., Green S., Niklasson G. A., Mlyuka N. R., Kr. mer S., Georen P.* Advances in chromogenic materials and devices // *Thin Solid Films*. – 2010. – № 518. – P. 3046–3053.
2. *Яковлева Д. С.* Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия // Автореферат дисертації. – 2015.
3. *Pereira L.* Electrochromic materials for smart devices // *EPOSS Annual Forum Lisbon*. – 2010. – URL: <http://www.smart-systemsintegration.org/public/documents/publications>.
4. *Granqvist C. G.* Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. – Amsterdam. – 2002. P. 650.
5. *Dinh N. N., Ninh D. H., Thao T. T., Vo-Van T.* Mixed Nanostructured Ti-W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – 2012. P. 7.
6. *Wyckoff, R. W. G.* The Structure of Crystals // Interscience Publishers, Inc. – 1951. – 3. – C. 41–42.
7. *Kazemzadeha A., Eskandaria A., Goudarzia F.* Structural and Optical characterization Of Nickel Tungstate Nano Crystallites Synthesized Via Polyol Method // The 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4). – Kish Island, I.R. Iran. – 2012. P. 10.
8. *Meulenkamp E. A.* Mechanism of WO_3 electrodeposition from peroxy-tungstate solution // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – № 144. – P. 1664–1672.
9. *Васько А. Т., Пацюк Ф. Н., Шкаравский Ю. Ф.* Влияние условий электролиза на содержание вольфрама в гальва-

ническом осаде // Электрохимия вод. растворов. – Киев. – 1981. – С. 73–76.

10. Васько А. Т., Краснов Ю. С., Пацюк Ф. Н., Чумак С. М. Контроль осаждения оптически неоднородных пленок методом двухлучевой лазерной интерферометрии // Украинский химический журнал. – 1985. – 51. – № 2. – С. 152–157.
11. Пацюк Ф.Н. Электровосстановление вольфрама (VI) и исследование электрохимических свойств катодных осадков: автореф. дис. канд. хим. наук. – Киев. – 1984. – С. 20.
12. Сыч О. А., Краснов Ю. С., Васько А. Т., Пацюк Ф. Н., Ласточкина И. Е. Предельное перенапряжение реакции выделения водорода на электрохромных плёнках аморфного триоксида вольфрама // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57 – № 6. – С. 628–632.
13. Liang L., Zhang J., Zhou Y., Xie J. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ultrathin nanosheets // Scientific Reports. – 2013. – 3. – P. 11.
14. Krasnov Yu. S., Kolbasov G. Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 // Electrochimica Acta. – 2004. – 49. – №15. – P. 2425–2433.
15. Campos W. Ed., Nobre F. X., et. al. High Photocatalytic Activity under Visible Light for a New Morphology of Bi_2WO_6 Microcrystals // Catalysts. – 2019. – 9. – P. 667.
16. Mulik R.N., et al. Hydrothermal synthesis of tungsten oxide (WO_3) for the detection of NO_2 gas // 17th International Meeting on Chemical Sensors., IMCS 2018. – 2018. – P. 531– 532.

REFERENCES

1. Granqvist C.G., Green S., Niklasson G.A., Mlyuka N.R., Kr. mer S., Georen P. Advances in chromogenic materials and devices. *Thin Solid Films*. 2010. **518**: 3046.
2. Yakovleva D. S. Electrochromic effect in hydrated vanadium pentoxide. *Avtoreferat disertacii*. 2015.
3. Pereira L. Electrochromic materials for smart devices. *EPOSS Annual Forum Lisbon*. 2010. URL: <http://www.smart-svstemsintegration.org/public/documents/publications>.
4. Granqvist C.G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. *Amsterdam*. 2002. **272**: 650.
5. Dinh N.N., Ninh D.H., Thao T.T., Vo-Van T. Mixed Nanostructured Ti-W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows. *Journal of Nanomaterials*. 2012. **2012**:7.
6. Wyckoff, R. W. G. The Structure of Crystals. *Interscience Publishers, Inc*. 1951. **3**: 41.
7. Kazemzadeha A., Eskandaria A., Goudarzia F. Structural and Optical characterization Of Nickel Tungstate Nano Crystallites Synthesized Via Polyol Method. *The 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)*. 2012. **26**: 10.
8. Meulenkamp E. A.. Mechanism of WO_3 electrodeposition from peroxy-tungstate solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997. **144**: 1664.
9. Vas'ko A. T., Pacyuk F. N., Shkaravskij YU. F. Influence of electrolysis conditions on the tungsten content in the galvanic deposit. *Elektrohimiya vodnyh rastvorov*. 1981. **117**: 73.

10. Vas'ko A. T., Krasnov YU. S., Pacyuk F. N., Chumak S. M. Control of the deposition of optically inhomogeneous films by the method of two-beam laser interferometry. *Ukrainskij himicheskij zhurnal*. 1985. **51** (2): 152.
11. Patsyuk F.N. Electroreduction of wolfram (VI) and investigation of the electrochemical properties of cathode deposits: *avtoref. dis. kand. him. nauk*. 1984. **1**: 20.
12. Sych O. A., Krasnov YU. S., Vas'ko A. T., Pacyuk F. N., Lastochkina I. E. . Ultimate excitation overvoltage on electrochromic films of amorphous tungsten trioxide. *Ukrainskij himicheskij zhurnal*. 1991. **57** (6): 628.
13. Liang L., Zhang J., Zhou Y., Xie J. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by $WO_3 \cdot 2H_2O$ ultrathin nanosheets. *Scientific Reports*. 2013. **3**: 11.
14. Krasnov Yu. S., Kolbasov G. Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 . *Electrochimica Acta*. 2004. **49** (15): 2425.
15. Campos W. Ed., Nobre F. X. High Photocatalytic Activity under Visible Light for a New Morphology of Bi_2WO_6 Microcrystals. *Catalysts*. 2019. **9**: 667.
16. Mulik R.N., et al. Hydrothermal synthesis of tungsten oxide (WO_3) for the detection of NO_2 gas. *17th International Meeting on Chemical Sensors*. 2018. **17**: 531.

Стаття надійшла 21.12.2020