

Совершенствование золь-гель синтеза гидрогеля WO_3 для получения электрохромных пленок

УДК 669.27:539.213.27



Е. В. Сохович,
инженер кафедры теоретических основ
материаловедения¹, канд. техн. наук,
эл. почта: sokhovitchevg@gmail.com



В. В. Томаев,
доцент кафедры общей и технической физики²,
канд. физ.-мат. наук,
эл. почта: Tomaev_VV@pers.spmi.ru



В. В. Тарабан,
доцент кафедры высшей математики²,
канд. физ.-мат. наук,
эл. почта: Taraban_VV@pers.spmi.ru



И. В. Плескунов,
директор европейского направления³,
эл. почта: Pleskunov@mail.ru

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

³ ООО «Ай Эм Си Монтан», Москва, Россия

Введение

Нанопорошки и пленки на основе WO_3 широко применяются при разработке электро- [1–3] и фотохромных [4–6] дисплеев, оптических модуляторов [7, 8], окон с регулируемым светопропусканием [9], создании резистивных [10] и полупроводниковых [11] сенсоров взрывоопасных (H_2 , C_xH_y) и экологически вредных (CO , NO_2 и др.) газов, конструировании различных катализаторов и др. [12].

В частности, такие пленки используют для создания электрохромных устройств (ЭХУ) — конструкций, способных к регулируемой пропускаемости в диапазоне видимого света (затемнение/осветление), а также в ИК-диапазоне при подаче малого тока (3–5 В). Они представляют композиты из слоев стекла и пленки, состоящей из различных химических материалов.

Электрохромные пленки на основе WO_3 имеют заметные преимущества по сравнению с другими металлооксидными пленками, используемыми для подобных целей:

Рассмотрены особенности синтеза тонких пленок WO_3 , обладающих электрохромными свойствами, пероксидным методом по золь-гель технологии, связанные с совершенствованием процесса сушки упаренного раствора полипероксодвольфрамовой кислоты (ППВК).

В ходе исследования обоснован и выполнен объемный метод сушки с применением вакуумирования образцов, помещенных в пластиковые контейнеры специальной конструкции.

Показано, что готовый продукт — аморфный гидрогель WO_3 — хорошо растворим в этиловом спирте.

Рассмотрены этапы формирования продуктов сушки упаренного раствора ППВК.

Методом дифференциального термического анализа исследован полученный продукт — гидрогель WO_3 — в интервале температур 20–500 °С при скорости нагрева 5 град/мин в воздушной среде.

Методом рентгеновской дифрактометрии исследована степень аморфности гидрогеля WO_3 с использованием $Cu K_{\alpha}$ -излучения от 10 до 60 град. при скорости 5 град/мин.

Ключевые слова: оксид вольфрама, гидрогель WO_3 , электрохромные пленки, полипероксодвольфрамвая кислота, золь-гель синтез, вакуумная сушка.

DOI: 10.17580/tsm.2023.08.07

- низкое напряжение питания (2–3 В вместо 60–120 В);
- невысокое энергопотребление;
- возможность получения широкого набора цветов;
- возможность плавного изменения затемнения;
- прозрачность в выключенном состоянии.

Пленки на основе WO_3 можно получить различными физическими и химическими способами.

Физические методы осаждения пленок включают три основные группы: сублимацию и конденсацию оксида при нагреве (термическое испарение) [13]; лазерное напыление [14]; реактивное магнетронное напыление, которое делят на радиочастотное и с постоянным током [15].

Химические методы формирования покрытий включают: химическое осаждение из паровой фазы [16]; реакцию разложения [17]; термическое окисление [18]; спрей-пиролиз [19]; золь-гель метод [20].

Следует отметить, что основоположником золь-гель технологии (как и нанотехнологии в целом), по которой получают тонкие пленки нанодисперсного WO_3 , является профессор Санкт-Петербургского Горного института Петр Петрович фон Веймарн (1879–1935) [21–23]. Именно он в 1906–1915 гг. сформулировал основные принципы подбора концентраций вещества в растворе для получения золь-гелей (закон Веймарна) и условия реализации золь-гель технологии

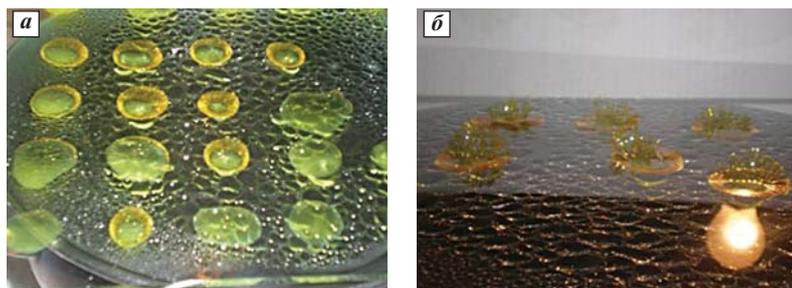


Рис. 1. Вид каплей ППКВ в процессе сушки на оконном стекле: *а* — начало формирования продукта сушки; *б* — готовый продукт сушки ППКВ [43]

[24, 25], которые в настоящее время применяют исследователи в своих работах.

В последние годы область применения WO_3 значительно расширилась в связи с развитием нанотехнологий [26–29], включая золь-гель технологии [30–32]. В частности, получаемые тонкие пленки оксида вольфрама перспективны в качестве селективных газовых сенсоров, компонентов топливных элементов, электрохромных материалов и др. [33–35]. Сенсорные материалы на основе WO_3 перспективны при осуществлении контроля производственной атмосферы предприятий металлургической, химической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности [36].

Из всех перечисленных методов получения пленок WO_3 золь-гель метод является наиболее эффективным, экономичным и перспективным, позволяющим получать концентрированные золи регулируемого состава и формировать из них пленки методом вытягивания, полива, центрифугирования или распыления с управляемой и повторяющейся микро- и наноструктурами [37–39].

Одной из востребованных областей применения электрохромных пленок оксидов металлов и ЭХУ является производство оконного стекла, где важно обеспечить сохранение или отвод тепла, приходящего от солнечного света [40]. Из наиболее популярных методов получения таких пленок магнетронное напыление является трудоемким и дорогостоящим [41, 42], а золь-гель технология [30, 31, 41] отличается простотой, чистотой и однородностью исходных веществ и приемлемой скоростью проведения синтеза. В связи с этим для исследования выбран золь-гель метод синтеза электрохромных пленок WO_3 , основанный на использовании перекиси водорода (пероксидный метод) [30, 31, 41, 43].

Согласно технологии изготовления оксида вольфрама золь-гель методом [43], необходимым предварительным этапом является получение гидрогеля — неорганического полимера $H_2W_2O_9$ ($H_2W_3O_{11}$). Ранее в работе [43] процесс сушки раствора полипероксвольфрамовой кислоты (ППВК) проводили методом нанесения капель на плоское оконное стекло, нагретое на водяной бане при температуре 60–70 °С. Продукт сушки состоял из тонких нанометровых прозрачных пленок желтого цвета (**рис. 1**).

При этом недостатком метода является отсутствие стабильности к конденсации и гидролизу продуктов реакции, включая оксиалкоксиды вольфрама ($WO(OR)_4$, $WO_2(OR)_2$) и алкоксиды вольфрама ($W(OR)_6$).

Целью данной работы является оптимизация процесса сушки упаренного раствора полипероксвольфрамовой кислоты (ППВК) при получении качественных электрохромных пленок $\alpha-WO_3$ золь-гель методом.

Материал и методика исследования

В качестве объекта исследования использован очищенный прозрачный раствор ППКВ желтого цвета, содержащий H_2WO_5 , $H_2W_2O_9$, H_2O и следы H_2O_2 . Плотность раствора составляла 1,270 г/см³, а степень пропускания 86–88 %.

Получение гидрогеля связано с предварительными этапами синтеза ППКВ из металлического вольфрама ($W_{мет}$) и 30 % H_2O_2 марки ОСЧ 8-4. Исходная смесь была аналогична используемой в работе [44] и содержала, % (мас.): 13,5 W; 28,1 H_2O_2 ; 58,4 H_2O .

Параллельно с реакцией растворения вольфрама (1) в растворе протекает реакция (2) разложения пероксида водорода, 20–25%-ный избыток которого необходим для сохранения в растворе продуктов реакции (1). Обе реакции сопровождаются выделением большого количества тепла.



Упаривание раствора продуктов реакции позволяет освободиться от избытка свободного H_2O_2 и части влаги и приводит к получению раствора ППКВ желто-оранжевого цвета высокой кислотности ($pH = 1 \div 2$). Последующая сушка раствора ППКВ приводит к образованию гидрогеля WO_3 сложного состава ($WO_3 \cdot nH_2O_2 \times mH_2O$).

Упаривание растворов ППКВ и сушку продуктов проводили при температуре 80 °С в вакуумной сушилке Zeamil Horizont TYPE STP 200 при давлении $p_{ост} = 0,01$ МПа и выдержке в течение 40–60 мин. Для упаривания и сушки раствор ППКВ помещали в пластиковые контейнеры диаметром 3,5 и высотой 4,3 см. Высота раствора в контейнере составляла 1,5 см. Для медленного удаления влаги из раствора ППКВ контейнеры сверху накрывали фольгой с отверстиями (30 ед.) диаметром 1 мм.

Как было показано в работах [25, 41, 43], критериями прекращения сушки являются повышение вязкости и начало образования небольших трещин на поверхности. Потеря массы при этом составляет 68–70 % исходной массы упаренного раствора ППКВ, а общее время сушки — 5–6 ч с выходом продукта 12–15 г.

Толщину пленки (300–500 нм) регулировали путем повторения операций заполнения контейнера раствором и сушки (от 3 до 5 раз).

Гидрогель WO_3 растворяли в этиловом спирте при помощи магнитной мешалки марки IKA RH digital при температуре спирта 50–55 °С и скорости вращения якоря 400 об/мин в течение 30 мин.

Полученный продукт — гидрогель WO_3 — исследовали методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе MOM Q-1500D (Венгрия) в интервале температур 20–500 °С при скорости нагрева 5 град/мин в воздушной среде.

Степень аморфности гидрогеля WO_3 оценивали на дифрактометре Rigaku Corporation SmartLab3 с программным обеспечением SmartLab Studio II. Съемку проводили с использованием $Cu K_{\alpha}$ -излучения от 10 до 60 град. (2θ) при скорости 5 град/мин.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ результатов ДТА показал, что гидрогель имеет влажность 10–11 %. Для пленок толщиной около 470 нм отмечено 65–75 % пропускания в видимой области спектра.

Полученный после сушки гидрогель WO_3 представляет собой хрупкий полимер желто-оранжевого цвета (рис. 2). Выход годного для синтеза алкозолей WO_3 продукта-полимера составляет 28–30 %.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) подтверждена рентгеноаморфность синтезированного продукта, который при температуре 440 °С приобретает нанокристаллическую структуру α - WO_3 . После растворения гидрогеля WO_3 в этиловом спирте получен 14–15%-ный прозрачный спиртовой золь WO_3 желтого цвета плотностью 0,92 г/см³, pH = 1÷2. Ширина запрещенной зоны на основании данных оптических спектров пропускания составляет 2,7 эВ. В результате выполненного синтеза в выбранных условиях, включая режим и технологию сушки (объем сушилки 8000 см³), получено примерно 100 г гидрогеля WO_3 в течение 40–60 мин, из которого можно приготовить 0,5 кг алкозоля α - WO_3 . Данного количества алкозоля достаточно для изготовления 1,5–2 м² электрохромного стекла.

Результаты ДТА и РФА продуктов сушки гидрогеля WO_3 представлены на рис. 3, 4.

По результатам ДТА (см. рис. 3) рассмотрены особенности формирования получаемых промежуточных продуктов и их влияние на последующее растворение в спирте. На графике можно наблюдать два выраженных экстремума: эндотермический при температуре 140 °С, свидетельствующий о повышенном влагосодержании гидрогеля ППВК и превышающий температуру 100 °С, которую ранее наблюдали авторы работы [35],

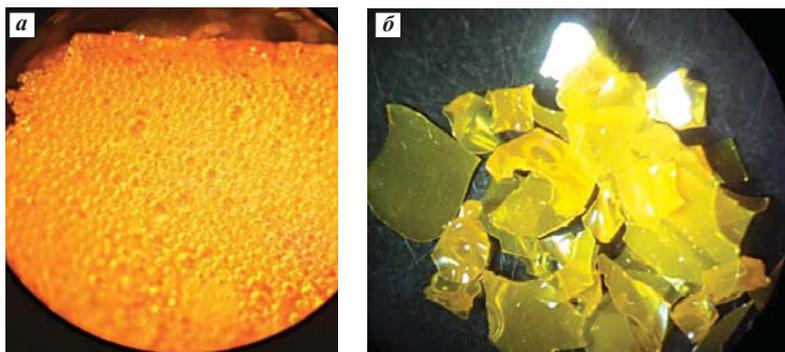


Рис. 2. Внешний вид гидрогеля WO_3 под микроскопом МБС-9: а — после сушки в контейнере; б — после дробления продукта

Тепловой эффект, отн. ед.

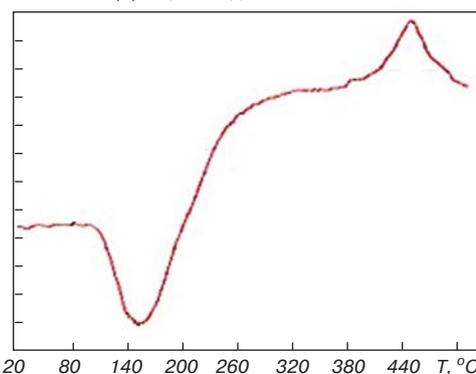


Рис. 3. Кривая ДТА продукта сушки гидрогеля WO_3

Интенсивность, отн. ед.

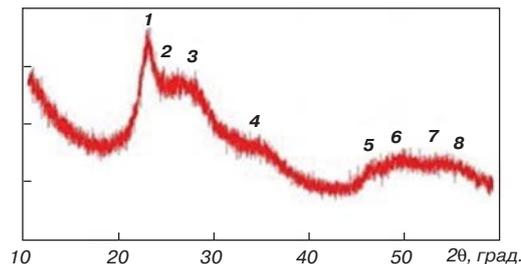


Рис. 4. Кривая РФА продуктов сушки гидрогеля WO_3

и второй экзотермический пик при температуре 440 °С, связанный с процессом кристаллизации получаемой пленки α - WO_3 . Более высокое температурное значение эндотермического пика по сравнению с литературными данными авторы связывают с особенностями сушки в вакууме. Экзотермический пик при температуре 440 °С удовлетворительно согласуется с результатами более ранних исследований [43].

При температуре 440 °С продукт сушки приобретает нанокристаллическую структуру α - WO_3 , как было показано в работе [43].

По данным РФА (см. рис. 4) отмечено восемь размытых пиков, все они относятся к кристаллической структуре α - WO_3 [32, 45].

Самый интенсивный пик № 1 наблюдается при 24,3661 град. и согласуется с рентгенограммой оксида вольфрама (α - WO_3) 000-20-1323 из базы данных [45].

Размытость пиков свидетельствует о нанокристалличности структуры.

При растворении гидрогеля WO_3 в этиловом спирте соотношение гидрогель : спирт зависит от заданной концентрации алкозоля WO_3 (14–16%-ный раствор). Такая концентрация позволяет формировать электрохромные пленки $\alpha-WO_3$ толщиной 150–250 нм.

Таким образом, при синтезировании полученного гидрогеля WO_3 в течение 30 мин позволило получить 14–15%-ный прозрачный спиртовой золь WO_3 желтого цвета плотностью 0,920 г/см³, pH 1–2. Степень пропускания раствора 88–90 %, ширина запрещенной зоны продукта 2,7 эВ.

Результаты данной работы развивают практические подходы, связанные с получением тонких оксидных пленок из коллоидных растворов, и дополняют исследования других авторов в области создания наноструктур для солнечной и плазменной энергетики [46].

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что выбранный объемный метод сушки раствора ППВК в пластиковых контейнерах с использованием вакуумной сушилки Zeamil Horyzont TYPE STP 200 позволил получить аморфный продукт — гидратированный ксерогель $\alpha-WO_3$, отвечающий условиям образования алкозоля $\alpha-WO_3$, применяемого для последующего изготовления тонких пленок $\alpha-WO_3$.

Использование предложенного метода сушки позволяет при объеме вакуумной сушилки 8000 см³ за 40–60 мин получить 90–100 г готового продукта — гидрогеля WO_3 , что позволяет приготовить 500 г алкозоля $\alpha-WO_3$ для изготовления 1,5–2 м² электрохромного стекла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

См. англ. блок

ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2023. No. 8. pp. 39–43
DOI: 10.17580/tsm.2023.08.07*

OPTIMIZED SOL-GEL SYNTHESIS OF WO_3 HYDROGEL FOR OBTAINING ELECTROCHROMIC FILMS

Information about authors

E. V. Sokhovich, Engineer at the Department of Materials Engineering Fundamentals¹, Candidate of Technical Sciences, e-mail: sokhovitchevg@gmail.com
V. V. Tomaev, Associate Professor at the Department of General and Technical Physics², Candidate of Physics & Mathematics Sciences
e-mail: Tomaev_VV@pers.spmi.ru
V. V. Taraban, Associate Professor at the Department of Higher Mathematics², Candidate of Physics & Mathematics Sciences,
e-mail: Taraban_VV@pers.spmi.ru
I. V. Pleskunov, Director on European Direction³, e-mail: Pleskunov@mail.ru

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia.

²Empress Catherine II St Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia.

³IMC Montan company, Moscow, Russia.

Abstract

This paper looks at the synthesis of thin WO_3 films with electrochromic properties by peroxide sol-gel method. In particular, the paper considers an optimized process of drying the polyperoxotungstic acid solution after evaporation.

In the course of this research, the authors substantiated and carried out volume drying and vacuum compaction of specimens placed in special design plastic containers.

It is shown that the final product – i. e. amorphous WO_3 hydrogel – has good solubility in ethyl alcohol.

The paper considers how the products of drying the polyperoxotungstic acid solution after evaporation are being formed.

The obtained product – i. e. WO_3 hydrogel – was analyzed by means of differential thermal analysis in the temperature range of 20 to 500 °C at the heating rate of 5 degree/min in air.

The authors used the method of X-ray diffractometry with the $Cu K\alpha$ radiation from 10 to 60 degrees at the rate of 5 degree/min to examine the degree of WO_3 hydrogel amorphism.

Key words: tungsten oxide, WO_3 hydrogel, electrochromic films, polyperoxotungstic acid, sol-gel synthesis, vacuum drying.

References

- Shchegolkov A. V., Jang S.-H., Shchegolkov A. V., Rodionov Y. V. et al. A brief overview of electrochromic materials and related devices: a nanostructured materials perspective. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. 2376. DOI: 10.3390/nano11092376.
- Vasilopoulou M., Aspiotis G., Kostis I., Argitis P. et al. Fabrication of WO_3 -based electrochromic displays using solid or gel-like organic electrolytes.

Journal of Physics: Conference Series. 2005. Vol. 10. pp. 329–332. DOI: 10.1088/1742-6596/10/1/081.

3. Cai Q., Yan H., Yao R., Luo D. et al. From traditional to novel printed electrochromic devices: material, structure and device. *Membranes*. 2022. Vol. 12. 1039. DOI: 10.3390/membranes12111039.

4. Miyazaki H., Ishigaki T., Ota T. Photochromic smart windows employing WO_3 -based composite films. *Journal of Materials Science Research*. 2017. Vol. 6, Iss. 4. pp. 62–69. DOI: 10.5539/jmsr.v6n4p62.

5. Miyazaki H., Inada M., Suzuki H., Ota T. Molybdenum doping effects on photochromic properties of WO_3 based composite films. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2013. Vol. 121, Iss. 1. pp. 106–108.

6. Evdokimova O. L., Kusova T. V., Ivanova O. S., Shcherbakov A. B. et al. Highly reversible photochromism in composite WO_3 /nanocellulose films. *Cellulose*. 2019. Vol. 26. pp. 9095–9105. DOI: 10.1007/s10570-019-02716-2.

7. Cai G., Cui M., Kumar V., Darmawan P. et al. Ultra-large optical modulation of electrochromic porous WO_3 film and the local monitoring of redox activity. *Chemical Science*. 2016. Vol. 7. pp. 1373–1382.

8. Su J., Zhu X., Chen L., Liu Y. et al. Optimization of optical modulation in amorphous WO_3 thin films. *Electronic Materials Letters*. 2023. Vol. 6. DOI: 10.1007/s13391-023-00447-y.

9. Ke Y., Chen J., Lin G., Wang S. et al. Smart windows: electro-, thermo-, mechano-, photochromics, and beyond. *Advanced Energy Materials*. 2019. Vol. 9, Iss. 39. 1902066.

10. Tiwari K., Tripathi A., Pandey N. K. A resistive humidity sensor based on nanostructured WO_3 -ZnO composites. *Sensors & Transducers Journal*. 2011. Vol. 134, Iss. 11. pp. 65–75. w

11. Solis J. L., Saukko S., Kish L. B., Granqvist C. G. et al. Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H_2S at room temperature. *Sensors and Actuators B*. 2001. Vol. 77. pp. 316–321.

12. Mardare C. C., Hassel A. W. Review on the versatility of tungsten oxide coatings. *Physica Status Solidi A*. 2019. Vol. 216. 1900047.

13. Sung P.-H., Yen H.-K., Yang S.-M., Lu K.-C. Synthesis and physical characteristics of undoped and potassium-doped cubic tungsten trioxide nanowires through thermal evaporation. *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13. 1197. DOI: 10.3390/nano13071197.

14. Mitsugi F., Hiraiwa E., Ikegami T., Ebihara K. et al. WO_3 thin films prepared by pulsed laser deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 41. pp. 5372–5375.

15. Polyakov B., Butanovs E., Ogurcovs A., Sarakovskis A. et al. Unraveling the structure and properties of layered and mixed ReO_3 - WO_3 thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering. *ACS Omega*. 2022. Vol. 7, Iss. 2. pp. 1827–1837. DOI: 10.1021/acsomega.1c05085. PMID: 35071875; PMCID: PMC8771698.

16. Kirss R. U., Meda L. Chemical vapor deposition of tungsten oxide. *Applied Organometallic Chemistry*. 1998. Vol. 12. pp. 155–160.

17. Nogueira H. I. S., Cavaleiro A. M. V., Rocha J., Trindade T. et al. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. *Materials Research Bulletin*. 2004. Vol. 39, Iss. 4-5. pp. 683–693.

18. Díaz-Reyes J., Dorantes-García V., Pérez-Benitez A., Balderas-López J. A. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO_3) by resistive heating of a tungsten filament. *Superficies y Vacío*. 2008. Vol. 21, Iss. 2. pp. 12–17.

19. Sivathas S., Murugan S., Babu A., Ramalingam S. et al. Characterization of WO_3 thin films deposited by spray pyrolysis technique and its role in gas sensing. *Eureka: Physics and Engineering*. 2022. Vol. 4. pp. 101–113. DOI: 10.21303/2461-4262.2022.002347.
20. Susanti D., Diputra A. A. G. P., Tananta L., Purwaningsih H. et al. WO_3 nanomaterials synthesized via a sol-gel method and calcination for use as a CO gas sensor. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2014. Vol. 8, Iss. 2. pp. 179–187. DOI: 10.1007/s11705-014-1431-0.
21. Petr P. von Weymarn. Great Russian Encyclopedia. Ed. by S. L. Kravets. Available at: <https://bigenc.ru/c/veimarn-piotr-petrovich-fon-b63837> (Accessed: 5.04.2023).
22. Pleskunov I. V., Syrkov A. G. Evolution of studies in low-dimensional metal containing systems from P. P. Weymarn to today. *Journal of Mining Institute*. 2018. Vol. 231. pp. 287–291.
23. Brichkin V. N., Vorobiev A. G., Bazhin V. Yu. Mining Institute's metallurgists: a tradition serving the Country, science and production industry. *Tsvetnye Metally*. 2020. No. 10. pp. 4–13.
24. Weymarn P. P., Kagan I. V. A simple general method to obtain a body in the state of solid colloidal solutions of any dispersion starting from the molecular one. *Journal of Mining Institute*. 1910. Vol. 2 (5). pp. 398–400.
25. Weymarn P. P. A new classification of the states of matter and the basic law of dispersoidology. *Journal of Mining Institute*. 1912. Vol. 4(2). pp. 128–143.
26. Syrkov A. G., Yachmenova L. A. Features of obtaining metallurgical products in the solid-state hydride synthesis conditions. *Journal of Mining Institute*. 2022. Vol. 256. pp. 651–662.
27. Shklyarskiy Y. E., Skamyin A. N., Jiménez Carrizosa M. Energy efficiency in the mineral resources and raw materials complex. *Journal of Mining Institute*. 2023. Vol. 261. P. 323–324.
28. Litvinova T. E., Kashurin R., Lutskiy D. Complex formation of rare-earth elements in carbonate-alkaline media. *Materials*. 2023. Vol. 16. P. 3140. DOI: 10.3390/ma16083140.
29. Cheremisina E., Cheremisina O., Ponomareva M., Bolotov V., Fedorov A. Kinetic features of the hydrogen sulfide sorption on the ferro-manganese material. *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 90. DOI: 10.3390/met11010090.
30. Gorobtsov F. Yu., Grigorieva M. K., Simonenko T. L. et al. Synthesis of vanadium doped nanosized WO_3 when using a combination of sol-gel and hydrothermal processes. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 2022. Vol. 67, No. 11. pp. 1527–1532.
31. Kumar A., Prajapati C. S., Sahay P. P. Modification in the microstructural and electrochromic properties of spray-pyrolysed WO_3 thin films upon Mo doping. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019. Vol. 90, Iss. 2. pp. 281–295.
32. Tomaev V. V., Sokhovich E. V., Myakin S. V. et al. Obtaining and examining films of tungsten, titanium and their oxides. *Glass Physics and Chemistry*. 2022. Vol. 48, No. 1. pp. 85–97.
33. Zhang H., Wang Y., Zhu X., Li Y. Bilayer Au nanoparticle-decorated WO_3 porous thin films: on-chip fabrication and enhanced NO_2 gas sensing performances with high selectivity. *Sensors and Actuators B Chemical*. 2019. Vol. 280. pp. 192–200.
34. Litvinenko V. S., Sergeev I. B. Innovations as a factor in the development of the natural resources sector. *Studies on Russian Economic Development*. 2019. Vol. 30, No. 6. P. 637–645. DOI: 10.1134/S107570071906011X.
35. Lutskiy D. S., Ignatovich A. S. Understanding the hydrometallurgical recovery of copper and rhenium when processing off-grade copper concentrates. *Journal of Mining Institute*. 2021. Vol. 251. P. 723–729. DOI: 10.31897/PMI.2021.5.11.
36. Baake E., Shpenst V. A. Recent scientific research on electrothermal metallurgical processes. *Journal of Mining Institute*. 2019. Vol. 240. pp. 660–668.
37. Srivastava A. K., Agnihotry S. A., Deepa M. Sol-gel derived tungsten oxide films with pseudocubic triclinic nanorods and nanoparticles. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515. pp. 1419–1423.
38. Bazhin V. Y., Aryshenskii E., Hirsch J., Kawalla R. et al. Impact of Zener-Hollomon parameter on substructure and texture evolution during thermomechanical treatment of iron-containing wrought aluminium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019. Vol. 29, Iss. 5. P. 893–906. DOI: 10.1016/S1003-6326(19)64999-X.
39. Latif W. A., AL-Owaidi M. N. Review article: Sol-gel method, “synthesis and applications”. *World Journal of Advanced Engineering Technology and Sciences*. 2023. Vol. 8, Iss. 2. pp. 160–166.
40. Mayorov V. A. Electrochromic glasses with separate regulation of transmission of visible light and near-infrared radiation. *Optics and Spectroscopy*. 2019. Vol. 126, Iss. 4. pp. 495–514.
41. Belousov A. L., Patrusheva T. N. Electrochromic oxide materials. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2014. Vol. 6, No. 7. pp. 698–710.
42. Utkin K. E., Torgashin S. I., Khoshev A. V. Controlled synthesis of thin films produced by magnetron sputtering. *Measuring, Monitoring, Management. Control*. 2018. No. 2. pp. 41–46.
43. Kolobkova E. V., Zemko V. S., Sokhovich E. V., Sosnov E. A. et al. Surface properties of electrochromic $\alpha-WO_3$ films produced by sol-gel method. *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2016. No. 33. pp. 24–29.
44. Glombotskaya N. V., Fadeykina I. N. Synthesis of precursors for the production of electrochromic WO_3 films. *Student Science Forum 2017: Proceedings of a science conference with international participants*. Dubna : Gosudarstvennyi universitet “Dubna”, 2017. pp. 214–215.
48. Roth R. S., Waring J. L. Phase equilibria as related to crystal structure in the system niobium pentoxide-tungsten trioxide. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A: Physics and Chemistry*. 1966. Vol. 70A. pp. 281–303.
45. Smerdov R. S., Mustafaev A. S., Spivak Yu. M. et al. Composite nanostructured materials for plasma energetic systems. *Applied Aspects of Nanophysics and Nano-Engineering*. New York : Nova science Publisher's Inc., 2019. pp. 229–236.
46. Popova A. N., Klimenkov B. D., Grabovskiy A. Yu. Scientific school for plasma nanotechnology and energy at the Mining University. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*. 2021. Vol. 29, No. 2. pp. 317–336.

