

**ENHANCEMENT OF PHOTOCHROMIC PROPERTIES OF MoO₃ AND WO₃
BY PLASMA TREATMENT OF SOLS**

*Valeria Dmitrievna Shibaeva, Anastasia Vladimirovna Evdokimova,
Nikolay Aleksandrovich Sirotkin, Anna Vladimirovna Khlyustova^a*

G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Academicheskaja str. 1, 153045, Ivanovo, Russia

^a kav@isc-ras.ru

ABSTRACT

Molybdenum (MoO₃) and tungsten (WO₃) oxides have pronounced photo- and electrochromic properties due to reversible reduction to the +5 oxidation state. These properties manifest themselves depending on the size and structure of the material. By changing the structure of nanoparticles, one can control the transition rate (lifetime of the reduced state). One of the ways to change the structure is doping or the creation of mixed materials (binary, ternary, etc. oxides), which is successfully produced by the action of electric discharges burning in the liquid phase volume. Studies on the effect of an underwater diaphragm discharge of alternating current on molybdenum and tungsten oxide sols stabilized with polyvinylpyrrolidone with different molecular weights have been carried out. Transmission electron microscopy data showed that the action of a diaphragm discharge led to the formation of binary structures based on MoO_{3-x}/WO_{3-x}, the size of which depends on the molecular weight of the stabilizer. Plasma treatment enhances the effect of photocolouring due to transitions between multilevel multivalent states of tungsten and molybdenum, accelerates the discoloration process due to the formation of hydrogen peroxide under the action of an electric discharge, and increases the number of cycles of reversibility of photochromism due to the modification of the polymer stabilizer and the creation of conditions for retaining the oxygen bridge in the octahedral structure of oxides. Obtained results are the basis for creating composites based on polymers and photochromic materials that can be used in modern architectural structures or the automotive industry.

KEYWORDS

Molybdenum oxide (VI); tungsten oxide (VI); photochromism; diaphragm discharge.

**УСИЛЕНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ MoO₃ И WO₃
ПОСРЕДСТВОМ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ЗОЛЕЙ**

*Валерия Дмитриевна Шибеева, Анастасия Владимировна Евдокимова,
Николай Александрович Сироткин, Анна Владимировна Хлюстова^a*

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

^a kav@isc-ras.ru

АННОТАЦИЯ

Оксиды молибдена (MoO_3) и вольфрама (WO_3) обладают ярко выраженными фото- и электрохромными свойствами за счет обратимого восстановления до степени окисления +5. Эти свойства проявляются в зависимости от размеров и структуры материала. Меняя структуру наночастиц, можно управлять скоростью перехода (временем жизни восстановленного состояния). Одним из путей изменения структуры является допирование или создание смешанных (бинарных, тройных и т.д.) структур, которое успешно осуществляется воздействием электрических разрядов, горящих в объеме жидкой фазы. Проведены исследования по воздействию подводного диафрагменного разряда переменного тока на золи оксидов молибдена и вольфрама, стабилизированные поливинилпирролидоном с разной молекулярной массой. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что действие диафрагменного разряда приводит к формированию бинарных структур на основе $\text{MoO}_{3-x}/\text{WO}_{3-x}$, размер которых зависит от молекулярной массы стабилизатора. Плазменная обработка усиливает эффект фотоокрашивания за счет переходов между разноуровневыми мультивалентными состояниями вольфрама и молибдена, ускоряет процесс обесцвечивания вследствие образования пероксида водорода при действии электрического разряда и увеличивает количество циклов обратимости фотохромизма благодаря модифицированию полимерного стабилизатора и созданию условий для удержания кислородного мостика в октаэдрической структуре оксидов. Полученные результаты являются основой для создания композитов на основе полимеров и фотохромных материалов, которые можно применить в современных архитектурных конструкциях или автопромышленности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Оксид молибдена (VI); оксид вольфрама (VI); фотохромизм; диафрагменный разряд.

Введение

Оксиды переходных металлов, такие как MoO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , обладают фотохромными свойствами вследствие обратимого перехода $\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+}$. Явление окрашивания под действием света проявляется при достижении некоторых условий, таких как малый размер частиц (менее 20 нм), определенная структура и фазовый состав [1]. Усиление фотохромного эффекта является существенным при разработке так называемых «умных» (smart) материалов. Достигнуть этой цели можно, меняя структуру, размеры (переход к квантовым точкам (quantum dots)) или создавая допированные структуры, гетеропереходы или композиты на основе двойных тройных оксидов. Например, наибольший фотохромный эффект регистрируется для гексагональной структуры оксида молибдена ($h\text{-MoO}_3$) в сравнении с орторомбической

($\alpha\text{-MoO}_3$) [2]. В исследованиях с оксидами вольфрама было установлено, что эффект сильнее проявляется в гексагональной структуре, чем в кубической [3]. Но наибольший эффект регистрируется в аморфных структурах [4, 5]. Усиление фотохромного эффекта достигается также путем создания бинарных структур на основе оксидов вольфрама, молибдена, титана и др. [6–9]. Изменение размеров и формы наноструктур достигается путем варьирования молекулярной массы стабилизатора [10, 11].

Методы получения наноструктур играют важную роль в структурных и поверхностных свойствах получаемых материалов. Ранее было установлено, что плазма в контакте с жидкостью является одним из перспективных методов получения чистых оксидных структур [12, 13]. Получаемые структуры имеют высокую кристалличность, и это не-

гativamente сказывается на фотохромных свойствах. Также был продемонстрирован новый метод допирования материалов с использованием различных типов плазмы в контакте с жидкостью [14, 15]. Использование подводного диафрагменного разряда переменного тока в процессе допирования показало высокую перспективность такого метода [14]. В данной работе представлены результаты исследований по воздействию диафрагменного разряда переменного тока на золи оксидов молибдена и вольфрама с целью создания допированной структуры или композита на основе бинарных оксидов, обладающих повышенными фотохромными характеристиками. Для этого на золи MoO_3 воздействовали диафрагменным разрядом с W электродами, а на золи WO_3 – с Mo электродами. Также изучалось влияние молекулярной массы стабилизатора на структурные и фотохромные свойства получаемых материалов.

1. Материалы и методы исследований

В качестве жидких сред использовались растворы WO_3 и MoO_3 , приготовленные по золь-гель технологии. В дистиллированную воду при $T = 80$ °C добавляли Na_2WO_4 и стабилизатор при интенсивном перемешивании. Для осаждения WO_3 по капельно добавляли HCl до pH 3. Раствор перемешивался в течение 4 ч [16]. Для синтеза MoO_3 была разработана методика по аналогии с WO_3 , но синтез проводился при комнатной температуре с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ в качестве прекурсора. Для стабилизации частиц использовался поливинилпирролидон с молекулярными массами 10000, 55000 и 1300000. В соответствии с этим образцы обозначались как Mo10, W10, Mo55, W55, Mo1300 и W1300.

Подводный диафрагменный разряд возбуждался в объеме жидкости от источника переменного тока. Два электрода погружались в жидкость. Один из них помещался в кварцевую ампулу с отверстием/диафраг-

мой диаметром 2 мм. В качестве электродов использовались Mo и W проволоки с диаметром 2 мм. Время плазменной обработки составляло 60 с. Осциллограммы напряжения и тока регистрировали при помощи цифрового осциллографа ADS-2072 (АКТАКОМ, Россия). Среднее значение тока разряда составляло 35–45 мА, напряжение горения – 3000–3500 В. Возникновение разрядов синхронизировано с частотой 50 Гц. Длительность разряда составила 1–1,5 мс в золях MoO_3 и 0,5–0,8 мс в золях WO_3 и определялась проводимостью жидкой фазы [17]. Спектры излучения диафрагменного разряда регистрировали с использованием спектрометра AvaSpec ULS3648 (Avantes BV, Нидерланды) в диапазоне 200–950 нм.

Растворы золь без обработки и после воздействия диафрагменным разрядом облучали при комнатной температуре УФ светом от источника NU-6 KL (Konrad Benda Laborgerate, Germany) при $\lambda = 256$ и 366 нм в кварцевых кюветах на расстоянии 30 см. Обратимость процесса окрашивания исследовали в темноте также при комнатной температуре. Электронные спектры поглощения жидкой фазы в видимой области и ближнем ИК диапазоне (300–1100 нм) регистрировали на спектрофотометре СФ 56 (ООО «ОКБ СПЕКТР», Россия). Морфологию частиц исследовали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (Tecnai Osiris FEI), оснащенного детектором Super-X энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDX).

2. Результаты и их обсуждение

В спектрах излучения диафрагменного разряда присутствуют не только линии и полосы продуктов диссоциации жидкой фазы: радикалов OH (280–310 нм), атомарного водорода H_α ($\lambda = 656$ нм) и H_β ($\lambda = 486$ нм), атомарного кислорода ($\lambda = 777$ и 844,5 нм) и линии атомов металла, присутствующего в золе, но и линии материала электродов (рис. 1).

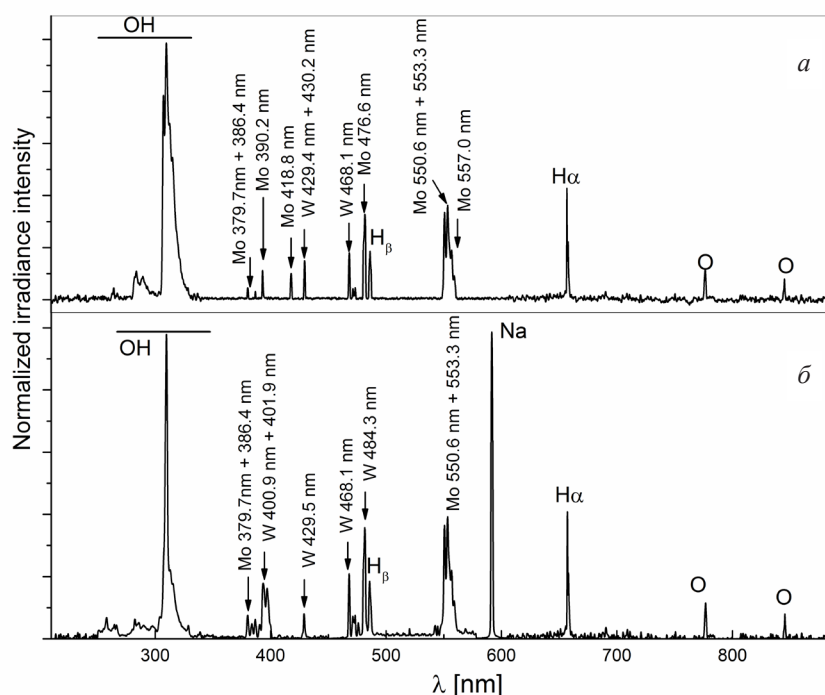


Рис. 1. Спектры излучения диафрагменного разряда, горящего в MoO_3 (а) и WO_3 (б) золях

Fig. 1. Emission spectra of the diaphragm discharge burning in MoO_3 (a) and WO_3 (b) sols

Информацию о структуре частиц в модифицированных золях получали при помощи метода электронной микроскопии (рис. 2, а). Для образцов Мо10 и W1300 регистрируется полиэдрическая (аморфная) структура, что подтверждается наличием диффузного гало на картинах дифракции выделенных областей (вставки). Образцы W10 и W55 имеют поликристаллическую структуру. В образцах Мо55, Мо1300 и W55 наряду с кольцами регистрируются яркие пятна образующихся кристаллических доменов. Размеры кристаллитов представлены в табл. 1. Подтверждена тенденция снижения размера кристал-

литов с увеличением молекулярной массы стабилизатора. Исключение составляет образец Мо1300. Это может быть следствием образования бинарных структур. Данная гипотеза подтверждается результатами энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (рис. 2, б). В случае образца Мо55 обработка диафрагменным разрядом приводит к созданию условий для группировки кристаллитов с образованием фрактальной структуры (рис. 2, а). Ранее образование таких структур регистрировались только для WO_3 , приготовленных в кислых средах [18, 19].

Таблица 1. Размеры кристаллитов, определенные анализом ПЭМ изображений (нм)

Table 1. Crystallite size estimated by TEM analysis (nm)

Мо10	Мо55	Мо1300	W10	W55	W1300
4–6	2–3	12–18	7–10	6.5–8	5–7

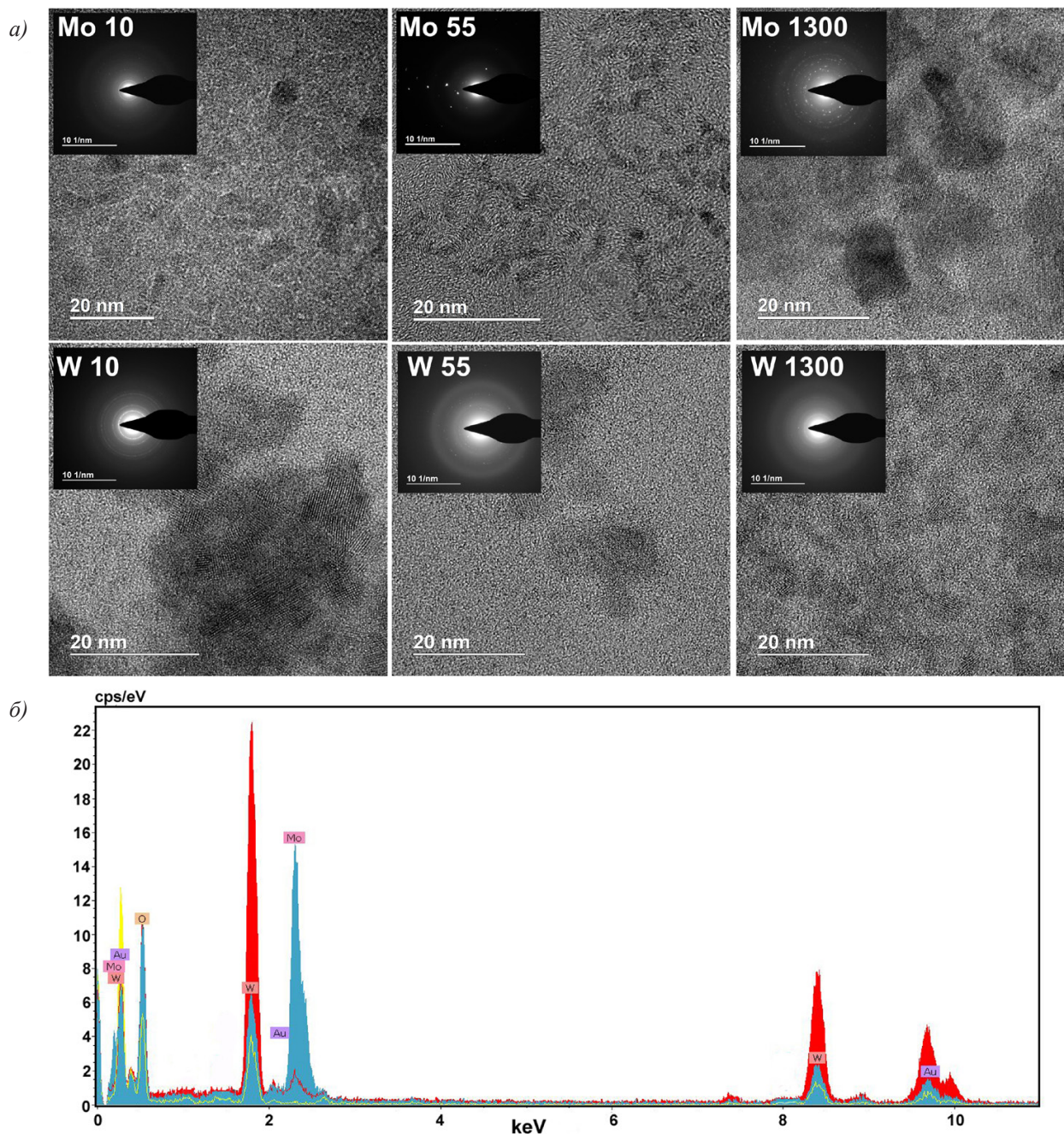


Рис. 2. ПЭМ изображения частиц в золях (а) с дифракционными картинками отдельных областей (вставки), данные энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа золей (б)

Fig. 2. TEM images of particles in sols (a) with select area electron diffraction patterns (insets), EDX data of sols (b)

Влияние молекулярной массы стабилизатора также видно и на электронных спектрах поглощения золей после облучения светом (рис. 3), что прямо связано с размерами кристаллитов (табл. 1). С другой стороны, ухудшение фотохромных свойств может быть связано с появлением новых кристаллических доменов. Спектры поглощения

золя оксида молибдена содержат две неразрешенные полосы с максимумами при 620 и 740 нм (рис. 3, а). Это обусловлено двумя типами переноса заряда между Mo^{6+} и Mo^{5+} в различных типах концевых и угловых связей молибден-кислород в MoO_6 октаэдре [20]. Также это показывает, что процесс восстановления протекает под действием

квантов света, а не химических восстановителей [21]. В случае образцов W10 и W1300 спектры поглощения содержат широкую полосу поглощения в области 750–1100 нм (рис. 3, б). У образца W55 имеются три неразрешенные полосы с максимумами 650, 795 и 965 нм. Это свидетельствует о протекании процессов восстановления с участием двух электронов [22].

Усиление фотохромного эффекта после воздействия диафрагменного разряда ясно прослеживается в случае зольей оксида молибдена (рис. 4, а). В этих условиях интенсивность окрашивания увеличивается в 7–14 раз. Появление окраски в случае оксидов переходных металлов связано с формированием F-центров вследствие дефицита кислорода. В случае зольей MoO_3 , обработанных диафрагменным разрядом с вольфрамовыми электродами, усиление интенсивности окраски может быть следствием создания бинарных структур $\text{MoO}_{3-x}/\text{WO}_{3-x}$ из-за большей скорости распыления W электрода по сравнению с Mo [23]. В зольях WO_3 эффект плазменной обработки не так заметен (рис. 4, б). Усиление эффекта фотохромизма происходит за счет переходов $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$, $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$ и $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{W}^{5+}$. Переходы между вольфрамом и молибденом

возможны из-за того, что мультивалентные состояния молибдена расположены на более низком энергетическом уровне по сравнению с теми же состояниями у вольфрама [6].

Скорость обесцвечивания зависит от времени УФ облучения (рис. 5, а). Увеличение времени облучения приводит к снижению скорости обесцвечивания. Это связано с концентрацией восстановленных частиц в жидкой фазе. Это наглядно продемонстрировано на примере зольей MoO_3 . По данным электронных спектров поглощения облученных зольей, увеличение времени облучения приводит к смещению положения максимума в красную область (705 → 740 нм) (рис. 5, б). Это связано с увеличением концентрации ионов Mo^{5+} в растворе. Согласно данным работ [24], максимальная концентрация ионов Mo^{5+} соответствует полосе поглощения с максимумом при 750 нм. Плазменная обработка ускоряет процесс обесцвечивания при малых временах УФ-облучения (до 10 мин) (прерывистая линия на графике рис. 5, а, вставка). В случае MoO_3 ранние исследования показывали, что процесс полного обесцвечивания зольей происходит в течение 30–50 часов [25]. Таким образом, плазменная обработка ускоряет процесс обесцвечивания.

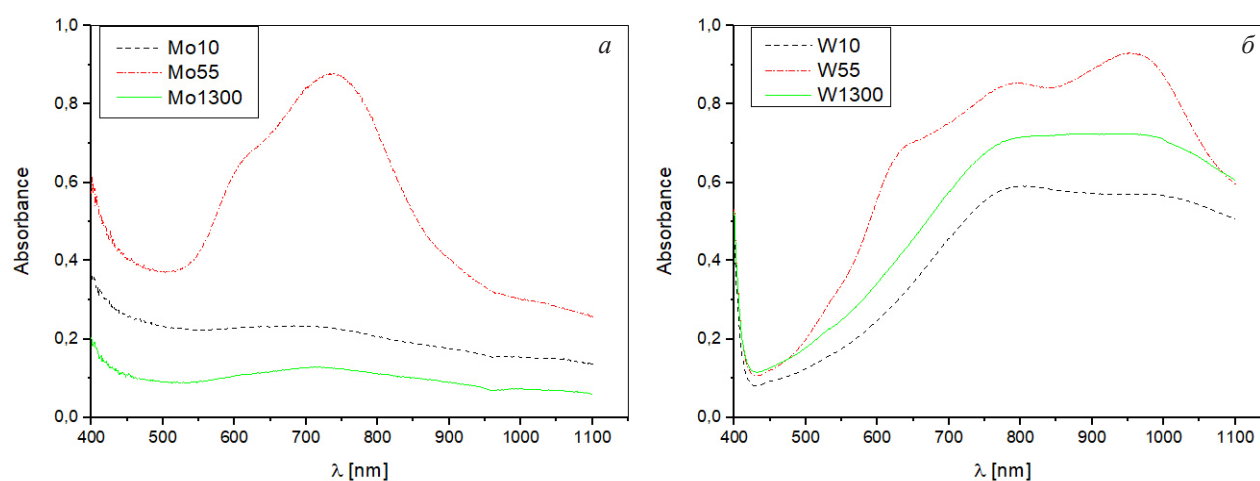


Рис. 3. Электронные спектры поглощения обработанных плазмой зольей MoO_3 (а) и WO_3 (б) после УФ облучения в течение 10 мин

Fig. 3. Absorption spectra of plasma treated MoO_3 (a) and WO_3 (b) sols after UV irradiation for 10 min

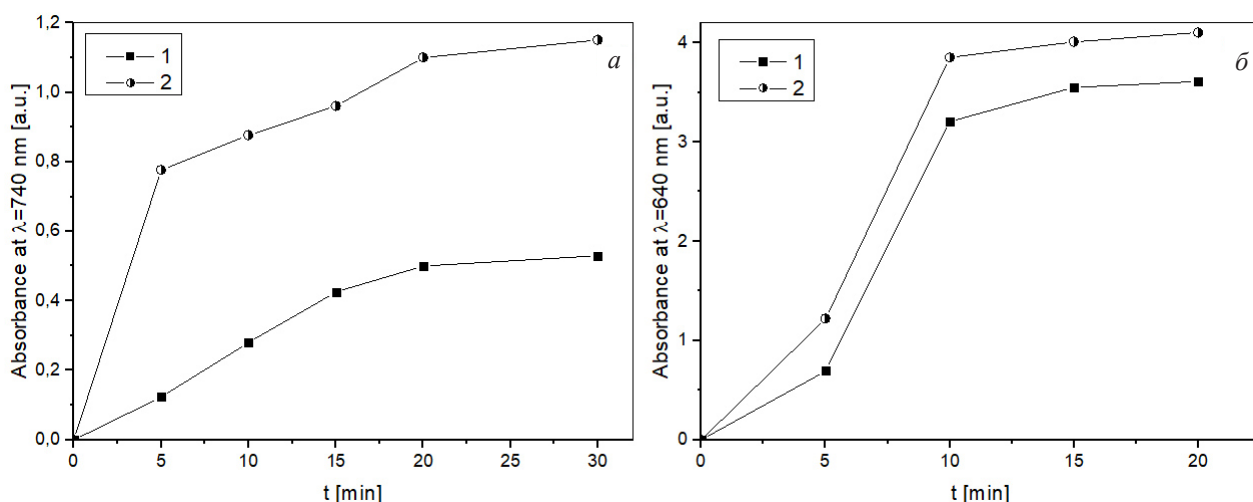


Рис. 4. Влияние плазменной обработки на интенсивность фотоокрашивания зольей оксида молибдена (а) и оксида вольфрама (б) на примере образцов Мо55 и W55. Обозначено: 1 – золь без плазменной обработки, 2 – после воздействия диафрагменного разряда

Fig. 4. Effect of plasma treatment on the photocoloration intensity of molybdenum oxide (a) and tungsten oxide (b) sols for Mo55 and W55 samples as examples. Designations: 1 – sols without plasma treatment, 2 – sols after diaphragm discharge action

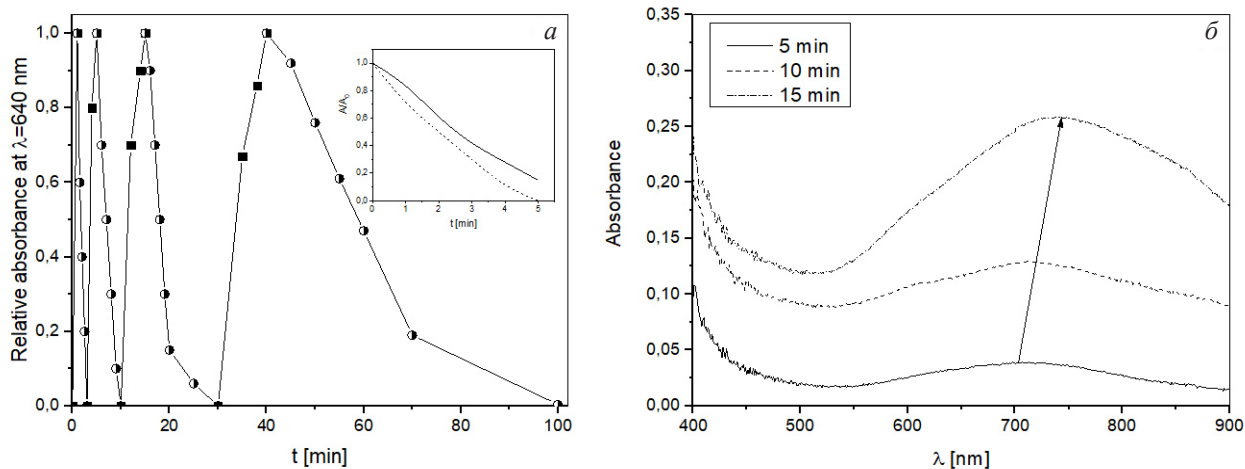


Рис. 5. Влияние времени облучения на время обесцвечивания зольей на примере W55 (а); спектры поглощения образца Мо55 при разных временах УФ облучения (б)

Fig. 5. Effect of irradiation time and the diaphragm discharge action (inset) on the discoloration time for W55 (a); absorbance spectra Mo55 sample at different UV irradiation time (b)

Обратимость процесса окрашивания/обесцвечивания снижается с ростом количества циклов (рис. 6). Плазменная обработка увеличивает количество циклов. При этом увеличивается и время полного обесцвечи-

вания с 60 мин до 24–48 ч. В случае зольей WO_3 этот эффект увеличения времени обесцвечивания с ростом циклов фотоокрашивания отмечался и в ранних исследованиях [26].

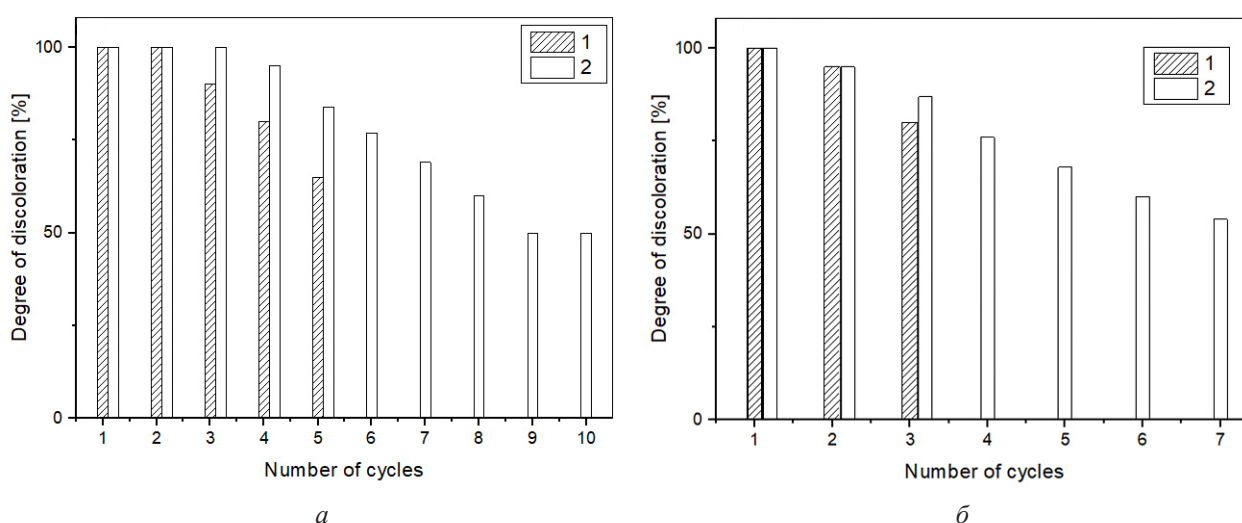


Рис. 6. Влияние количества циклов окрашивания на степень обесцвечивания золей MoO₃ (а) и WO₃ (б). Обозначено: 1 – золя без плазменной обработки, 2 – после воздействия диафрагменного разряда. Время облучения 15 мин

Fig. 6. Effect of number of cycles on the discoloration degree of MoO₃ (a) and WO₃ (b) sols. Designated: 1 – sols without plasma treatment, 2 – sols after diaphragm discharge action

Фотоокрашивание частиц, полученных с использованием стабилизаторов, может быть следствием следующих процессов: возбуждение квантом света с образованием возбужденного состояния MeO₃* и присоединением электрона с образованием Me⁵⁺, отрыва одного или двух электронов от органического стабилизатора без разложения. В отсутствие света процесс обесцвечивания/окисления происходит под действием кислорода воздуха. Стабилизация состояния иона в восстановленной форме (существенное замедление и прекращение протекания процесса окисления) может происходить за счет отщепления мостикового кислорода, образования металл-металл связей и перераспределением электронной плотности [27]. Обработка диафрагменным разрядом золей создает условия удержания кислородного мостика в октаэдрической структуре оксидов вольфрама и молибдена. Возможной причиной создания таких условий является модифицирование полимерного стабилизатора.

Выводы

Действие подводного диафрагменного разряда переменного тока на золи MoO₃ и

WO₃ приводит к изменению структуры получаемых оксидов, что существенно влияет на их фотохромные свойства. Использование стабилизатора с высокой молекулярной массой позволяет получить частицы с размерами менее 10 нм. Полученные данные позволяют рассматривать плазму в контакте с жидкостью как перспективный метод получения материалов с улучшенными фотохромными свойствами.

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00051).

The research was carried out with financial support of Russian Scientific Foundation (project No. 23-23-00051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kayani A. B. A., Kuriakose S., Monshipouri M., Khalid F. A., Walia S., Sriram Sh., Bhaskaran M. UV photochromism in transition metal oxides and hybrid materials // Small. 2021. V. 17, Iss. 32. Article number 2100621. DOI: 10.1002/smll.202100621.
2. Zheng L., Xu Y., Jin D., Xie Y. Novel metastable hexagonal MoO₃ nanobelts: synthesis, photochromic, and

electrochromic properties // *Chemistry of Materials*. 2009. V. 21, Iss. 23. P. 5681–5690. DOI: 10.1021/cm9023887.

3. Huang R., Shen Y., Zhao L., Yan M. Effect of hydrothermal temperature on structure and photochromic properties of WO_3 powder // *Advanced Powder Technology*. 2012. V. 23, Iss. 2. P. 211–214. DOI: 10.1016/j.appt.2011.02.009.

4. Kikuchi E., Iida K., Fujishima A., Itoh K. Photochromism and photoelectrochemistry of amorphous and polycrystalline WO_3 films // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1993. V. 351, Iss. 1–2. P. 105–114. DOI: 10.1016/0022-0728(93)80227-9.

5. Morita M., Toyoda S., Kiuchi H., Abe T., Kumagai K., Saida T., Fukuda, K. Chromogenic amorphous MoO_{3-x} nanosheets and their nanostructured films for smart window applications // *ACS Applied Nano Materials*. 2021. V. 4, Iss. 9. P. 8781–8788. DOI: 10.1021/acsnm.1c01428.

6. Ahmed H. F., Begum, N. S. Synthesis and characterization of $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ composite thin films by liquid phase deposition technique: Investigation of its photochromic properties // *Bulletin of Materials Science*. 2013. V. 36. P. 45–49. DOI: 10.1007/s12034-013-0422-y.

7. Song Y., Zhao Y., Huang Z., Zhao J. Aqueous synthesis of molybdenum trioxide ($h\text{-MoO}_3$, $\alpha\text{-MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $h\text{-}\alpha\text{-MoO}_3$ composites) and their photochromic properties study // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 693 P. 1290–1296. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.092.

8. Li N., Li Y., Li W., Ji S., Jin P. One-step hydrothermal synthesis of $\text{TiO}_2\text{@MoO}_3$ core-shell nanomaterial: microstructure, growth mechanism, and improved photochromic property // *The Journal of Physical Chemistry, C*. 2016. V. 120, Iss. 6. P. 3341–3349. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10752.

9. Sharma R., Sharma A. K., Jha R., Sarkar A. Stable $\alpha\text{-MoO}_3$ nanocrystals and its doped variants with unique morphologies under optimized reaction conditions for efficient electrochemical and photochromic performances // *Materials Chemistry and Physics*. 2022. V. 280. Article number 125813. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.125813.

10. Akamatsu T., Itoh T., Izu N., Shin W. Preparation of WO_3 nanoplatelet-based microspheres and their NO_2 gas-sensing properties // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2014. V. 122, Iss. 1428. P. 674–678. DOI: 10.2109/jcersj2.122.674.

11. Zhang M., Lei J., Shi Y., Zhang L., Ye Y., Li D., Mu C. Molecular weight effects of PEG on the crystal structure and photocatalytic activities of PEG-capped TiO_2 nanoparticles // *RSC Advances*. 2016. V. 6, Iss. 86. P. 83366–83372. DOI: 10.1039/c6ra12988a.

12. Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Titov V., Agafonov A. Plasma-liquid synthesis of MoO_x and WO_3 as potential photocatalysts // *Dalton Transactions*. 2020. V. 49, Iss. 19. P. 6270–6279. DOI: 10.1039/d0dt00834f.

13. Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Titov V., Agafonov A. Parameters of underwater plasma as a factor determining the structure of oxides (Al, Cu, and Fe) // *Materialia*. 2021. V. 16. Article number 101081. DOI: 10.1016/j.mtla.2021.101081.

14. Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Kusova T., Titov V., Agafonov A. Mo-doped TiO_2 using plasma in contact with liquids: advantages and limitations // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2021. V. 96, Iss. 4. P. 1125–1131. DOI: 10.1002/jctb.6628.

15. Khlyustova A., Sirotkin N., Kusova T., Kraev A., Titov V., Agafonov A. Doped TiO_2 : The effect of doping elements on photocatalytic activity // *Materials Advances*. 2020. V. 1, Iss. 5. P. 1193–1201. DOI: 10.1039/d0ma00171f.

16. Kozlov D. A., Kozlova T. O., Shcherbakov A. B., Anokhin E. O., Ivanova O. S., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. UV-induced photocatalytic reduction of methylene blue dye in the presence of photochromic tungsten oxide sols // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. V. 65. P. 1088–1092. DOI: 10.1134/S003602362007013X.

17. Хлюстова А. В. Динамическая модель подводного разряда // *Письма в Журнал технической физики*. 2021. № 47 (19). С. 38–40. DOI: 10.21883/PJTF.2021.19.51512.18882.

18. Bedja I., Hotchandani S., Carpentier R., Vinodgopal K., Kamat P. V. Electrochromic and photoelectrochemical behavior of thin WO_3 films prepared from quantized colloidal particles // *Thin Solid Films*. 1994. V. 247, Iss. 2. P. 195–200. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90799-4.

19. Kumar V. B., Mohanta D. Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics // *Bulletin of Materials Science*. 2011. V. 34. P. 435–442. DOI: 10.1007/s12034-011-0117-1.

20. Fruchart J. M., Herve G., Launay J. P., Massart R. Electronic spectra of mixed valence reduced heteropolyanions // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1976. V. 38, Iss. 9. P. 1627–1634. DOI: 10.1016/0022-1902(76)80649-5.

21. Myachina M., Gavrilova N., Nazarov V. Formation of molybdenum blue nanoparticles in the organic reducing area // *Molecules*. 2021. V. 26, Iss. 15. Article number 4438. DOI: 10.3390/molecules26154438.

22. Tretinnikov O. N., Sushko N. I. Preparation and photochromic properties of nanocomposites based on chemically cross-linked polyvinyl alcohol

and phosphotungstic acid // Russian Journal of Physical Chemistry, A. 2011. V. 85, Iss. 12. P. 2177–2182. DOI: 10.1134/S0036024411120338.

23. Agafonov A. V., Sirotkin N. A., Titov V. A., Khlyustova A. V. Low-temperature underwater plasma as an instrument to manufacture inorganic nanomaterials // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. V. 67, Iss. 3. P. 253–261. DOI: 10.1134/S0036023622030020.

24. Myachina M. A., Gavrilova N. N., Nazarov V. V. Formation of molybdenum blue particles via the reduction of a molybdate solution with glucose // Russian Journal of Physical Chemistry, A. 2018. V. 92, Iss. 11. P. 2237–2241. DOI: 10.1134/S0036024418110298.

25. Андреев В. Н., Никитин С. Е., Климов В. А., Чудновский Ф. А., Козырев С. В., Лещев Д. В. Фото-

хромный эффект в кластерных системах оксидов молибдена // Физика твердого тела. 1999. № 41 (7). С. 1323–1328.

26. Evdokimova O. L., Kusova T. V., Ivanova O. S., Shcherbakov A. B., Yorov K. E., Baranchikov A. E., Agafonov A. V., Ivanov V. K. Highly reversible photochromism in composite WO_3 /nanocellulose films // Cellulose. 2019. V. 26. P. 9095–9105. DOI: 10.1007/s10570-019-02716-2.

27. Pak V. N., Potkina G. G., Sukhanov S. V., Shilov S. M. Thermal oxidation and photochromic properties of molybdenum-containing porous glasses obtained by molecular layering // Russian Journal of Applied Chemistry. 2004. V. 77. P. 538–542. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000038662.29172.89.