

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА И УСЛОВИЙ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК WO<sub>3</sub>

Коток В. А., Коваленко В. Л., Соловов В. А., Юрлова О. А.

### 1. Введение

Электрохромные устройства – класс устройств, которые при подаче электрического тока могут изменять свои оптические свойства: матовость, цвет, светопропускание. Как правило, электрохромные устройства могут находиться в нескольких оптических состояниях: неокрашенном, полностью окрашенном и в промежуточных. Оптические характеристики электрохромных устройств можно контролировать с помощью пропускания электрического тока различной полярности и длительности. Электрохромные устройства потенциально применимы в автомобильной и строительной промышленности (рис. 1), а также в рекламной индустрии и для дизайна.



Рис. 1. Пример работы «умных окон» на основе электрохромных стекол

Также эти устройства могут найти применение в производстве индикаторов, для медленно меняющихся значений – комнатной или наружной температуры, цен на бензин, курсов валют и т. д. Электрохромные устройства, которые могут переходить из прозрачного в матовое состояние применяются в медицинских и оздоровительных учреждениях для комнат осмотра.

Тем не менее, основные преимущества при использовании электрохромных устройств упоминаются в [1]:

«...компьютерное моделирование энергопотребления здания показало, что электрохромные окна уменьшают потребление электроэнергии, идущей на кондиционирование помещений до 49 %, уменьшают потребление тока в «пиковые» периоды на 16 % и снижают расходы на освещение до 51 %».

Также некоторые из электрохромных систем потенциально применимы в качестве химических источников тока. Таким образом, при изменении оптического состояния такие системы могут одновременно накапливать электроэнергию. При необходимости, когда в использовании таких электрохромных систем нет необходимости (ночью или в нерабочее время), они могут высвободить накопленное электричество, что создаст дополнительную экономию энергоресурсов.

Таким образом, исследования, направленные на разработку методов нанесения электрохромных материалов, режимов работы электрохромных устройств, а также исследование существующих электрохромных материалов, важны с точки зрения энергоэффективности единичных объектов и страны в целом.

## 2. Объект исследования и его технологический аудит

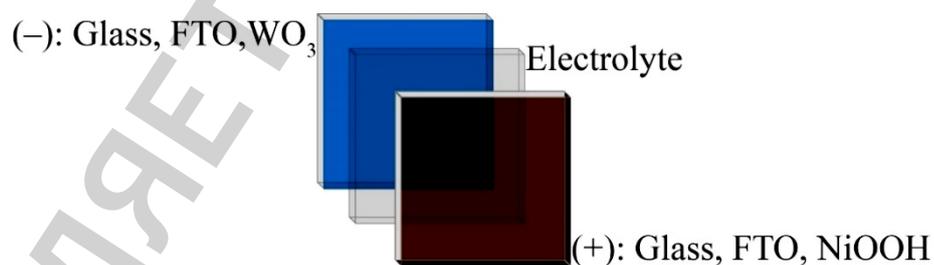
Известно много систем, которые потенциально применимы или используются для создания электрохромных устройств [2]. Среди таких систем хорошо известны неорганические электрохромные материалы, которые и являются объектом данного исследования. Эти материалы меняют цвет в результате электрохимической реакции. Обычно прозрачное исходное соединение становится окрашенным при электрохимическом восстановлении (т. н. катодные электрохромные материалы) [3, 4] или электрохимическое окисление (т. н. анодные электрохромные материалы) [5, 6]. Оксид вольфрама является хорошо известным катодным электрохромным материалом [7]. Реакцию, во время процесса окрашивания, можно записать следующим образом:



где С – катион:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  (в зависимости от электролита);  $x < 1$

Высокая эффективность окраски и обратимость оптических состояний пленок  $\text{WO}_3$  являются одним из основных преимуществ этого электрохромного материала. Пленки  $\text{WO}_3$  рассматривают как противоэлектрод к другому анодному электрохромному материалу –  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Последний, окисляясь до  $\text{NiOOH}$ , дает затемнение коричневого цвета.

Синяя  $\text{WO}_3$  и коричневая  $\text{NiOOH}$  дают суммарный цвет затемнения – от нейтрального серого до черного – в зависимости от толщины используемых пленок (рис. 2), то есть практически без посторонних оттенков.



**Рис. 2.** Схема элементов электрохромного устройства с двумя электрохромными слоями

Известно много методов для осаждения  $\text{WO}_3$ : пиролиз спрея [8], гидролиз растворов [9], вакуумное напыление [10], анодное электроосаждение [11], гидротермальный метод [12] катодное электроосаждение [13], магнитронным напылением [14]. Среди всех методов электроосаждение имеет несколько преимуществ: простота автоматизации и контроля параметров пленки, отсутствие необходимости в сложном оборудовании и мощных источников тока. В [12] предложен упрощенный метод электроосаждения  $\text{WO}_3$ . Состав электролита был

следующим: 0,0125 М  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  с различными соотношениями между  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Процедура электрохимического осаждения выполнялось при наложении постоянного отрицательного потенциала в течение некоторого времени. При таком варианте осаждения сила тока будет меняться во времени. Поэтому такой вариант осаждения, по мнению авторов, не подходит для реального производственного процесса из-за трудности контролем толщины и структуры пленки. Следует также отметить, что пероксид водорода нестабилен и разлагается на свету. Это может привести к изменению состава электролита, что может влиять на процесс осаждения и свойства получаемого  $\text{WO}_3$ .

### **3. Цель и задачи исследования**

Цель исследований – найти условия и особенности электроосаждения пленок  $\text{WO}_3$  из электролита на основе пероксивольфрамовой кислоты.

Для достижения поставленной цели было сформулировано несколько задач, которые должны быть выполнены в данном исследовании:

1. Найти режим электрохимического осаждения, при которой осаждаются прозрачные пленки  $\text{WO}_3$  с хорошей адгезией к основе и электрохимическими характеристиками.
2. Проверить стабильность электролита на основе пероксида.
3. Найти окно потенциалов для циклической вольтамперометрии, в котором  $\text{WO}_3$  обратимо затемняется и при этом электропроводное покрытие на стекле не изменяет свои свойства.

### **4. Исследование существующих решений проблемы**

Перед началом экспериментов был сделан анализ возможного распределения плотности тока по высоте рабочего электрода. Поскольку в экспериментах используется кислый раствор, то его электропроводность достаточно высока. С другой стороны, в экспериментах будет использована основа из стекла покрытого оксидом олова, который допирован фтором (fluorine doped tin oxide – FTO/далее FTO стекло). Этот материал имеет высокую прозрачность и электропроводность, однако в последнем значительно уступает металлическим проводникам [15, 16]. Исходя из этого было предположено, что при возрастании плотности тока неравномерность распределения тока будет повышаться, что будет негативно сказываться на равномерности пленки.

Для подобного вида осаждения тонких пленок гидроксида никеля из водных растворов используется плотность тока  $-0,1 \text{ мА/см}^2$  [17]. В случае электроосаждения  $\text{WO}_3$  из электролитов, основанных на пероксивольфрамовой кислоте, используют и большие плотности тока [18, 19]. Поэтому первично плотность тока и время были выбраны минимальными, согласно [17]:  $-0,1 \text{ мА/см}^2$ , 10 минут. Кроме того, большие катодные плотности тока в кислой среде могут привести к растворению электропроводного слоя FTO стекла [20, 21]. Однако полученные при таких условиях пленки  $\text{WO}_3$  имели малое затемнение, что авторы связали с их малой толщиной. Поэтому плотность тока и время осаждения была увеличена до значений:  $-0.2 \text{ мА/см}^2$ , 30 минут.

Изменение свойств электролита было обнаружено при его хранении и получении пленок через время. При этом нигде в литературе не упоминается об изменениях характеристик электролита с пероксивольфрамовой кислотой при хранении [13, 18, 19, 22]. Кроме [23], где сказано, что такого типа электролиты достаточно стабильны.

Для анализа и выявления нестабильности электролита проводились «старение» электролита в помещении при комнатной температуре и освещении. Об изменения свойств электролита судили по изменению свойств полученных пленок. Для регенерации электролита, исходя из соображений стабильности пероксивольфрамовой кислоты, использовали раствор перекиси водорода, который добавляли после выпадения нерастворимой пленки на стекло колбы.

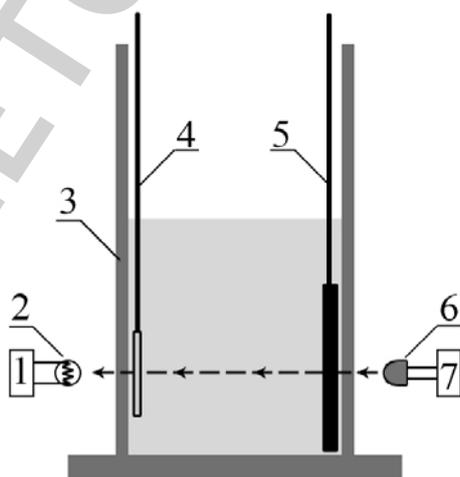
Для определения рабочего окна также было предпринято несколько попыток. В экспериментах использовали разный верхний и нижний потенциалы, скорость потенциодинамических измерений везде была одинаковой, 5 мВ/с. Во время поиска нижнего (более отрицательного) потенциала был определен нижний предел, при котором гарантированно отсутствовало восстановление электропроводного покрытия до металлического олова, при этом затемнение было максимально.

## 5. Методы исследований

Все эксперименты проводились с использованием реагентов квалификации «ЧДА».

Для осаждения пленки  $WO_3$  использовали следующий раствор электролита: 0.0125 М  $Na_2WO_4$ ,  $H_2O_2$  с отношением 0.8, подкисленный  $HNO_3$  до значения pH 1–2. Пленки осаждали на FTO стекло ( $\Omega=7.5$  Ом/квadrat, Рабочая зона 2x2 см).

Для определения оптических и электрохимических характеристик использовали циклическую вольтамперометрию (ЦВА) с параллельной записью процесса затемнения – осветления. Для этого использовали ячейку, показанную на рис. 3.



**Рис. 3.** Ячейка для электрохимических и оптических испытаний: 1 – аналогово-цифровой преобразователь; 2 – фотосопротивление; 3 – ячейка из прозрачного полимерного материала; 4 – рабочий электрод; 5 – вспомогательный электрод с отверстием для луча света; 6 – источник белого света (5500 К); 7 – источник стабилизированного напряжения

Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе KCl (не показан на рис. 3). Вспомогательный электрод был изготовлен из никелевой фольги. В качестве электролита во всех экспериментах использовали раствор 0.1 М раствор  $H_2SO_4$ . Запись оптических характеристик осуществлялась с помощью АЦП Е-154 (Россия), задача и запись электрохимических характеристик проводилась на электронном потенциостат-гальваностате Elins Р-8 (Россия). Режим электрохимических и оптических измерений: интервал потенциала от -400 до +500 мВ, скорость развертки 5 мВ/с, количество циклов – 5. В качестве одной из характеристик, которая характеризует электрохромные свойства, использовали величину степени затемнения, которая определялась как разница между светопропусканием пленки в затемненном и осветленном состоянии в среднем по пяти циклам.

Для определения структуры получаемых электрохромных пленок  $WO_3$  снимали дифрактограммы в  $Co-K\alpha$  монохроматическом излучении без отделения пленки покрытия от электропроводной подложки. Для этого использовался дифрактометр ДРОН-3 (Россия).

## 6. Результаты исследований

Обнаружено, что однородную, прозрачную пленку  $WO_3$  достаточной толщины можно получить при катодной плотности тока –  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  и времени осаждения 30 минут, которое было одинаково для всех экспериментов. В этих условиях получались твердые прозрачные пленки  $WO_3$  с хорошей адгезией к FTO-стеклу (рис. 4, а). Однако, как и ожидалось, нестабильность электролита приводила к различиям в свойствах осажденных пленок. При стоянии раствора в течение 1 недели, пленки получались окрашенными (рис. 4, б).



**Рис. 4.** Фотографии осаждённой пленки на FTO-стекле: *а* – из свежеприготовленного электролита; *б* – из электролита, который стоял 1 неделю на свету

При дальнейшем стоянии, колба с раствором электролита для осаждения покрывалась сплошной белой пленкой (рис. 5), при этом пленки  $WO_3$  из него не осаждались. Причина этого могла заключаться в разложении пероксида, и, как следствие, пероксидвольфрамовой кислоты. Поэтому было предложено регенерировать электролит посредством добавления  $H_2O_2$  в соответствии с исходным составом. На следующий день после добавления перекиси в электролит белая пленка растворилась.



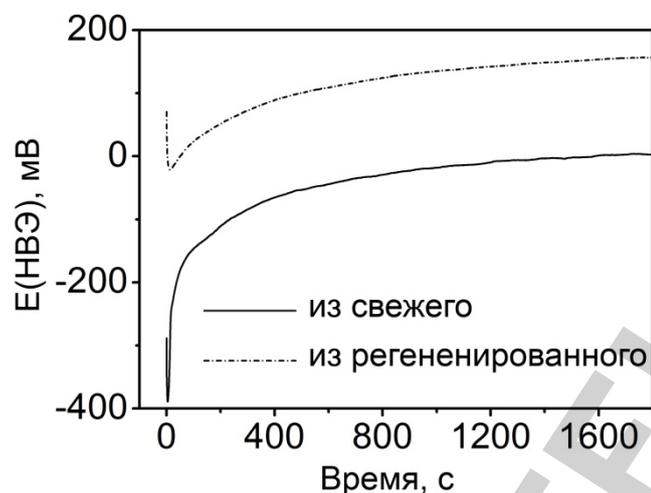
**Рис. 5.** Колба с электролитом для электрохимического нанесения  $WO_3$  (время от приготовления – 1 месяц)

Для того чтобы проверить разницу между свойствами пленок  $WO_3$ , получаемых из свежеприготовленного и регенерированного электролита, были записаны кривые электроосаждения, которые представлены на рис. 6. Хорошо видно, что кривые не отличаются по форме, однако видны различия в их потенциалах. Это объясняется разной концентрацией электроактивных веществ в электролитах.

Для дальнейшего сравнения пленок  $WO_3$  полученных из свежего и регенерированного электролита были сняты рентгеновские дифрактограммы пленок  $WO_3$  на FTO стекле. Для сравнения, также была получена дифрактограмма FTO стекла без осадка (рис. 7). Рентгенограммы с пленками отличаются наличием «шума», а также несколько большим пиком в районе  $25^\circ$ , особенно для пленки, осажденной из свежеприготовленного электролита. Шум на дифрактограммах определялся наличием мелких пиков по всей длине спектра.

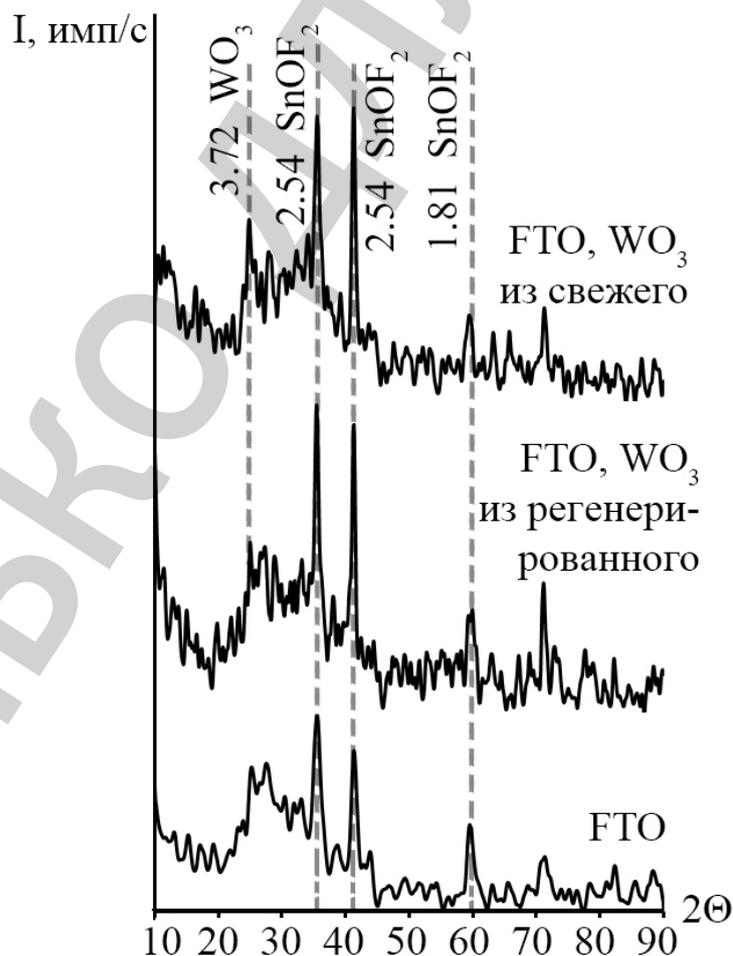
Чтобы сравнить электрохромные и электрохимические характеристики пленок  $WO_3$ , осажденных из регенерированного и свежеприготовленного электролита, были записаны циклические вольтамперограммы с кривыми затемнения-осветления (рис. 8, 9). При этом окно потенциалов было подобрано исходя из хорошего окрашивания пленок и отсутствия повреждений проводящего слоя ( $SnO_2$ ): +500 мВ до -400 мВ относительно нормального водородного электрода (НВЭ). В ходе предварительных экспериментов было установлено, что максимально возможная нижняя граница потенциала должна быть выше -800 мВ, поскольку это приводит к восстановлению  $SnO_2$  до Sn. Для гарантированного отсутствия изменений электропроводного слоя нижний потенциал был ограничен -400 мВ.

Как видно из рис. 8, пики тока и затемнение на ниже для  $WO_3$ , которая осаждалась из регенерированного электролита.

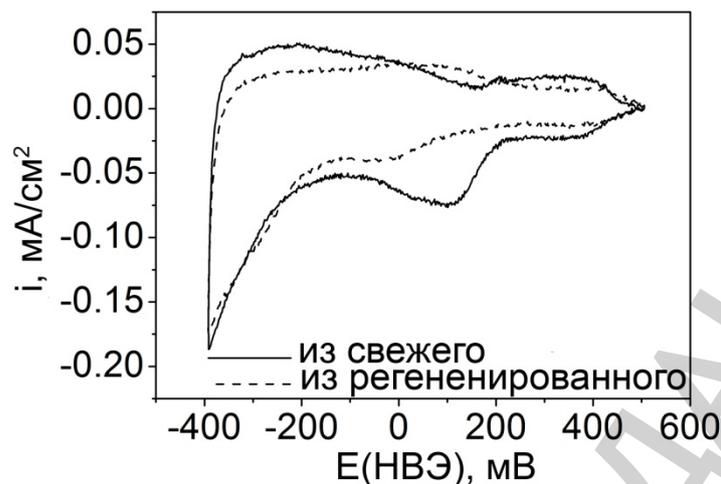


**Рис. 6.** Кривые изменения потенциала рабочего электрода (FTO стекло) от времени получения в свежеприготовленном и регенерированном электролите

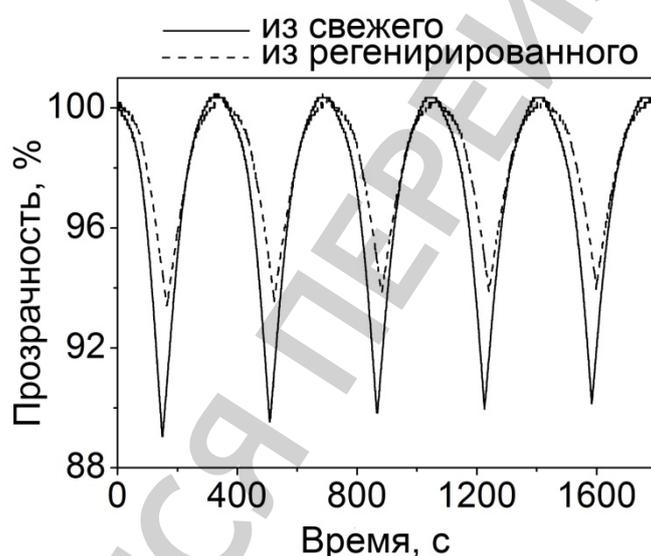
Более того, форма и положение пиков заметно различаются, что указывает на структурные различия в пленках  $WO_3$ . Максимальная степень затемнения наблюдается для пленки  $WO_3$  (рис. 9), осажденной из свежего электролита около 10 %. Для пленки  $WO_3$ , которая была осаждена из регенерированного электролита, значение затемнения составляет около 5 %, что в два раза ниже.



**Рис. 7.** Дифрактограммы чистого FTO стекла, FTO стекла с  $WO_3$  пленкой осажденной



**Рис. 8.** Циклические вольтамперограммы (5-ый цикл) для пленок, осажденных из свежеприготовленного и регенерированного электролита.



**Рис. 9.** Кривые затемнения-осветления для пленок, осажденных из свежеприготовленного и регенерированного электролита

В результате проведенной работы было определен режим получения пленок оксида вольфрама из пероксифольфрамовой кислоты. При этом в процессе экспериментов было показано, что электролит изменяет свои свойства, что, скорее всего, связано с уменьшением анионов пероксифольфрамовой кислоты, за счет разложения перекиси водорода. Очевидно, что концентрация перокси-вольфрамата оказывает влияние на положение потенциала, что было видно при анализе кривых потенциал – время при осаждении пленок  $WO_3$  (рис. 6). Признаком таких изменений в электролите может служить получение сначала окрашенных пленок оксида вольфрама, а потом выпадения белой пленки на стенках колбы с электролитом.

На основании вышесказанного было предложено регенерировать электролит путем добавления перекиси согласно рецептуре. Однако получающиеся пленки имели меньшее затемнение (по сравнению с пленками из свежего электролита). Разница между пленками проявилась на циклических вольтамперо-

граммах. Пики токов  $WO_3$ , полученного из свежеприготовленного электролита, имели другую форму, величину и были расположены при других потенциалах. Последнее может быть доказательством разной структуры у пленок оксида вольфрама, что может быть связано с другим составом растворов [24]. Рентгенофазовый анализ не дал четко определить разницу между пленками, полученными из свежеприготовленного и регенерированного электролита, однако можно было предположить, что структура пленок разная, поскольку пик при  $25^\circ$  имел разную высоту. При этом стоит сказать, что обе пленки (из свежеприготовленного и регенерированного электролита) скорее всего имели слабую кристалличность и большое количество дефектов, через наличие «шума» на обоих рентгеновских дифрактограммах с пленками  $WO_3$ , по сравнению с дифрактограммой чистой подложки (FTO стекла).

## 7. SWOT-анализ результатов исследований

*Strengths.* Для электролита, основанного на пероксировольфрамовой кислоте, найден режим осаждения, который позволит получать  $WO_3$  пленки хорошего качества, с высокой адгезией к FTO стеклу. При этом такой режим легко позволит контролировать толщину покрытия и тем самым определять максимальную степень затемнения для электрохромного элемента. Кроме того, подобранный режим не будет изменять свойства подложки.

В связи с обнаруженной временной нестабильностью свойств электролита, основанного на пероксировольфрамовой кислоте, а также предложенным методом восстановления электролита, можно отметить следующие положительные стороны:

– исходя из временных рамок стабильности свежеприготовленного электролита (1 неделя) можно рассчитать объем ванны электрохимического покрытия пленками  $WO_3$ ;

– в случае порчи электролита на производстве, его можно будет восстанавливать посредством добавления перекиси водорода, согласно рецептуре.

*Weaknesses.* В связи с обнаруженной нестабильностью электролита, невозможно будет использовать ванны большого объема для покрытия пленками  $WO_3$ . При этом определенная плотность тока для осаждения не позволит получать толстые пленки  $WO_3$  за короткое время.

*Opportunities.* Поиск и внедрение электрохимических способов нанесения электрохромных пленок позволит значительно удешевить процесс их нанесения, повысить управляемость толщиной и другими параметрами осаждаемых пленок. Также позволит использовать существующие гальванические инженерные решения для максимально дешевого и доступного внедрения.

*Threats.* Альтернативными методами нанесения электрохромных покрытий могут выступать магнетронный и вакуумный методы нанесения, так как позволяют наносить пленки четко заданного состава, а также многослойные покрытия с изменяемым элементным составом.

## 8. Выводы

1. Найден режим осаждения для электролита получения  $WO_3$  пленок: 0.0125 М  $Na_2WO_4$ ,  $H_2O_2$  (соотношение между  $Na_2WO_4$  и  $H_2O_2$  0.8), pH 1-2:  $i = -0,2$  мА/см<sup>2</sup>, 30 мин. При этих условиях получают прозрачные и качественные пленки с хорошей адгезией к подложке.

2. Показано, что электролит на основе пероксида водорода (пероксидовольфрамовой кислоты) нестабилен во времени и может быть частично регенерирован добавлением  $H_2O_2$ . Время работы свежеприготовленного электролита составляет примерно одну неделю с момента приготовления.

Максимальная степень затемнения составляла 10% для пленки  $WO_3$ , полученной из свежеприготовленного электролита.

3. Установлен диапазон потенциалов [+500 мВ; – 400 мВ (НВЭ)], в котором происходит обратимое затемнение-осветление пленок  $WO_3$  без изменения свойств электропроводного покрытия.

Предположено, что причиной меньшей интенсивности окрашивания пленки, полученной из регенерированного электролита, может быть различие в структуре пленок, полученных из разных электролитов.

## Литература

1. Verrengia, J. Smart Windows: Energy Efficiency with a View [Electronic resource] / J. Verrengia // NREL. – January 22, 2010. – Available at: \www/URL: [http://www.nrel.gov/news/features/feature\\_detail.cfm/feature\\_id=1555](http://www.nrel.gov/news/features/feature_detail.cfm/feature_id=1555)

2. Granqvist, C.-G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials [Text] / C.-G. Granqvist. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 633 p. doi:[10.1016/b978-0-444-89930-9.x5000-4](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-89930-9.x5000-4)

3. Somani, P. R. Electrochromic materials and devices: present and future [Text] / P. R. Somani, S. Radhakrishnan // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – Vol. 77, № 1. – P. 117–133. doi:[10.1016/s0254-0584\(01\)00575-2](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(01)00575-2)

4. Ma, X. Synthesis and Electrochromic Characterization of Graphene/ $V_2O_5$ / $MoO_3$  Nanocomposite Films [Text] / X. Ma, S. Lu, F. Wan, M. Hu, Q. Wang, Q. Zhu, G. S. Zakharova // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2016. – Vol. 5, № 10. – P. P572–P577. doi:[10.1149/2.0031610jss](https://doi.org/10.1149/2.0031610jss)

5. Kotok, V. The electrochemical cathodic template synthesis of nickel hydroxide thin films for electrochromic devices: role of temperature [Text] / V. Kotok, V. Kovalenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 2/11 (86). – P. 28–34. doi:[10.15587/1729-4061.2017.97371](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.97371)

6. Abe, Y. Electrochromic Properties of Sputtered Iridium Oxide Thin Films with Various Film Thicknesses [Text] / Y. Abe, S. Ito, K. Ho Kim, M. Kawamura, T. Kiba // Journal of Materials Science Research. – 2017. – Vol. 6, № 1. – P. 44–50. doi:[10.5539/jmsr.v6n1p44](https://doi.org/10.5539/jmsr.v6n1p44)

7. Papaefthimiou, S. Advanced electrochromic devices based on  $WO_3$  thin films [Text] / S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yianoulis // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 46, № 13-14. – P. 2145–2150. doi:[10.1016/s0013-4686\(01\)00393-0](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(01)00393-0)

8. Patil, P. The electrochromic properties of tungsten oxide thin films deposited by solution thermolysis [Text] / P. Patil // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136–137, № 1-2. – P. 505–511. doi:[10.1016/s0167-2738\(00\)00478-1](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(00)00478-1)
9. Sone, B. T. Electrochromism in Self-Assembled Porous Thin Films of Hexagonal Tungsten Trioxide Microspheres Prepared by Aqueous Chemical Growth [Text] / B. T. Sone, S. N. Mailu, T. Malwela, E. Coetsee, H. C. Swart, E. I. Iwuoha, M. Maaza // International Journal of Electrochemical Science. – 2014. – Vol. 9. – P. 2867–2881.
10. Song, X. Properties of NiOx and its influence upon all-thin-film ITO/NiOx/LiTaO3/WO3/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering [Text] / X. Song, G. Dong, F. Gao, Y. Xiao, Q. Liu, X. Diao // Vacuum. – 2015. – Vol. 111. – P. 48–54. doi:[10.1016/j.vacuum.2014.09.007](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.09.007)
11. Nishiyama, K. Electrochemical preparation of tungsten oxide hydrate films with controlled bandgap energy [Text] / K. Nishiyama, J. Sasano, S. Yokoyama, M. Izaki // Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 625. – P. 29–34. doi:[10.1016/j.tsf.2017.01.044](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.044)
12. Adhikari, S. Wedge-like WO<sub>3</sub> architectures for efficient electrochromism and photoelectrocatalytic activity towards water pollutants [Text] / S. Adhikari, R. Swain, D. Sarkar, G. Madras // Molecular Catalysis. – 2017. – Vol. 432. – P. 76–87. doi:[10.1016/j.mcat.2017.02.009](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.02.009)
13. Pauporté, T. A Simplified Method for WO<sub>3</sub> Electrodeposition [Text] / T. Pauporté // Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149, № 11. – P. 539–545. doi:[10.1149/1.1509070](https://doi.org/10.1149/1.1509070)
14. Muglu, G. M. Oxygen partial pressure effects on the magnetron sputtered WO<sub>3</sub> films [Text] / G. M. Muglu, E. Gur // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 707. – P. 12009. doi:[10.1088/1742-6596/707/1/012009](https://doi.org/10.1088/1742-6596/707/1/012009)
15. Banyamin, Z. Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering [Text] / Z. Banyamin, P. Kelly, G. West, J. Boardman // Coatings. – 2014. – Vol. 4, № 4. – P. 732–746. doi:[10.3390/coatings4040732](https://doi.org/10.3390/coatings4040732)
16. Yu, S. Preparation and investigation of nano-thick FTO/Ag/FTO multilayer transparent electrodes with high figure of merit [Text] / S. Yu, L. Li, X. Lyu, W. Zhang // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6, № 1. – P. 1–8. doi:[10.1038/srep20399](https://doi.org/10.1038/srep20399)
17. Kovalenko, P. V. The cathodic template deposition of nickel hydroxide films under ultrasonic radiation for electrochromic applications [Text] / P. V. Kovalenko, E. V. Kazantseva, V. L. Kovalenko, V. A. Solovov, V. A. Kotok // Book of Abstracts VIII-th International Conference of Chemistry and Modern Technology for Students and Post-Graduate Students. – Dnipro, 2017. – Vol. 2. – P. 36–37.
18. Vijayalakshmi, R. Structural, electrochromic and FT-IR studies on electrodeposited tungsten trioxide films [Text] / R. Vijayalakshmi, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja // Current Applied Physics. – 2003. – Vol. 3, № 2-3. – P. 171–175. doi:[10.1016/s1567-1739\(02\)00196-7](https://doi.org/10.1016/s1567-1739(02)00196-7)

19. Minh Vuong, N. Porous Au-embedded WO<sub>3</sub> Nanowire Structure for Efficient Detection of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>S [Text] / N. Minh Vuong, D. Kim, H. Kim // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 1–12. doi:[10.1038/srep11040](https://doi.org/10.1038/srep11040)
20. Kotok, V. A. Soft electrochemical etching of FTO glass surface for electrochromic devices based on Ni(OH)<sub>2</sub> [Text] / V. A. Kotok, V. A. Solovov, P. V. Kovalenko, O. S. Zima, V. L. Kovalenko // Book of Abstracts VIII-th International Conference of Chemistry and Modern Technology for Students and Post-Graduate Students. – Dnipro, 2017. – Vol. 2. – P. 34–35.
21. Koiry, S. P. An Electrochemical Method for Fast and Controlled Etching of Fluorine-Doped Tin Oxide Coated Glass Substrates [Text] / S. P. Koiry, P. Jha, P. Veerender, C. Sridevi, A. K. Debnath, A. K. Chauhan, K. P. Muthe, S. C. Gadkari // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – Vol. 164, № 2. – P. E1–E4. doi:[10.1149/2.0171702jes](https://doi.org/10.1149/2.0171702jes)
22. De Andrade, J. R. Properties of Electrodeposited WO<sub>3</sub> Thin Films [Text] / J. R. de Andrade, I. Cesarino, R. Zhang, J. Kanicki, A. Pawlicka // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2014. – Vol. 604, № 1. – P. 71–83. doi:[10.1080/15421406.2014.968030](https://doi.org/10.1080/15421406.2014.968030)
23. Yu, Z. Electrochromic WO<sub>3</sub> films prepared by a new electrodeposition method [Text] / Z. Yu // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2000. – Vol. 64, № 1. – P. 55–63. doi:[10.1016/s0927-0248\(00\)00043-x](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(00)00043-x)
24. Ahn, K.-S. The effect of thermal annealing on photoelectrochemical responses of WO<sub>3</sub> thin films [Text] / K.-S. Ahn, S.-H. Lee, A. C. Dillon, C. E. Tracy, R. Pitts // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101, № 9. – P. 93524. doi:[10.1063/1.2729472](https://doi.org/10.1063/1.2729472)