

УДК 54.056:54-31:546.75

СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ВАНАДИЯ

Т. В. СВИРИДОВА¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Показано, что в сольвотермических условиях поликонденсация оксокислот молибдена, вольфрама и ванадия приводит к формированию метастабильных оксидных фаз (гексагональных MoO_3 и WO_3 , ламеллярного ксерогеля V_2O_5) в виде микрокристаллов размером 2–10 мкм, причем образующиеся в качестве побочного продукта гидраты указанных оксидов в процессе роста частиц оксидной фазы претерпевают постепенную рекристаллизацию. Установлено, что изменение концентрации рабочего раствора на ранних стадиях синтеза позволяет эффективно управлять зародышеобразованием и, в частности, получать оксидные частицы субмикронных размеров при сохранении структурного типа и габитуса.

Ключевые слова: метастабильные оксиды; триоксид молибдена; триоксид вольфрама; оксид ванадия; сольво-термический синтез.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X18P-075).

SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF METASTABLE MOLYBDENUM, TUNGSTEN AND VANADIUM OXIDES

T. V. SVIRIDOVA^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

It is shown that under the solvothermal conditions the polycondensation of molybdic, tungstic and vanadic oxoacids yields metastable oxide phases ($h\text{-MoO}_3$, $h\text{-WO}_3$, xerogel- V_2O_5 of lamellar structure) in the form of microcrystals 2–10 μm in size, while the hydrates of these oxides formed as the by-products exhibiting conversion as the result of recrystallization during the course of further growing. By changing the concentration of the reaction solution it is possible to exert an effective control over the nucleation to obtain the oxide particles of the similar structure and habitus.

Keywords: metastable oxides; molybdenum trioxide; tungsten trioxide; vanadium oxide; solvothermal synthesis.

Acknowledgements. This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. Kh18P-075).

Введение

Метастабильные полиморфные модификации оксидов молибдена, вольфрама и ванадия, в том числе гексагональный триоксид молибдена ($h\text{-MoO}_3$), гексагональный триоксид вольфрама ($h\text{-WO}_3$) и слоистые

Образец цитирования:

Свиридова ТВ. Сольвотермический синтез метастабильных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020; 1:32–39.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-32-39>

For citation:

Sviridova TV. Solvothermal synthesis of metastable molybdenum, tungsten and vanadium oxides. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:32–39. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-32-39>

Автор:

Татьяна Викторовна Свиридова – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Author:

Tatyana V. Sviridova, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sviridova@bsu.by

модификации оксида ванадия, которые были получены и описаны сравнительно недавно (в 1990-х гг.) [1; 2], в последнее время вызывают значительный научный интерес [3–5], поскольку обладают компактной структурой, включающей существенные межслоевые пространства, в сочетании с возможностью образования гексагональных туннелей, результатом чего является формирование открытой высокоразвитой системы внутренних каналов [6–8]. Такое специфическое цеолитоподобное строение указанных оксидов вместе с наличием у них выраженной редокс-активности делает данные полиморфы перспективными материалами для использования в гетерогенном катализе [9; 10], системах накопления заряда [11–13], а также для нанокапсулирования малоразмерных органических молекул [14–16]. Однако до настоящего времени проблема синтеза указанных оксидов остается нерешенной, поскольку прямой способ их получения путем медленной дегидратации соответствующих кристаллогидратов дает высокодефектные структуры, склонные к спонтанной релаксации с образованием стабильных полиморфных модификаций (орторомбических MoO_3 , WO_3 и V_2O_5) [17–19]. В то же время осуществление синтеза оксидов как самосборки при поликонденсации высокоактивных молекул соответствующих оксокислот открывает возможность не только получения, но и стабилизации образующихся оксидных полиморфов в широком диапазоне температур.

В настоящей работе ставилась задача разработки сольвотермического метода синтеза $h\text{-MoO}_3$, $h\text{-WO}_3$ и ламеллярного V_2O_5 со структурой слоистого ксерогеля (*xerogel*- V_2O_5), способного обеспечить эффективное управление размерно-морфологическими характеристиками образующихся оксидных частиц.

Методика исследования

При синтезе $h\text{-MoO}_3$, $h\text{-WO}_3$ и *xerogel*- V_2O_5 прекурсорами служили соответствующие оксокислоты, полученные методом ионного обмена [19–21], раствор кислоты термостатировался при 100 °С и атмосферном давлении, причем объем рабочего раствора поддерживался постоянным. Общая продолжительность синтеза составляла 240 мин. За кинетикой формирования оксидной фазы следили по светорассеянию маточного раствора и изменению pH. Для управления зародышеобразованием рабочий раствор подвергался одномоментному разбавлению (в этом случае синтез становился двухстадийным).

Фазовый состав образующихся оксидов был определен с использованием дифрактометра Empyrean (излучение CuK_α) (*PANalytical*, Нидерланды). Термогравиметрический анализ продуктов синтеза, позволявший установить количество связанной воды, проводился с помощью синхронного термического анализатора STA 449 C Jupiter (*Netzsch*, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин. Морфология синтезированных оксидных фаз исследовалась с применением сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп LEO-1420, *Carl Zeiss*, Германия).

Результаты и их обсуждение

Длительное инкубирование концентрированных (0,5 моль/л) растворов оксокислот молибдена, вольфрама и ванадия при 100 °С, сопровождающееся термоиндуцированной поликонденсацией, приводит к формированию оксидных частиц. Процесс синтеза протекает через стадию коллоидообразования, и за его ходом удобно следить по изменению светорассеяния рабочего раствора. Как видно из рис. 1, в случае 0,5 моль/л раствора молибденовой кислоты рост формирующихся зародышей твердой фазы, их агрегация и дальнейшая кристаллизация происходят очень быстро (без какого-либо индукционного периода) и валовое образование оксидной фазы наблюдается уже на начальных стадиях синтеза, при этом имеет место симбатное снижение кислотности рабочего раствора.

Исследование образующихся оксидных фаз методом рентгеновской дифракции показывает, что в результате поликонденсационного синтеза вначале возникает смесь гексагонального MoO_3 [22] и моноклинного дигидрата $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [23] (последний также имеет слоистую структуру). С ростом продолжительности инкубирования наблюдается постепенное повышение содержания $h\text{-MoO}_3$ в продуктах синтеза при одновременном увеличении размера частиц, формирующихся в растворе (за соотношением содержания $h\text{-MoO}_3$ и $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в продуктах синтеза можно проследить исходя из интенсивностей рефлексов (210) и (020) на дифрактограммах, соответствующих наиболее интенсивным дифракционным пикам для индивидуальных оксидных фаз (рис. 2)).

Как следствие, гексагональная фаза триоксида молибдена, незначительно загрязненная $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, может быть получена только за счет проведения сольвотермического синтеза в течение продолжительного времени, а размер образующихся при этом частиц $h\text{-MoO}_3$, имеющих правильную огранку, составляет 3–10 мкм (рис. 3).

Очевидно, что подавить зародышеобразование и обеспечить получение кристаллов $h\text{-MoO}_3$ субмикронных размеров можно за счет разбавления рабочего раствора (и, соответственно, снятия пересыщения) на начальной стадии синтеза. Как видно из рис. 4, результатом разбавления раствора, содержащего

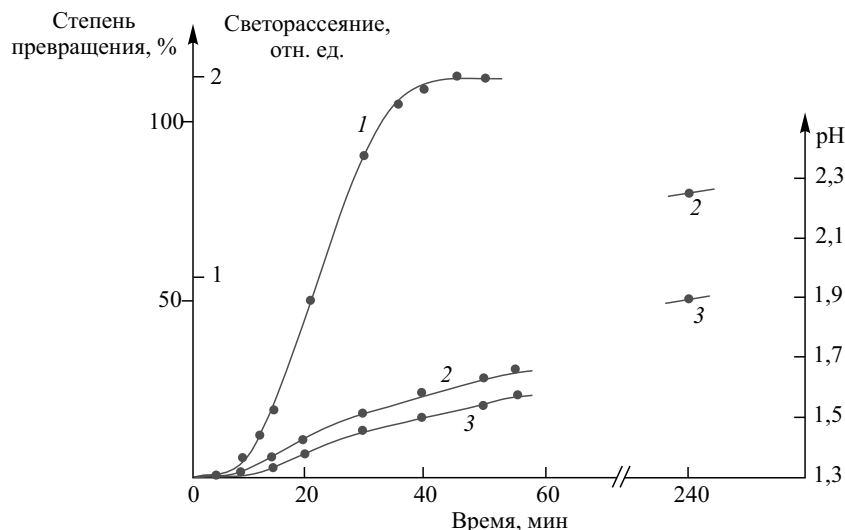


Рис. 1. Изменение во времени светорассеяния (1), степени превращения (2) и pH реакционной среды (3) в процессе поликонденсации молибденовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С

Fig. 1. Time dependence of light scattering (1), degree of conversion (2), and pH of reaction medium (3) during polycondensation of molybdic acid (0.5 mol/L) at 100 °C

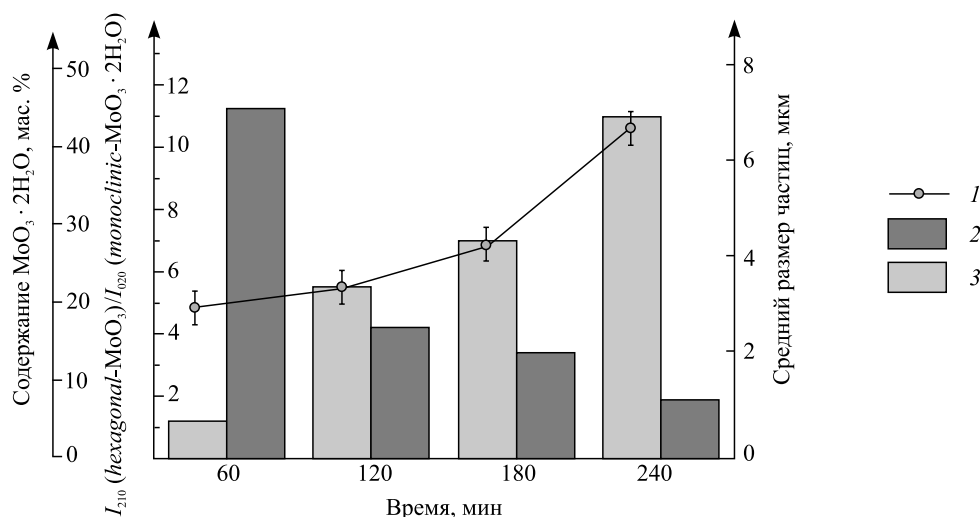


Рис. 2. Динамика изменения среднего размера частиц призматической морфологии (1), содержания $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) и отношения интенсивностей (I) основных рефлексов (3) в дифрактограммах оксидных фаз, полученных сольвотермическим синтезом из 0,5 моль/л раствора молибденовой кислоты при 100 °С

Fig. 2. Particle medium-size dynamics (1), $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ content (2), and ratio of major peaks (I) (3) in the diffraction patterns of oxide phases obtained from 0.5 mol/L molybdic acid via solvothermal synthesis at 100 °C

оксидные частицы, которые выращивались в течение 10 мин, является резкое снижение светорассеяния как следствие диспергирования оксида.

Можно предположить, что эффективному диспергированию способствуют сохраняющаяся на этой стадии роста частиц низкая компактность оксидной фазы и высокое содержание в ее составе дигидрата $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, межслоевое пространство которого занято молекулами воды, способными выступать в качестве расклинивающего агента [24; 25]. Дальнейшее инкубирование приводит к реконструкции оксидных частиц в сочетании с их рекристаллизацией. В результате формируются мелкие монодисперсные частицы $h\text{-MoO}_3$ с высоким уровнем структурного совершенства (см. рис. 3, б), имеющие тот же габитус, что и частицы MoO_3 до диспергирования.

В сольвотермических условиях поликонденсационные процессы в концентрированном (0,5 моль/л) растворе вольфрамовой кислоты протекают с высокой скоростью, вследствие чего характерная для данной оксокислоты склонность к спонтанной поликонденсации (которая в стационарных условиях в конечном счете приводит к образованию геля) не сказывается существенным образом на морфологии

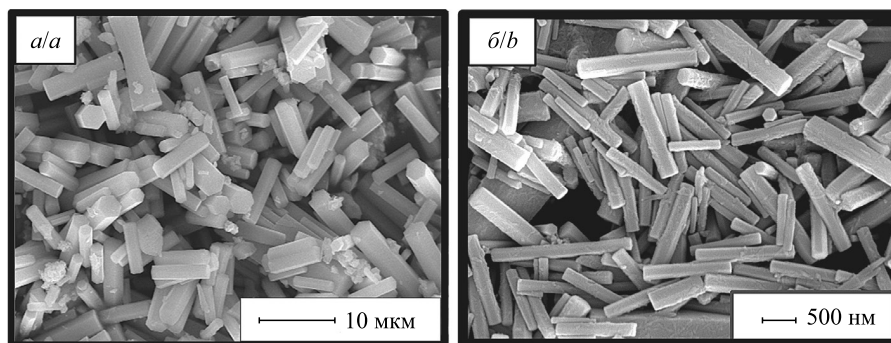


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения микрокристаллов $h\text{-MoO}_3$, полученных поликонденсацией молибденовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С (а) и двухстадийным сольвотермическим синтезом (продолжительность первой стадии 10 мин, затем разбавление 1 : 5, общая продолжительность синтеза 240 мин) (б)

Fig. 3. SEM images of $h\text{-MoO}_3$ microcrystals grown *via* polycondensation of molybdic acid (0.5 mol/L) at 100 °С (a) and *via* two-step polycondensation synthesis (duration of the first step is 10 min whereupon the reaction solution was diluted 1 : 5, the overall duration of synthesis was 240 min) (b)

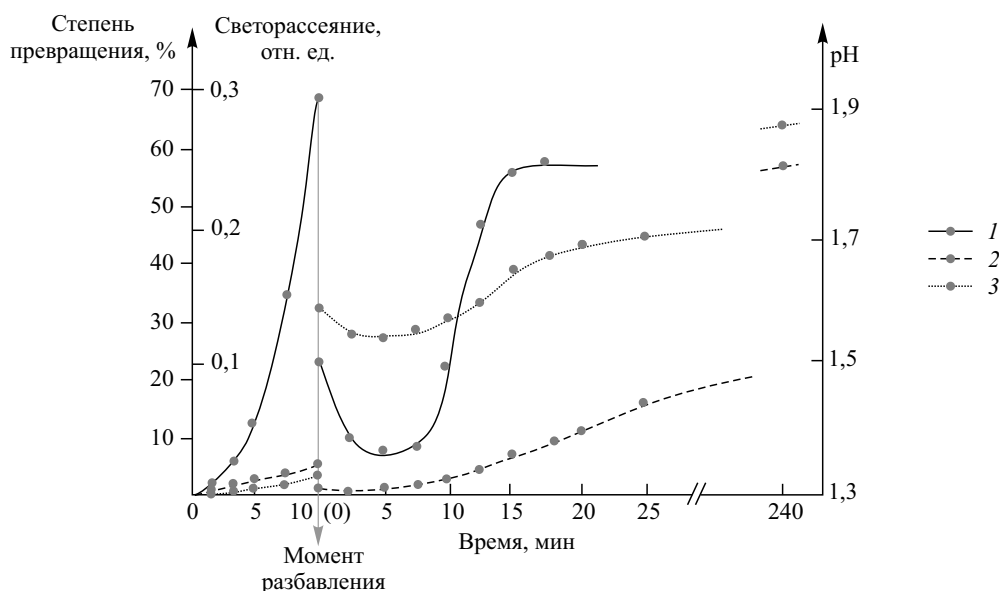


Рис. 4. Изменение во времени светорассеяния (1), степени превращения (2) и pH реакционной среды (3) в ходе двухстадийного сольвотермического синтеза MoO_3 за счет поликонденсации молибденовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С

Fig. 4. Time dependence of (1) light scattering, (2) degree of conversion, (3) pH of reaction medium during the two-step solvothermal synthesis of MoO_3 *via* polycondensation of molybdic acid (0.5 mol/L) at 100 °С

образующейся оксидной фазы. Сольвотермический синтез триоксида вольфрама, как и в случае триоксида молибдена, обуславливает образование хорошо закристаллизованной оксидной фазы, представляющей собой, по данным рентгеновской дифракции, смесь гексагонального триоксида вольфрама [26] и орторомбического гидрата $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ [27]. Постепенная конверсия $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ в результате рекристаллизации образовавшихся частиц в процессе дальнейшего сольвотермического синтеза приводит к их обогащению $h\text{-WO}_3$, концентрация которого в продуктах синтеза после инкубирования в течение 240 мин превышает 80 % (оценка сделана по данным термического анализа в предположении, что вся связанная вода входит в состав кристаллогидрата). Полученные в этих условиях оксидные частицы имеют вид пластинчатых кристаллов со средним размером 1 мкм (рис. 5, а).

Разбавление рабочего раствора после прохождения начальных стадий синтеза триоксида вольфрама, как и в случае MoO_3 , подавляет зародышеобразование и обеспечивает эффективное диспергирование оксидной фазы, что проявляется в снижении светорассеяния (рис. 6). Можно предположить, что наличие примеси гидрата $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ создает условия для расщепления оксидных частиц по ламелям,

способствующего их диспергированию [28; 29]. В результате дальнейшего роста оксидной фазы могут быть получены пластинчатые частицы, состоящие преимущественно из $h\text{-WO}_3$ и имеющие средний размер 120 нм (рис. 5, б).

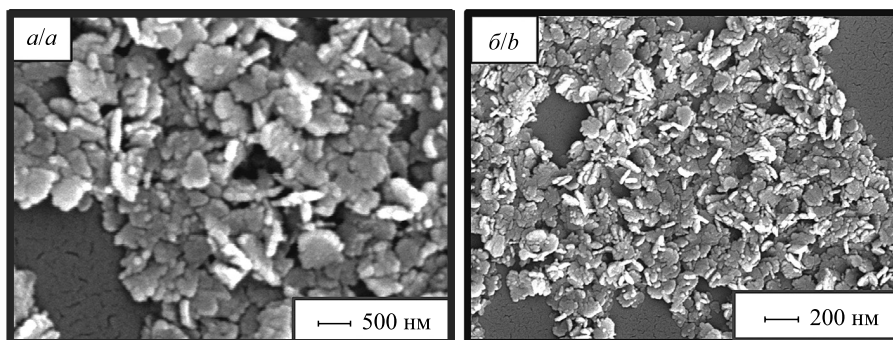


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микрокристаллов $h\text{-WO}_3$, полученных поликонденсацией вольфрамовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С (а) и двухстадийным сольвотермическим синтезом (продолжительность первой стадии 5 мин, затем разбавление 1 : 5, общая продолжительность синтеза 240 мин) (б)

Fig. 5. SEM images of $h\text{-WO}_3$ microcrystals grown via polycondensation of vanadic acid (0.5 mol/L) at 100 °C (a) and via two-step polycondensation synthesis (duration of the first step is 5 min whereupon the reaction solution was diluted 1 : 5, the overall duration of synthesis was 240 min) (b)

Сольвотермический синтез с использованием раствора ванадиевой кислоты обеспечивает формирование протяженных чешуйчатоподобных частиц со средним размером 10 мкм (рис. 7, а), образованных, по данным рентгенофазового анализа, слоистым $xerogel\text{-V}_2\text{O}_5$ [30; 31]. Особенностью получаемого оксида ванадия является низкая агрегативная устойчивость субчастиц, формирующихся на ранних стадиях синтеза, вследствие чего разбавление приводит к практически полной деградации зародышевой оксидной фазы (рис. 8) и дальнейшее доращивание присутствующих в растворе частиц обеспечивает образование ультрадисперсной фазы $xerogel\text{-V}_2\text{O}_5$ со средним размером частиц 200 нм (рис. 7, б).

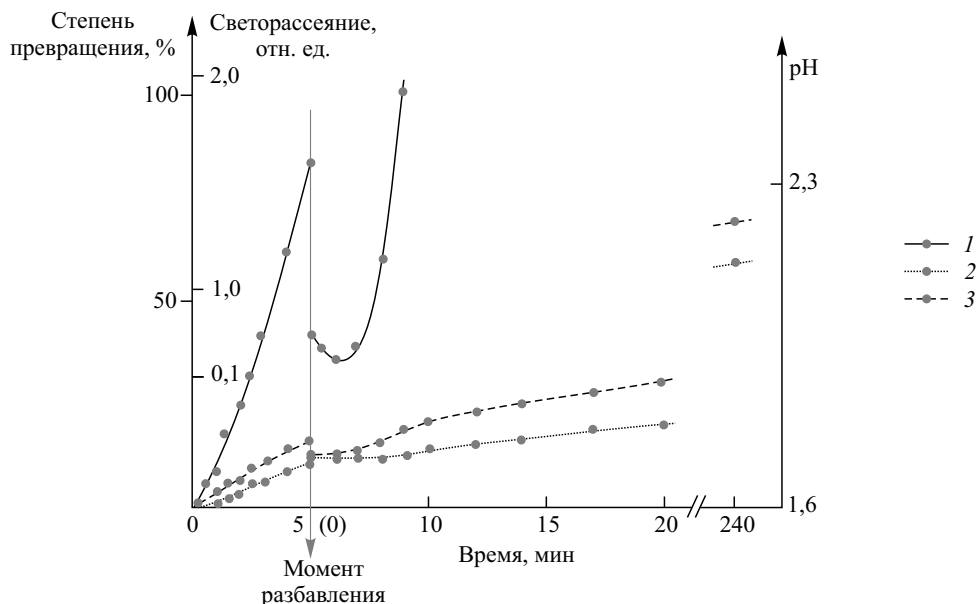


Рис. 6. Изменение во времени светорассеяния (1), степени превращения (2) и pH реакционной среды (3) в ходе двухстадийного сольвотермического синтеза WO_3 за счет поликонденсации вольфрамовой кислоты (0,5 моль/л) при 100 °С

Fig. 6. Time dependence of light scattering (1), degree of conversion (2), and pH (3) of reaction medium during the two-step solvothermal synthesis of WO_3 via polycondensation of tungstic acid (0.5 mol/L) at 100 °C

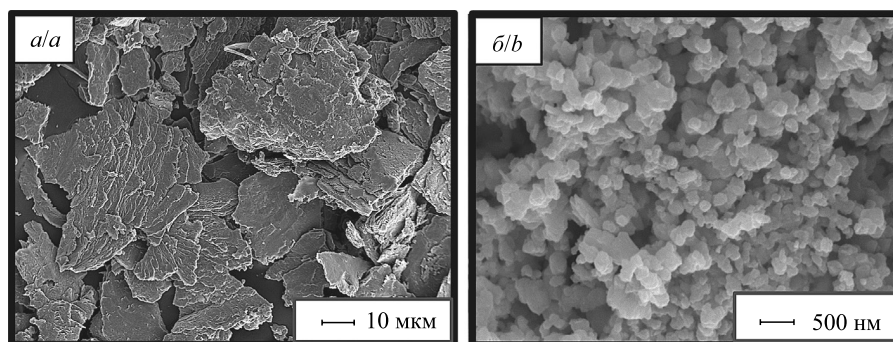


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения ламеллярного $\text{xerogel-V}_2\text{O}_5$, полученного поликонденсацией ванадиевой кислоты (0,2 моль/л) при 100 °С (а) и двухстадийным сольвотермическим синтезом (продолжительность первой стадии 10 мин, затем разбавление 1 : 5, общая продолжительность синтеза 240 мин) (б)

Fig. 7. SEM images of lamellar V_2O_5 xerogel particles grown *via* polycondensation of vanadic acid (0.2 mol/L) at 100 °С (a) and *via* two-step polycondensation synthesis (duration of the first step is 10 min whereupon the reaction solution was diluted 1 : 5, the overall duration of synthesis was 240 min) (b)

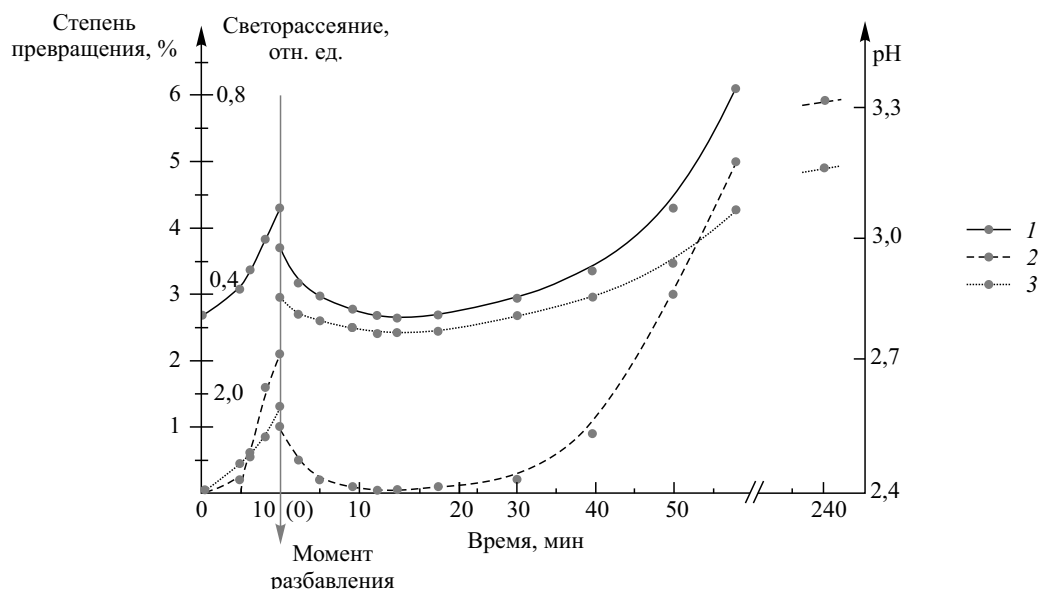


Рис. 8. Изменение во времени светорассеяния (1), степени превращения (2) и pH реакционной среды (3) в ходе двухстадийного сольвотермического синтеза V_2O_5 за счет поликонденсации ванадиевой кислоты (0,2 моль/л) при 100 °С

Fig. 8. Time dependence of light scattering (1), degree of conversion (2), and pH of reaction medium (3) during the two-step solvothermal synthesis of V_2O_5 *via* polycondensation of vanadic acid (0.2 mol/L) at 100 °С

Заключение

Результаты выполненного исследования свидетельствуют о том, что сольвотермический метод синтеза дисперсных оксидов с использованием в качестве прекурсора активных полиоксосоединений позволяет получать с высоким выходом (80 % и выше) кристаллические метастабильные фазы $h\text{-MoO}_3$, $h\text{-WO}_3$ и ламеллярного $\text{xerogel-V}_2\text{O}_5$ в виде частиц мультимикронных размеров. При этом в итоге протекающей в ходе инкубирования рекристаллизации наблюдается количественная конверсия гидратированных оксидных фаз, которые могут образоваться на начальных стадиях синтеза. За счет изменения концентрации рабочего раствора можно обеспечить раздельное управление зародышеобразованием и ростом имеющихся в растворе частиц, что позволяет эффективно влиять на размеры кристаллитов при общем сохранении их габитуса и высокого уровня структурного совершенства.

Библиографические ссылки

1. Gerand B, Seguin L. The Soft Chemistry of Molybdenum and Tungsten Oxides: a Review. *Solid State Ionics*. 1996;84:199–204. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00029-X.
2. Atuchin VV, Gavrilova TA, Kostrovsky VG, Pokrovsky LD, Troitskaia IB. Morphology and Structure of Hexagonal MoO₃ Nanorods. *Inorganic Materials*. 2008;44(6):622–627. DOI: 10.1134/S0020168508060149.
3. de Castro IA, Datta RS, Ou JZ, Castellanos-Gomez A, Sriram S, Daeneke T, Kalantar-Zadeh K. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Advanced Materials*. 2017;29:1–31. DOI: 10.1002/adma.201701619.
4. Comini E, Yubao L, Brando Y, Sberveglieri G. Gas sensing properties of MoO₃ nanorods to CO and CH₃OH. *Chemical Physics Letters*. 2005;407(4–6):368–371. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.03.116.
5. Baker B, Feist TP, McCarron III EM. Soft Chemical Synthesis of a High-Pressure Phase of Molybdenum Trioxide: MoO₃-II. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995;119:199–202. DOI: 10.1016/0022-4596(95)80030-S.
6. Chemseddine A, Babonneau F, Livage J. Anisotropic WO₃ · nH₂O layers deposited from gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1987;91(2):271–278. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80311-3.
7. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1988;18:259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.
8. Seguin L, Figlarz M. A Novel Supermetastable WO₃ Phase. *Solid State Ionics*. 1993;63/65:437–441. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90141-O.
9. Томский ИС, Вишнецкая МВ, Кокорин АИ. Парциальное каталитическое окисление толуола на оксидах ванадия и молибдена. *Химическая физика*. 2008;27(7):66–71.
10. Нейман АЯ, Трафиева МФ, Костиков ЮП. Химизм и маршруты массопереноса при формировании фаз системы V₂O₅/MoO₃. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(10):1582–1595.
11. Chemseddine A, Henry M, Livage J. Sol-gel derived electrochromic layers. *Revue de Chimie Minerale*. 1984;21(4):487–495.
12. Giebler L, Wirth A, Martens JA, Vogel H, Fuess H. Phase transitions of V–Mo–W mixed oxides during reduction/reoxidation cycles. *Applied Catalysis A: General*. 2010;379(1–2):155–165. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.03.022.
13. Braithwaite ER, Iábe J, editors. *Molybdenum: an outline of its chemistry and uses*. Amsterdam: Elsevier; 1994. 564 p.
14. Wu C-G, DeGroot DC, Marcy HO, Schindler JL, Kannewurf CR, Liu Y-J, et al. Redox Intercalative Polymerization of Aniline in V₂O₅ Xerogel. The Postintercalative Intralamellar Polymer Growth in Polyaniline/Metal Oxide Nanocomposites is Facilitated by Molecular Oxygen. *Chemistry of Materials*. 1996;8:1992–2004. DOI: 10.1021/cm9600236.
15. Quites FJ, Bisio C, Vinhas R de Cássia G, Landers R, Marchese L, Pastore HO. Vanadium oxide intercalated with polyelectrolytes: novel layered hybrids with anion exchange properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;368:462–469. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.11.013.
16. Захаров ГС, Волков ИЛ. Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия(V). *Успехи химии*. 2003;72(4):346–362.
17. Hu H, Deng Ch, Xu J, Zhang K, Sun M. Metastable *h*-MoO₃ and stable *α*-MoO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2015;10(17):1336–1346. DOI: 10.1080/17458080.2015.1012654.
18. Salje E. The Orthorhombic Phase of WO₃. *Acta Crystallographica Section B*. 1977;33:574–577. DOI: 10.1107/S0567740877004130.
19. Jolivet JP. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.
20. Jiang A, Pang Z, Jiang T. A study on the mechanism of producing tungstic acid by using complex-homogeneous precipitation method. In: *W-Ti-Re-Sb '88: Proceedings of the First International Conference on the Metallurgy and Materials Science of Tungsten, Titanium, Rare Earths and Antimony; 1988 November; Changsha, Hunan Sheng, China*. Beijing: International Academic Publishers; 1989. p. 217–222.
21. Саидрахмедов УА, Ареланов ШС. Ионнообменное получение вольфрамовой, молибденовой и ванадиевой кислот. *Журнал прикладной химии*. 1996;69(1):35–42.
22. Spangenberg H. Westinghouse Electric Corp. Horseheads, NY. In: *ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA*; card 21-569.
23. Freedman ML, Leber S. General Electric Corp. Lamp Metals and Components Department, NY. In: *ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA*; card 16-0497.
24. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera TH, editors. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. 266 p.
25. Пицюга ВГ, Пожарская ЛА. О природе воды в гидратах окислов молибдена и вольфрама. *Доклады АН СССР*. 1978;13(3):249–252.
26. Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 1979;29:429–434. DOI: 10.1016/0022-4596(79)90199-3.
27. Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M. A New Tungsten Trioxide Hydrate, WO₃ · 13H₂O: Preparation, Characterization, and Crystallographic Study. *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;38:312–318.
28. Salje E. Lattice Dynamics of WO₃. *Acta Crystallographica Section A*. 1975;A31:360–363. DOI: 10.1107/S0567739475000757.
29. Султанова АБ, Шоинбаев АТ, Гусейнова ГД. Исследование физико-химических свойств осадков, полученных из растворов вольфрамата натрия с помощью гидротермального осаждения триоксида вольфрама. *Вестник Казанского национального исследовательского технического университета им. К. И. Саввава*. 2011;3:182–187.
30. Petkov V, Trikalitis PN, Bozin ES, Billinge SJL, Vogt T, Kanatzidis MG. Structure of V₂O₅ · nH₂O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique. *Journal of the American Chemical Society*. 2002;124:10157–10162. DOI: 10.1021/ja026143y.
31. Giorgetti M, Passerini S, Berrettoni WHS. Evidence of Bilayer Structure in V₂O₅ Xerogel. *Inorganic Chemistry*. 2000;39(7):1514–1517. DOI: 10.1021/ic9913233.

References

1. Gerand B, Seguin L. The Soft Chemistry of Molybdenum and Tungsten Oxides: a Review. *Solid State Ionics*. 1996;84:199–204. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00029-X.
2. Atuchin VV, Gavrilova TA, Kostrovsky VG, Pokrovsky LD, Troitskaia IB. Morphology and Structure of Hexagonal MoO₃ Nanorods. *Inorganic Materials*. 2008;44(6):622–627. DOI: 10.1134/S0020168508060149.
3. de Castro IA, Datta RS, Ou JZ, Castellanos-Gomez A, Sriram S, Daeneke T, Kalantar-Zadeh K. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Advanced Materials*. 2017;29:1–31. DOI: 10.1002/adma.201701619.
4. Comini E, Yubao L, Brando Y, Sberveglieri G. Gas sensing properties of MoO₃ nanorods to CO and CH₃OH. *Chemical Physics Letters*. 2005;407(4–6):368–371. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.03.116.
5. Baker B, Feist TP, McCarron III EM. Soft Chemical Synthesis of a High-Pressure Phase of Molybdenum Trioxide: MoO₃-II. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995;119:199–202. DOI: 10.1016/0022-4596(95)80030-S.
6. Chemseddine A, Babonneau F, Livage J. Anisotropic WO₃ · nH₂O layers deposited from gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1987;91(2):271–278. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80311-3.
7. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1988;18:259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.
8. Seguin L, Figlarz M. A Novel Supermetastable WO₃ Phase. *Solid State Ionics*. 1993;63/65:437–441. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90141-O.
9. Tomsikii IS, Vishnetskaya MV, Kokorin AI. The partial catalytic oxidation of toluene on vanadium and molybdenum oxides. *Khimicheskaya fizika*. 2008;27(7):66–71. Russian.
10. Neiman AY, Trafieva MF, Kostikov YuP. Chemism and mass-transfer routes during phase formation in the V₂O₅/MoO₃ system. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2005;50(10):1582–1595. Russian.
11. Chemseddine A, Henry M, Livage J. Sol-gel derived electrochromic layers. *Revue de Chimie Minerale*. 1984;21(4):487–495.
12. Giebler L, Wirth A, Martens JA, Vogel H, Fuess H. Phase transitions of V–Mo–W mixed oxides during reduction/reoxidation cycles. *Applied Catalysis A: General*. 2010;379(1–2):155–165. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.03.022.
13. Braithwaite ER, Iábe J, editors. *Molybdenum: an outline of its chemistry and uses*. Amsterdam: Elsevier; 1994. 564 p.
14. Wu C-G, DeGroot DC, Marcy HO, Schindler JL, Kannewurf CR, Liu Y-J, et al. Redox Intercalative Polymerization of Aniline in V₂O₅ Xerogel. The Postintercalative Intralamellar Polymer Growth in Polyaniline/Metal Oxide Nanocomposites is Facilitated by Molecular Oxygen. *Chemistry of Materials*. 1996;8:1992–2004. DOI: 10.1021/cm9600236.
15. Qutes FJ, Bisio C, Vinhas R de Cássia G, Landers R, Marchese L, Pastore HO. Vanadium oxide intercalated with polyelectrolytes: novel layered hybrids with anion exchange properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;368:462–469. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.11.013.
16. Zakharov GS, Volkov IL. Intercalation compounds based on vanadium(V) oxide xerogel(V). *Uspekhi khimii*. 2003;72(4):346–362. Russian.
17. Hu H, Deng Ch, Xu J, Zhang K, Sun M. Metastable *h*-MoO₃ and stable *α*-MoO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2015;10(17):1336–1346. DOI: 10.1080/17458080.2015.1012654.
18. Salje E. The Orthorhombic Phase of WO₃. *Acta Crystallographica Section B*. 1977;33:574–577. DOI: 10.1107/S0567740877004130.
19. Jolivet JP. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.
20. Jiang A, Pang Z, Jiang T. A study on the mechanism of producing tungstic acid by using complex-homogeneous precipitation method. In: *W-Ti-Re-Sb'88: Proceedings of the First International Conference on the Metallurgy and Materials Science of Tungsten, Titanium, Rare Earths and Antimony; 1988 November; Changsha, Hunan Sheng, China*. Beijing: International Academic Publishers; 1989. p. 217–222.
21. Saidakhmedov UA, Arslanov SS. Ion-exchange synthesis of tungstic, molybdic, and vanadic acids. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1996;69(1):35–42. Russian.
22. Spangenberg H. Westinghouse Electric Corp. Horseheads, NY. In: *ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA*; card 21-569.
23. Freedman ML, Leber S. General Electric Corp. Lamp Metals and Components Department, NY. In: *ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA*; card 16-0497.
24. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera TH, editors. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. 266 p.
25. Pitsuga VG, Pozharskaya LA. On the nature of water in hydrates of molybdenum and tungsten oxides. *Proceedings of the Academy of Sciences*. 1978;13(3):249–252. Russian.
26. Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 1979;29:429–434. DOI: 10.1016/0022-4596(79)90199-3.
27. Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M. A New Tungsten Trioxide Hydrate, WO₃ · 13H₂O: Preparation, Characterization, and Crystallographic Study. *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;38:312–318.
28. Salje E. Lattice Dynamics of WO₃. *Acta Crystallographica Section A*. 1975;A31:360–363. DOI: 10.1107/S0567739475000757.
29. Sultanova AB, Shoinbaev AT, Guseinova GD. Study of the physico-chemical properties of precipitates obtained from sodium tungstate solutions using hydrothermal precipitation of tungsten trioxide. *Vestnik Kazanskogo natsional'nogo issledovatel'skogo tekhnicheskogo universiteta im. K. I. Satpaeva*. 2011;3:182–187. Russian.
30. Petkov V, Trikalitis PN, Bozin ES, Billinge SJL, Vogt T, Kanatzidis MG. Structure of V₂O₅ · nH₂O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique. *Journal of the American Chemical Society*. 2002;124:10157–10162. DOI: 10.1021/ja026143y.
31. Giorgetti M, Passerini S, Berrettoni WHS. Evidence of Bilayer Structure in V₂O₅ Xerogel. *Inorganic Chemistry*. 2000;39(7):1514–1517. DOI: 10.1021/ic9913233.