

УДК 544.653.1

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.162572

Оптимизация условий получения пленок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ для электрохромных элементов «умных» окон

В. А. Коток, В. Л. Коваленко

Дослідження було проведено для визначення впливу двох факторів на електроосадження плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$: концентрації нітрату нікелю в електроліті і наявністю операції сушіння між отриманням плівки і її електрохімічними і оптичними випробуваннями. Для осадження використовували чисті розчини нітрату нікелю без добавок, щоб наявність останніх не ускладнювала аналіз одержуваних даних.

В результаті були отримані дві серії плівок з електролітів, які містять різні концентрації нітрату нікелю 0,01, 0,1 та 1 М. Відмінністю двох серій була відсутність або наявність операції сушіння після отримання. Сушіння плівок проводили в м'яких умовах при кімнатній температурі.

Електрохімічні та оптичні властивості визначали методом циклічної вольтамперометрії з паралельним записом зміни прозорості плівок.

В результаті аналізу отриманих даних було з'ясовано, що рівномірні плівки з приблизно однаковою товщиною можуть бути одержані в інтервалі концентрацій нітрату нікелю від 0,01 до 0,1 М. У розчинах, які містять 1 М нітрат нікелю, осадження відбувалося вкрай нерівномірно. Автори запропонували гіпотезу, згідно з якої така поведінка системи пояснюється перерозподілом густини струму по площі електрода через високу електропровідності концентрованого розчину нітрату нікелю. У свою чергу перерозподіл густини струму призводило до багаторазового підвищення густини струму у поверхні електроліт – повітря. Таке підвищення могло впливати на фронт реакції, який віддалявся від електрода або осадженням $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з високою товщиною. Останній втрачав контакт з поверхнею електрода і осипався.

У свою чергу було встановлено, що процес сушіння значно впливає на структуру і властивості плівок. Також було показано, що процес сушіння негативно впливає на візуальний вигляд плівок гідроксиду нікелю через утворення сітки тріщин на електроді. На додачу до цього, було припущено, що гідроксид нікелю отриманий електрохімічним шляхом містить велику кількість кристалізаційної води

Ключові слова: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, гідроксид нікелю, електрохромізм, NiOOH , плівка, електроосадження, циклічна вольтамперометрія, концентрація, нітрат нікелю

1. Введение

Электрохромизм – явление, характеризующееся обратимым изменением спектра поглощения (пропускания) света веществом при пропускании

электрического тока, было открыто более 50 лет назад [1, 2]. Тем не менее, только сейчас начинают появляться готовые прототипы реально работающих устройств, которые используют принципы электрохромизма [3, 4]. Это связано с высокой сложностью реализации подобных систем, которая в свою очередь определяется обязательными требованиями, предъявляемыми к ним. Эти требования зачастую гораздо более высокие, чем для других систем. Электрохромные материалы, основанные на электрохимических реакциях, должны иметь большой ресурс работы, стабильность параметров во времени и при разных температурах и одновременно обладать отличными оптическими характеристиками. К последним можно отнести высокую прозрачность и однородность в неокрашенном состоянии и равномерностью цвета в окрашенном состоянии. Именно поэтому разработка новых электрохромных материалов приемлемых для использования столь сложна и требует больших усилий.

Одними из устройств, в которых используются электрохромные элементы, являются «умные» зеркала и окна. В свою очередь, на рынке уже есть высокий спрос на технологии производства «умных» окон. Спектр применения «умных» окон с изменяемыми оптическими параметрами необычайно широк: остекление зданий, отдельных зон, автомобилей, авиации, создание динамического дизайна и т. д. При этом использование «умных» окон с динамической прозрачностью позволяет экономить значительное количество электроэнергии необходимой для охлаждения помещений [5].

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Гидроксид никеля (II) анодный электрохромный материал, который при окислении меняет свой цвет в пределах от бесцветного до темно-коричневого [6, 7]. Анодное окисление гидроксида никеля идет в соответствии с твердофазной реакцией (1) при этом в $\text{Ni}(\text{OH})_2$ переходит в оксигидроксид никеля – NiOOH [7]:



Высокая обратимость электрохимической реакции (1) этого материала обусловила его широкое применение в электрохимических аккумуляторах [8, 9] и суперконденсаторах [10, 11]. По этой же причине пленки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ рассматриваются как перспективный электрохромный материал [12, 13].

Пленки гидроксида никеля имеют высокие удельные характеристики, в том числе и эффективность окрашивания, которая достигает $70 \text{ см}^2/\text{Кл}$ и количество циклов затемнения-осветления до 10^7 и более. При этом окрашивание этого материала происходит до темно-коричневого цвета. В то же время большинство других электрохромных материалов имеют в окрашенном состоянии цвет в диапазоне от голубого до синего цвета. Таким образом, при условии использования прозрачного противоэлектрода, возможно добиться коричневого оттенка устройства в затемненном состоянии. Тем не менее, пленки гидроксида никеля имеют малую адгезию к прозрачным

электропроводным подложкам (FTO, ITO), используемым в «умных» окнах [12, 16].

Среди используемых методов нанесения электрохромных пленок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ выгодно выделяются электрохимические методы [14, 15]. Это связано с их относительной простотой, хорошей управляемостью свойствами получаемых электрохромных материалов, отсутствием необходимости в высокотехнологичном оборудовании, легкости автоматизации и относительно малом потреблении электроэнергии [16]. Однако, несмотря на существующие работы, связанные с электрохимическим нанесением из растворов [17, 18], не все аспекты нанесения пленок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ были достаточно исследованы до сих пор. Так, получение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из разных по концентрации растворов нитрата никеля на малопроводящие подложки, которыми являются пленки оксидов используемых как токоподводы, не были исследованы в полной мере. Также не изучено и влияние наличия межоперационного процесса сушки между получением и осуществлением испытаний по затемнению-осветлению. Стоит заметить, что получение и испытания осуществляются в разных растворах и наличие стадии сушки может значительно влиять на свойства получаемых электрохромных пленок [19, 20]. Необходимо также обратить внимание, что цена нанесения определяется в большей мере методом нанесения. Это связано с тем, что толщины разных электрохромных материалов редко превышают 500–600 нм [21, 22], а зачастую их толщина составляет несколько до 100 нм [6]. Соответственно удельный расход даже достаточно дорогих реагентов очень маленький.

Тем не менее, чрезвычайно высокая цена «умных» окон (более 200 USD/м²) не позволяет этим устройствам найти широкое применение. При этом цена этих устройств в основном определяется стоимостью нанесения пленок электрохромных материалов. Поэтому разработка новых более дешевых способов нанесения и оптимизация их условий является ключевой проблемой в технологии «умных» окон и зеркал.

Исходя из вышесказанного и того, что нанесение электрохромного покрытия электрохимическим методом не требует высокотехнологичного оборудования и специальных условий, этот метод является одним из наиболее дешевых методов. Оптимизации и выяснению оптимальных условий нанесения электрохромных пленок гидроксида никеля (II) посвящена данная работа.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является изучение влияния некоторых факторов на осаждение электрохромных пленок на стеклянные подложки, покрытые оксидом олова допированного фтором (далее FTO стекло). Эти факторы – концентрация нитрата никеля, из которого производится нанесение $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а также наличие/отсутствие межоперационной сушки между получением и испытанием электрохромной пленки.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

– получить 6 пленок (по 2 пленки в каждом из растворов) из растворов разной концентрации 1, 0,1 и 0,01 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, причем три из полученных

пленок не подвергать операции сушки между получением и оптическими испытаниями;

– определить электрохимические и оптические характеристики пленок, а также визуально сравнить и оценить качество полученных электрохромных покрытий.

4. Материалы и методы, используемые в исследовании влияния условий получения электрохромных пленок

Все реактивы были аналитической чистоты. Приготовление растворов велось на дистиллированной воде. В качестве подложек использовалось FTO стекло 7,5 Ом/□ (Китай, Zhuhai Kaivo Optoelectronic Technology Co.). Предобработка FTO стекло для удаления возможных загрязнений включала в себя: промывку порошком соды, промывку в дистиллированной воде и обработку основы в этиловом спирте под действием ультразвука (50 Вт, 41,5 кГц), 400 с.

Для процесса электроосаждения использовали электролизер без разделения электродных пространств, который был изготовлен из оргстекла – рис. 1. Рабочая поверхность FTO стекла составляла $S=4\text{ см}^2$ ($2\times 2\text{ см}$). Все пленки наносили на катоде следующем режиме: $i=0,1\text{ мА/см}^2$, длительность нанесения 10 мин. Растворы для нанесения использовались следующие: 1, 0,1 и 0,01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Следует отметить, что в отличие от предыдущих работ, в электролите отсутствовали какие-либо дополнительные добавки кроме основного компонента – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [6, 7, 11–13, 16]. Последнее было решено сделать для отделения влияния добавок от основных процессов. Во всех экспериментах электрод с полученным электрохромным покрытием промывали с помощью выдержки электрода в химическом стакане с дистиллированной водой.

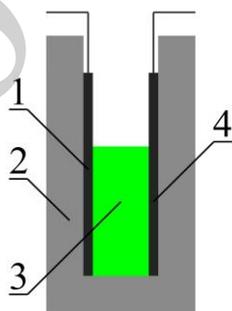


Рис. 1. Схема электролизера для получения пленок: 1 – катод (FTO стекло, закрепленное в держателе); 2 – корпус электролизера для электроосаждения; 3 – электролит; 4 – анод (никелевая пластина)

Сушку проводили на воздухе при комнатной температуре для экспериментов, где она была предусмотрена.

Для надежного контакта покрываемого электрода с источником питания, а также для удобства определения оптических характеристик использовался

держатель (рис. 2) FTO стекло помещали в щель двух цилиндрических держателей. При этом электропроводное покрытие находилось сверху. На электропроводное покрытие помещали прямоугольную пластинку из мягкой никелевой фольги. Металлическая пластинка была необходима для более равномерного распределения тока по электроду и для предотвращения повреждения тонкого электропроводного покрытия сверху стекла.

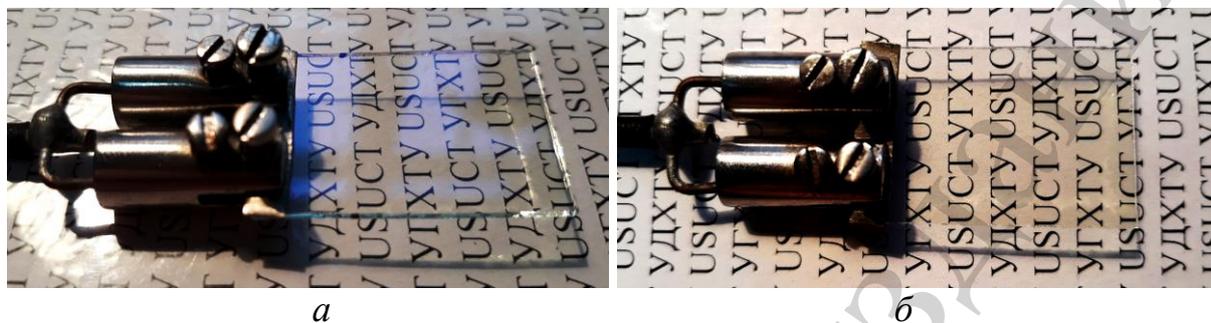


Рис. 2 Фотография держателя электрода с FTO стеклом для получения пленок:
a – вид сверху, *б* – вид сбоку

Для записи экспериментальных данных во всех опытах использовался потенциостат Elins P8. Ячейка для снятия циклических вольтамперограмм и одновременной записи кривых затемнения-осветления приведена на рис. 3.

В качестве рабочего электрода использовали стекло с покрытием FTO, на поверхности которого была электрохимическим путем осаждена пленка гидроксида никеля.

В качестве вспомогательного электрода выступала никелевая фольга. Хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида калия использовали в качестве электрода сравнения.

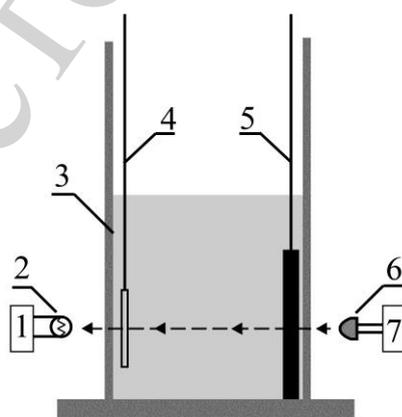


Рис. 3. Ячейка для снятия циклических вольтамперограмм:

- 1 – аналоговый-цифровой преобразователь; 2 – фотосопротивление;
- 3 – ячейка из прозрачного полимерного материала; 4 – рабочий электрод;
- 5 – вспомогательный электрод; 6 – источник белого света ($T_c=5500$ К);
- 7 – источник стабилизированного напряжения

Все циклические вольтамперограммы для пленок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ снимались в следующих условиях:

- интервал потенциалов $E_1=201$ мВ до $E_2=+751$ мВ;
- скорости развертки 1 мВ/с;
- количество циклов – пять.

Кроме того, после проведения циклической вольтамперометрии каждую пленку затемняли в потенциодинамическом режиме при развертке потенциала от 201 мВ и остановке при +751 мВ со скоростью 1 мВ/с.

5. Анализ и сравнение оптических и электрохимических свойств пленок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ полученных в разных условиях

В результате проведения экспериментов были получены 2 серии для трех электролитов разной концентрации: 0,01, 0,1 и 1 М. Серии отличались наличием межоперационной сушки между нанесением и электрохимическими испытаниями.

Результаты для трех пленок, которые были получены без межоперационной стадии сушки, показаны на рис. 4–6. Сразу можно отметить, что из разбавленных растворов 0,01 и 0,1 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ получались качественные равномерные пленки. В прозрачном состоянии они были практически незаметны. При этом циклическая вольтамперная кривая для пленки, полученной из 0,01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, имела четкие пики для процесса окисления около 700 мВ и 550 мВ для процесса восстановления – рис. 4, а. Следует отметить, что форма катодных пиков во время циклирования постоянно менялась. При этом процессы затемнения и осветления проходили достаточно стабильно рис. 4, б. При этом глубина затемнения для этой пленки была равна около 81%. Фотография электрода с затемненной электрохромной пленкой свидетельствует о хорошей равномерности покрытия и высоком его затемнении рис. 4, в.

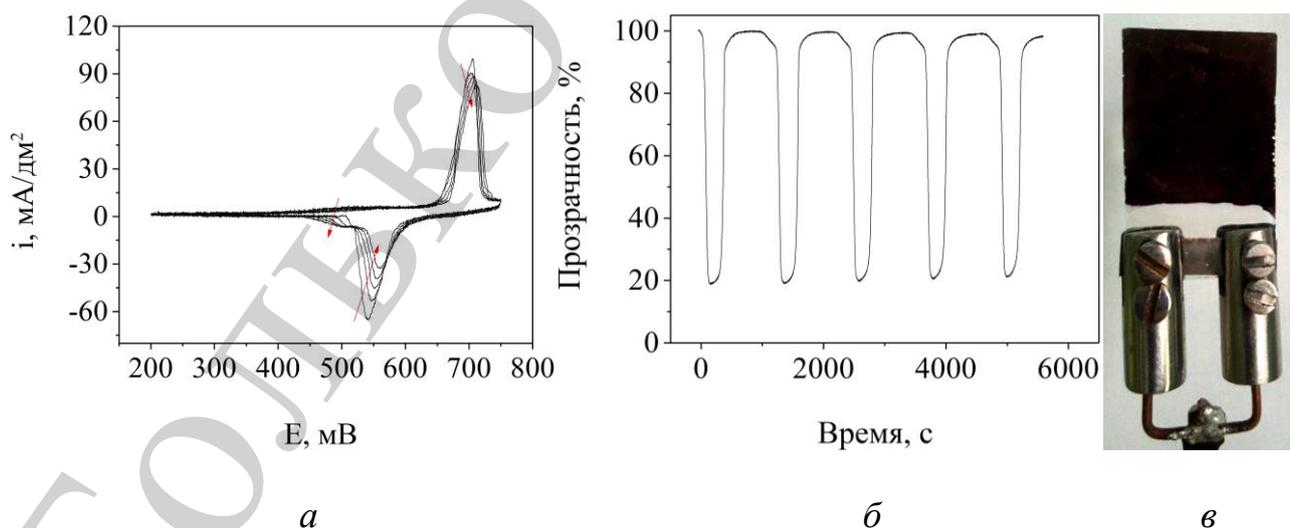


Рис. 4. Результаты для пленки, полученной из 0,01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ без сушки между получением и испытаниями: а – циклическая вольтамперная кривая (красными стрелками показаны изменения при циклировании); б – кривая затемнения-осветления пленки; в – электрод после циклирования в затемненном состоянии

Пленка гидроксида никеля, полученная из более концентрированного раствора, продемонстрировала несколько худшие характеристики – рис. 5. Так, плотности токов пиков на циклической были в среднем меньше, чем у пленки, полученной из 0,01 М Ni(NO₃)₂. Так, конечные плотности токов пиков окисления и восстановления были равны 60 и 12 мА/дм² для пленки осажденной из 0,1 М Ni(NO₃)₂. Тогда как для пленки полученной в 0,01 М Ni(NO₃)₂ эти же величины составляли около 80 и 32 мА/дм². Глубина затемнения пленки полученной из 0,1 М Ni(NO₃)₂ была также несколько меньше и составляла порядка 78 %. В остальном электрохимические и оптические характеристики были подобны у обеих пленок: изменение катодного пика и форма кривой затемнения-осветления.

В свою очередь пленка, полученная из самого концентрированного раствора, не показала электрохимической и оптической активности – рис. 6. При визуальном осмотре образцов было впечатление, что пленка вообще отсутствует. Тем не менее, малые токи на ЦВА и слабозаметное затемнение вблизи токоподвода говорили о наличии некоторого количества осажденного вещества рис. 6, а, в.

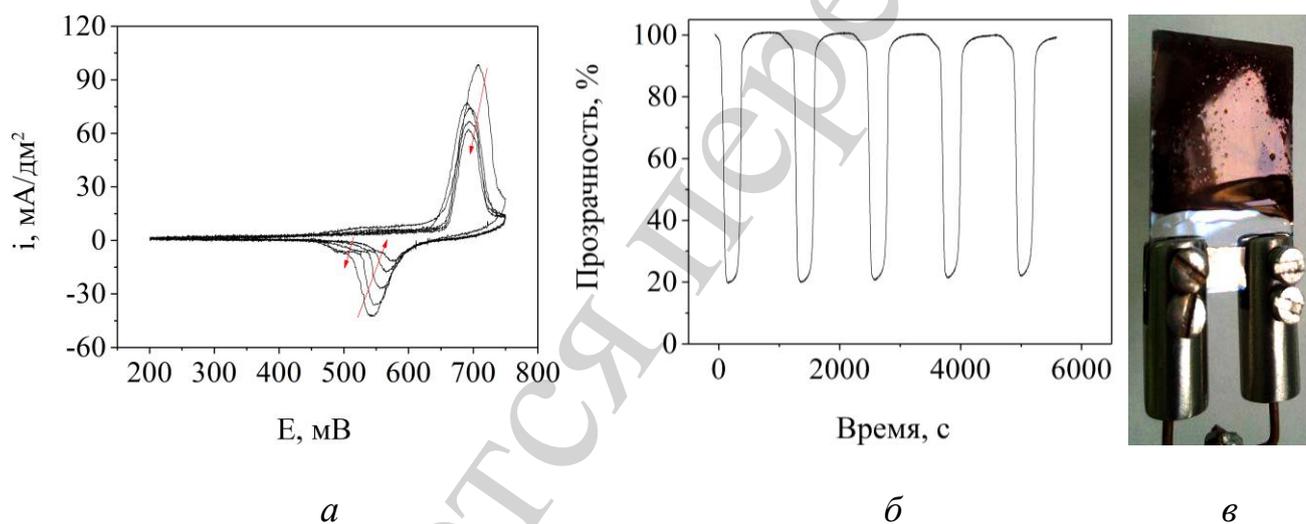


Рис. 5. Результаты для пленки, полученной из 0,1 М Ni(NO₃)₂ без сушки между получением и испытаниями: а – циклическая вольтамперная кривая (красными стрелками показаны изменения при циклировании); б – кривая затемнения-осветления пленки; в – электрод после циклирования в затемненном состоянии (розовое пятно – блик отражения)

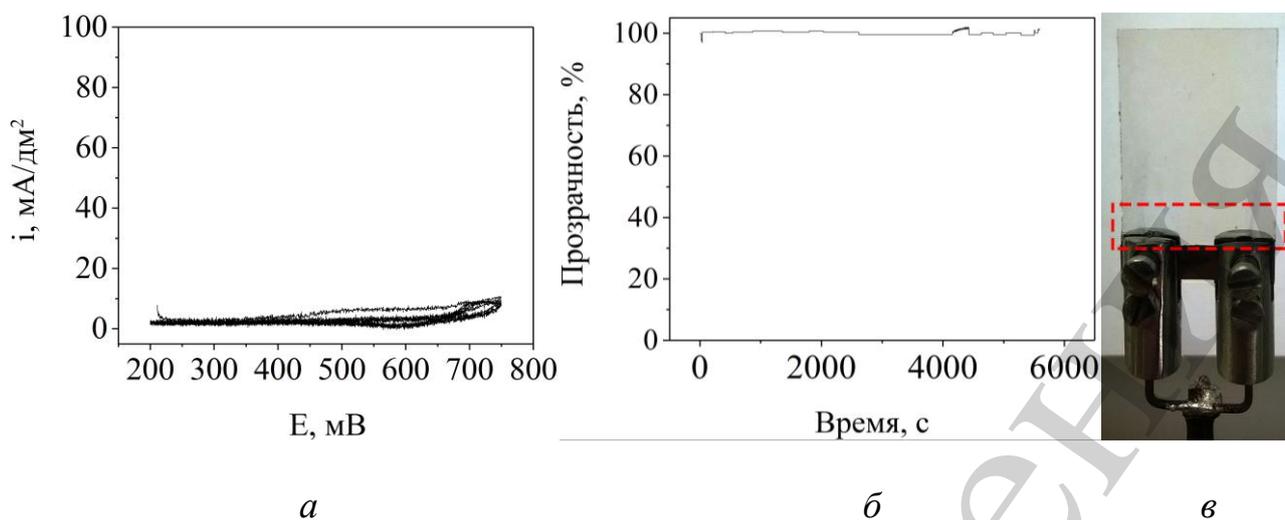


Рис. 6. Результаты для пленки, полученной из 1 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ без сушки между получением и испытаниями: *а* – циклическая вольтамперная кривая; *б* – кривая затемнения-осветления пленки; *в* – электрод после циклирования в затемненном состоянии (пунктиром часть электрода, где есть небольшое количество вещества (темные линии))

Вторая серия экспериментов, проведенная при осуществлении сушки между операциями получения и электрохимических испытаний, показала в общем, похожий характер зависимостей, однако имела и некоторые отличительные особенности.

Так, циклические вольтамперные кривые для пленок, полученных в 0,01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 0,1 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ без сушки значительно отличались по форме по сравнению с пленками, полученными без сушки рис. 4, 5, 7, 8. Токи пиков пленок были соответственно около 60 и 30, 80 и 40 mA/dm^2 . Глубина затемнения пленок была примерно 84 % для обеих пленок. Пленки, полученные с прожечной сушкой, в затемненном состоянии имели сетку трещин рис. 7, *в* и рис. 8, *в*.

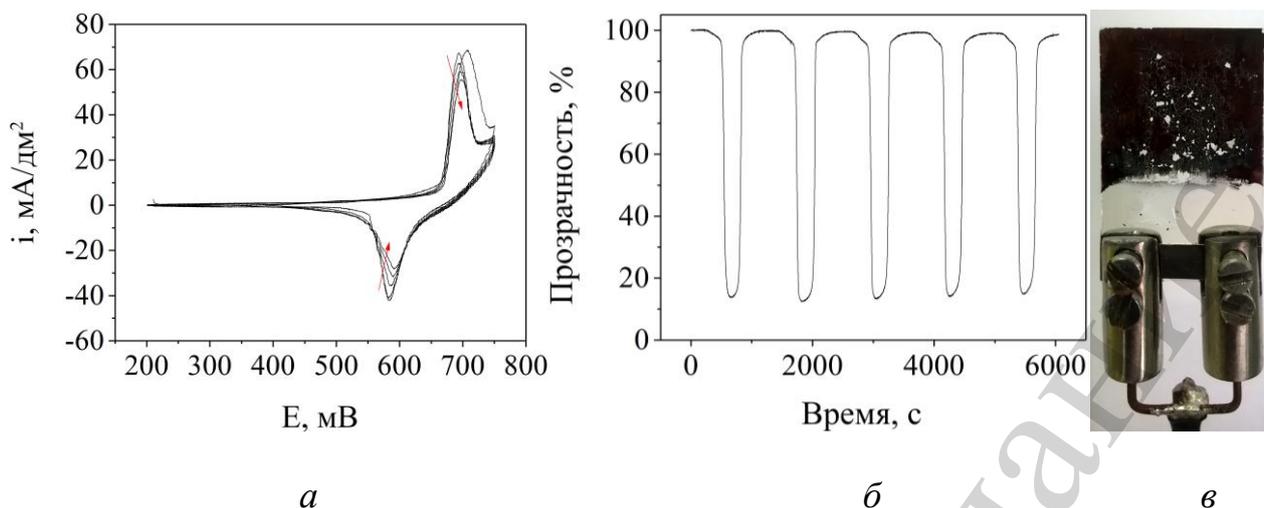


Рис. 7. Результаты для пленки, полученной из 0,01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с сушкой между получением и испытаниями: *а* – циклическая вольтамперная кривая (красными стрелками показаны изменения при циклировании); *б* – кривая затемнения-осветления пленки; *в* – электрод после циклирования в затемненном состоянии

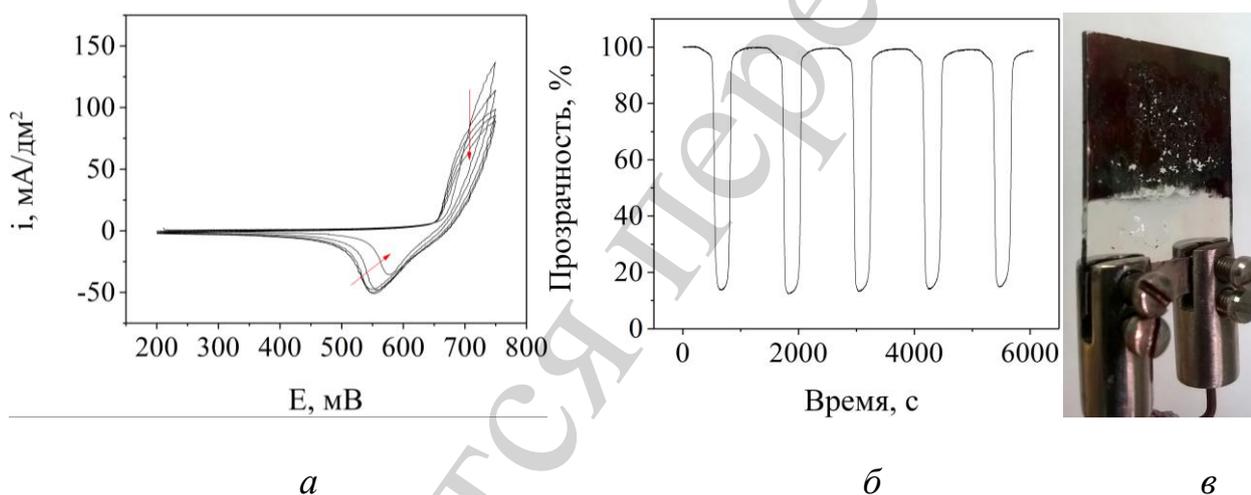


Рис. 8. Результаты для пленки, полученной из 0,1 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с сушкой между получением и испытаниями: *а* – циклическая вольтамперная кривая (красными стрелками показаны изменения при циклировании); *б* – кривая затемнения-осветления пленки; *в* – электрод после циклирования в затемненном состоянии

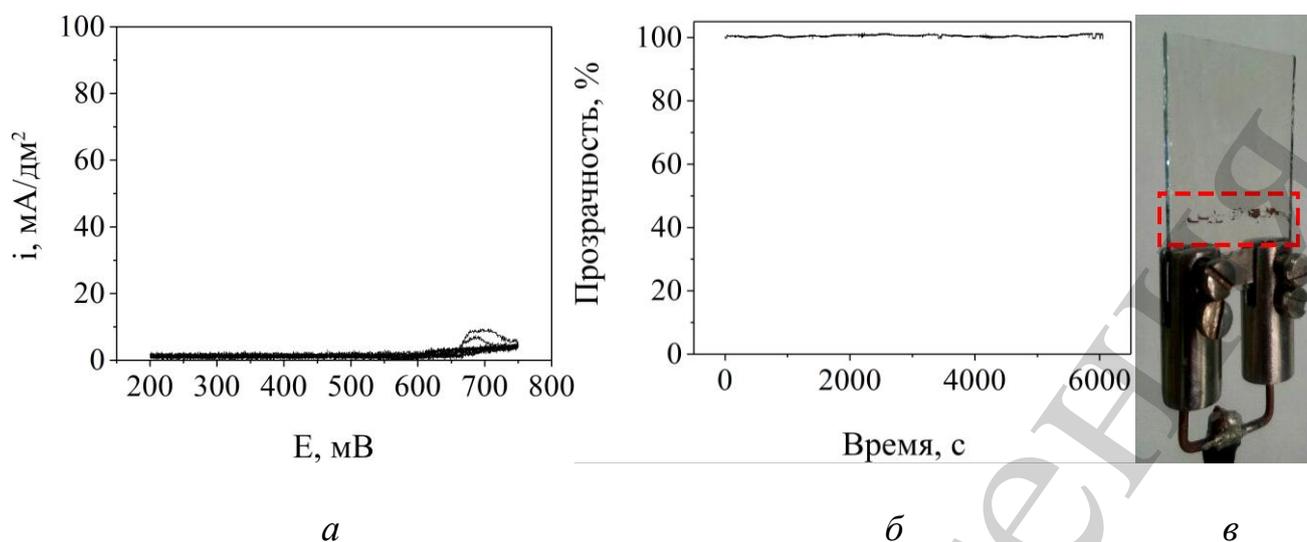


Рис. 9. Результаты для пленки, полученной из 1 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с сушкой между получением и испытаниями: *а* – циклическая вольтамперная кривая (красными стрелками показаны изменения при циклировании); *б* – кривая затемнения-осветления пленки; *в* – электрод после циклирования в затемненном состоянии (пунктиром часть электрода, где есть небольшое количество вещества (темные пятна))

В случае пленки полученной из самого концентрированного раствора с межоперационной операцией сушки (рис. 9) электрохимическая и оптическая активность была практически нулевой. Визуальный осмотр показал, что осадок есть только в части стекла, которая была во время покрытия вблизи границы воздух – электролит. Такое поведение системы было подобно варианту без сушки для этого же раствора. При этом на фотографии этого электрода видно, что поверхность пленки в некоторых местах имеет затемненные участки – рис. 9, *в*.

6. Обсуждение полученных данных для исследуемых порошков

Анализ приведенных зависимостей позволяет сделать несколько заключений относительно влияния концентрации $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и операции сушки. Стоит обратить внимание, что электролиты содержащие нитрат никеля в пределах от 0,01 до 0,1 М дают относительно равномерные пленки, которые обладают электрохромными свойствами. В свою очередь, концентрации $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 1 М и выше не дают равномерных пленок на всей площади электродов. Следует также отметить, что глубина затемнения пленок полученных в растворах 0,01–0,1 М была приблизительно одинакова. Последнее дает основания говорить о том, что толщина пленок, полученных в этих растворах, примерно одинакова, и, как следствие, выход по току мало изменяется в пределах этих концентраций. Однако операция сушки приводит к растрескиванию пленки, что говорит о том, что, скорее всего получаемые образцы электрохимическим путем содержат большое количество кристаллизационной воды. Такое предположение базируется на результатах

работы [23], где авторами в показано значительное количество кристаллизационной воды в осадках $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученных в подобных условиях. Кроме того, такое растрескивание показывает, что пленка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ без специальных добавок не обладает эластичностью и гибкостью. Таким образом, использование чистых пленок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в гибких и растягиваемых системах (т. н. flexible and stretchable) суперконденсаторах и электрохромных пленках без специальных добавок невозможно [24]. Очевидно, что пленка имеет также малую адгезию к поверхности. Кроме того, очевидным есть и то, что использование сушки ведет к изменениям в структуре материала. Это видно по значительному изменению формы циклических вольтамперных кривых. Например, у всех кривых, полученных с сушкой, пропадает участок, который при циклировании начинает проявляться у тех образцов, которые не подвергались сушке – рис. 4, а, 5, а (отмечен стрелкой).

Однако самым интересным кажется поведение системы в концентрированных растворах. Исчезновение равномерного покрытия может быть связано с перераспределением плотности тока по поверхности покрываемого электрода из-за высокой электропроводности электролита. Это приводит к тому, что плотность тока у поверхности электролит-воздух возрастает многократно и это приводит к двум возможным вариантам:

- удалению фронта реакции от поверхности электрода, и как следствие, окончанию процесса образования $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на поверхности электрода и началу его образования в объеме ячейки;

- большой толщине покрытия в месте у поверхности электролит-воздух, что приводит к отслаиванию его и падению на дно ячейки, в которой осуществляется электроосаждения.

В конечном счете, два вероятных механизма ведут к отсутствию электрохромного покрытия на электроде.

В результате проведенной работы было выяснено индивидуальное и комплексное влияние двух параметров при электрохимическом нанесении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – концентрации электролита и наличия межоперационной сушки. Благодаря полученным результатам можно рекомендовать по возможности обходиться без промежуточной операции сушки, и проводить электроосаждение в максимально разбавленном растворе. Последнее обстоятельство может еще более удешевить нанесение электрохромного покрытия, так как основные потери ценных компонентов при нанесении гальванических покрытий происходят при уносе их на покрываемой детали. Этот унос происходит при удалении детали (на которой находится пленка раствора) из ванны электрохимического покрытия и переносе ее на операцию промывки. Таким образом, чем меньше концентрация веществ в электролите ванны, тем, как следствие, меньше унос (т. е. потери).

Таким образом, дальнейшая оптимизация условий получения электрохромных покрытий методом электроосаждения может помочь значительно удешевить процесс нанесения поскольку широко известно, что себестоимость осаждения 1 м^2 гальванических покрытий составляет примерно $1\text{--}3 \text{ USD}/\text{м}^2$. При этом себестоимость осаждения 1 м^2 покрытия методом

вакуумного напыления составляет минимум 7,97 USD/м² [25]. Последний часто применяют для нанесения электрохромных и прозрачных электропроводных покрытий.

Дальнейшим вопросом, который должен быть решен, является поиск добавок, которые позволяют увеличивать адгезию покрытия к подложке, причем в широком диапазоне температур. Последнее частично решается авторами в работах [7, 12, 13, 16]. Широкий интервал температур связан с тем, что при работе окна поглощенный свет будет преобразовываться в тепловую энергию, и, в таком случае, температура покрытия может повышаться вплоть до 80 °С и более. С другой стороны, в зависимости от региона возможно и значительное понижение температуры окружающей среды вплоть до –20 °С. Таким образом, общий интервал температур может составлять 100 °С, что является настоящим вызовом для разработчиков новых материалов.

7. Выводы

1. Интервал концентраций, в котором возможно получение равномерных электрохромных пленок Ni(OH)₂, составляет 0,01–0,1 М Ni(NO₃)₂.

2. Показано, что процесс сушки значительно влияет на поведение электрохромных пленок, получаемых из чистых растворов Ni(NO₃)₂, что видно по изменению циклических вольтамперных кривых и визуальным изменениям окрашенной пленки по сравнению с пленкой, полученной без операции сушки. При этом наличие межоперационной стадии сушки ведет к растрескиванию пленок, что недопустимо для электрохромных элементов «умных» окон.

Литература

1. Deb S. K. A Novel Electrophotographic System // Applied Optics. 1969. Vol. 8, Issue S1. P. 192. doi: <https://doi.org/10.1364/ao.8.000192>
2. Wang J. M., Sun X. W., Jiao Z. Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress // Materials. 2010. Vol. 3, Issue 12. P. 5029–5053. doi: <https://doi.org/10.3390/ma3125029>
3. How The Magical Windows in Boeing's 787 Dreamliner Work. URL: <https://gizmodo.com/how-the-magical-windows-in-boeings-787-dreamliner-work-5829395>
4. Smart glass for better buildings. URL: <https://www.sageglass.com/en/products>
5. Azens A., Granqvist C. Electrochromic smart windows: energy efficiency and device aspects // Journal of Solid State Electrochemistry. 2003. Vol. 7, Issue 2. P. 64–68. doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-002-0313-4>
6. Soft Electrochemical Etching of FTO-Coated Glass for Use in Ni(OH)₂-Based Electrochromic Devices / Kotok V. A., Malyshev V. V., Solovov V. A., Kovalenko V. L. // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2017. Vol. 6, Issue 12. P. P772–P777. doi: <https://doi.org/10.1149/2.0071712jss>
7. Kotok V., Kovalenko V. A study of multilayered electrochromic platings based on nickel and cobalt hydroxides // Eastern-European Journal of Enterprise

Technologies. 2018. Vol. 1, Issue 12 (91). P. 29–35. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.121679>

8. Recent advances in NiMH battery technology / Fetcenko M. A., Ovshinsky S. R., Reichman B., Young K., Fierro C., Koch J. et. al. // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 165, Issue 2. P. 544–551. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.036>

9. Kotok V., Kovalenko V. Definition of the aging process parameters for nickel hydroxide in the alkaline medium // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 2, Issue 12 (92). P. 54–60. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.127764>

10. Preparation and characterization of flowerlike Al-doped Ni(OH)₂ for supercapacitor applications / Ge W., Peng W., Encinas A., Ruiz M. F., Song S. // *Chemical Physics*. 2019. Vol. 521. P. 55–60. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.01.022>

11. Kovalenko V., Kotok V. Definition of effectiveness of β-Ni(OH)₂ application in the alkaline secondary cells and hybrid supercapacitors // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, Issue 6 (89). P. 17–22. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.110390>

12. Optimization of electrolyte composition for the cathodic template deposition of Ni(OH)₂-based electrochromic films on FTO glass / Kotok V. A., Kovalenko V. L., Zima A. S., Kirillova E. A., Burkov A.A., Kobylinska N. G. et. al. // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2019. Vol. 14, Issue 2. P. 344–353. URL: http://www.arnpjournals.org/jeas/research_papers/rp_2019/jeas_0119_7562.pdf

13. Kotok V., Kovalenko V. A study of the effect of cycling modes on the electrochromic properties of Ni(OH)₂ films // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 6, Issue 5 (96). P. 62–69. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.150577>

14. Natarajan C. Improvement in Electrochromic Stability of Electrodeposited Nickel Hydroxide Thin Film // *Journal of The Electrochemical Society*. 1997. Vol. 144, Issue 1. P. 121. doi: <https://doi.org/10.1149/1.1837373>

15. Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition / Sonavane A. C., Inamdar A. I., Shinde P. S., Deshmukh H. P., Patil R. S., Patil P. S. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 489, Issue 2. P. 667–673. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.146>

16. Advanced electrochromic Ni(OH)₂/PVA films formed by electrochemical template synthesis / Kotok V. A., Kovalenko V. L., Kovalenko P. V. et. al. // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2017. Vol. 12, Issue 13. P. 3962–3977. URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/5628/61836625c1b46d9daeb7bbe73e7d85338519.pdf>

17. Electrochromic Performance of Nickel Oxide Thin Film: Synthesis via Electrodeposition Technique / Kondalkar V. V., Patil P. B., Mane R. M., Patil P. S., Choudhury S., Bhosal P. N. // *Macromolecular Symposia*. 2016. Vol. 361, Issue 1. P. 47–50. doi: <https://doi.org/10.1002/masy.201400253>

18. Morisaki S., Kawakami K., Baba N. Formation of Nickel Oxyhydroxide Thin Films by Electrodeposition and Their Electrochromic Characteristics // Japanese Journal of Applied Physics. 1988. Vol. 27. P. 314–318. doi: <https://doi.org/10.1143/jjap.27.314>
19. Controllable Electrochromic Polyamide Film and Device Produced by Facile Ultrasonic Spray-coating / Liu H.-S., Chang W.-C., Chou C.-Y., Pan B.-C., Chou Y.-S., Liou G.-S., Liu C.-L. // Scientific Reports. 2017. Vol. 7, Issue 1. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11862-1>
20. Abareshi A., Haratizadeh H. Effect of annealing temperature on optical and electrochromic properties of tungsten oxide thin films // Iranian Journal of Physics Research. 2016. Vol. 16, Issue 3. P. 47–54. doi: <https://doi.org/10.18869/acadpub.ijpr.16.3.47>
20. Electrochromic behavior of NiO film prepared by e-beam evaporation / Sahu D. R., Wu T.-J., Wang S.-C., Huang J.-L. // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2017. Vol. 2, Issue 2. P. 225–232. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.05.001>
21. Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO₃ Films / Chananonnawathorn C., Pudwat S., Horprathum M., Eiamchai P., Limnontakul P., Salawan C., Aiempanakit K. // Procedia Engineering. 2012. Vol. 32. P. 752–758. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.008>
22. Jayashree R. S., Kamath P. V. Factors governing the electrochemical synthesis of α -nickel (II) hydroxide // Journal of Applied Electrochemistry. 1999. Vol. 29. P. 449–454. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1003493711239>
23. Senthilkumar S. T., Kalai Selvan R. Fabrication and performance studies of a cable-type flexible asymmetric supercapacitor // Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. Vol. 16, Issue 29. P. 15692. doi: <https://doi.org/10.1039/c4cp00955j>
24. Price Performance. URL: <http://www.optitune.com/price-performance.php>