

Исследование влияния Mn^{2+} ионов в электролите осаждения на электрохромные свойства получаемых пленок $Ni(OH)_2$

В. А. Коток, В. Л. Коваленко

У дослідженні описана спроба співосадження гідроксидів нікелю та марганцю для застосування в якості анодного матеріалу електрохромних пристроїв. Для цього використали катодний темплатний метод із полівініловим спиртом. Осадження змішаного гідроксиду відбувалося в гальваностатичному режимі з розчину у якому містився нітрати нікелю і марганцю в мольному співвідношенні 8 до 1.

В результаті проведеної роботи були отримані дві плівки, осажені з чистого розчину, що містив тільки нітрат нікелю і змішаного розчину. Аналіз отриманих плівок показав кардинальні відмінності в їх структурі, морфології, електрохімічних і електрохромних властивостях. Плівка отримана з чистого розчину складалася з однієї фази переважно α -подібних форм $Ni(OH)_2$. На відміну від цього, плівка, отримана в присутності марганцю, показала наявність двох фаз. Порівняння морфології показало, що плівка без допанта має відносно пласку морфологію з невеликими виступами, що не перевищують 160 нм. Плівка, отримана в присутності марганцю, мала на своїй поверхні безліч звивистих виступів, висота яких доходила до 1200 нм.

Електрохімічні властивості плівки, отриманої в присутності Mn , були гірше, ніж у плівки, отриманої з чистого розчину. Це виражалося в менших висотах щільності струмів піків і менших питомих ємностях процесів окислення і відновлення. Електрохромні властивості у плівки, отриманої в присутності марганцю, також були децю гірше.

Було припущено можливий механізм погіршення питомих властивостей плівки, в разі використання такого методу отримання. Він полягає в осаженні другої фази яка містить марганець. Ця фаза малоактивна і зменшує кількість електрохімічно активного $Ni(OH)_2$ в плівці.

Також авторами запропоновані можливі варіанти використання отриманої структури

Ключові слова: електрохромізм, гідроксид нікелю, подвійний шаруватий гідроксид, допанта, марганець, полівініловий спирт, електроосадження, циклування

1. Введение

Мировая борьба за энергоресурсы, конкуренция стран в вопросах разработки новых источников энергии делают вопросы потребления и экономии энергии критически важными [1, 2]. В данный момент разрабатываются множество технологий, которые позволяют экономить ресурсы за счет рационального использования ресурсов. Эти технологии касаются разработки так называемых «ум-

ных» устройств, которые зачастую подключены к сети Интернет, и объединяемых общим названием «Интернет вещей» (англ. IoT – internet of things) [3, 4].

«Умные» устройства – это устройства, максимально оптимизированные с точки зрения времени выполнения задач и энергопотребления, которые работают при активном участии пользователя и с учетом изменений окружающей среды. Сопряжение «классического» устройства с компьютером, оснащенным датчиками, специальным алгоритмом управления и выходом в сеть интернет основной подход в создании «умных» устройств.

Одним из «умных» устройств являются «умные» окна. Отличительной особенностью таких окон является наличие активного элемента, нанесенного на стекла. Этот элемент может обратимо и многократно менять свои оптические характеристики: прозрачность, цвет или матовость. Отдельным устройством, которое часто относят к «умным» окнам, является «умное» зеркало. Это устройство может менять коэффициент отражения [5, 6].

В качестве рабочих, в «умных» окнах используются разные системы: жидкие кристаллы, электрохимические твердофазные и жидкофазные, системы взвешенных частиц [7].

Электрохимические системы обладают двумя преимуществами, перед другими системами, используемыми в «умных» окнах, – большой спектр возможных цветов и необходимость в электрической энергии только в момент переключения между оптическими состояниями. С другой стороны, они более сложны в изготовлении, имеют большое время переключения и необратимо теряют свои эксплуатационные характеристики при работе.

Вне зависимости от системы, используемой в «умном» окне, их стоимость высока и на данный момент колеблется в пределах 200–800 US \$/m² [8, 9]. Поэтому разработка технологий, понижающих себестоимость изготовления, важны с точки зрения имплементации данной технологии.

Одним из перспективных электрохромных материалов являются пленки Ni(OH)₂ [10, 11]. Они могут быть получены разными методами, в том числе электрохимическим способом [12, 13]. Электрохимический метод получения более дешевый в реализации, хорошо автоматизируется, не требует сложного оборудования, по сравнению с традиционным вариантом нанесения – вакуумным напылением. Поэтому развитие данного способа, выяснение оптимальных условий, поиск добавок в электролит для получения пленок Ni(OH)₂ хорошего качества являются одними из главных вопросов для удешевления финальной стоимости электрохромных устройств.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Пленки Ni(OH)₂ относятся к анодным электрохромным материалам [14, 15]. Анодные электрохромные материалы затемняются при поляризации анодным током. При этом процесс, который происходит во время затемнения Ni(OH)₂, можно описать твердофазной электрохимической реакцией (1) и брутто реакцией (2) [16, 17]:



прозрачный темно-коричневый



Вследствие того, что реакция твердофазная, структура, наличие дефектов, полимерная модификация, а также примеси в кристаллической решетке будут существенно влиять на конечные свойства электрохромной пленки.

Модификация кристаллической решетки может осуществляться путем добавления относительно малых количеств допанта [18, 19]. Для гидроксидных материалов модификация может быть произведена введением ионов металла-примеси в значительном количестве [20, 21]. В первом случае введение допанта приводит к деффекированию кристаллической решетки вследствие того, что ионы допанта имеют другой размер по сравнению с основным ионом металла кристаллической решетки. Во втором случае наличие значительных количеств металла примеси приводит к кардинальному изменению структуры кристаллической решетки [22, 23]. Такие изменения в кристаллической решетке приводят к повышению реакционной способности вещества.

Добавление марганца в качестве допанта используется для материалов химических источников тока и электрохромных устройств.

В [24] исследователи использовали Mn и Vi в качестве допантов электрохромной пленки V_2O_5 . Замещение происходило по твердофазному механизму. Синтезированные порошки были исследованы разными методами – сканирующей электронной спектроскопией, ультрафиолетовой и видимой спектроскопией, рентгенофазовым анализом. В работе было показано, что при добавлении марганца происходит сдвиг поглощения в длинноволновую область. В работе было предположено, что синтезированные материалы могут быть применены как перспективный материал для использования в оптике и в электрических устройствах.

Работа [25] посвящена исследованию электрохромных свойств пленок Co_3O_4 , которые были допированы Mn. В работе сравниваются пленки Co_3O_4 с допантом и без. Показано, что добавка Mn в количестве 6 ат. % приводит к наилучшим результатам с точки зрения электрохромных свойств – 35 % оптической модуляции и эффективности окрашивания $29 \text{ см}^2/\text{Кл}$.

В работе [26] были получены пленки оксида Mn допированного никелем, которые содержали никель в количестве 22,3–30,6 %. Впоследствии пленка использовалась как ионное хранилище электрохромного устройства. Осаждение было проведено электрохимическим путем в потенциодинамическом режиме из смеси MnSO_4 , NiSO_4 и NH_4OH . Электрохромное устройство, содержащее пленку NiO и предложенное ионное хранилище, показало наилучшие электрохромные характеристики среди ряда разных вариантов электрохромных устройств, рассматриваемых в статье.

Китайскими исследователями были получены пленки NiO допированные марганцем и без допирования в потенциостатическом режиме [27]. Получение шло из органического растворителя $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$ на FTO стекле. При этом полученные пленки оксида никеля с добавкой марганца демонстрировали высокие удельные электрохромные характеристики – на длине волны в 550 нм глубина

затемнения составляла 93 %. В то же время для чистой пленки глубина затемнения составляла 68 %. Также пленка, полученная с добавкой Mn, имела более высокую эффективность затемнения 30,9 мКл/см², а также возросла обратимость и скорость процесса изменения окраски.

Таким образом, допирование марганцем электрохромных материалов, в том числе и родственных Ni(OH)₂, полученных электрохимическим путем, приводит к улучшению их характеристик.

Метод катодный темплатного синтеза, предложенный авторами в [27, 28], в том числе может быть использован для получения модифицированных пленок с добавкой марганца. Основными отличиями используемого метода являются гальваностатический режим получения, отсутствие органического растворителя, наличие в растворе поливинилового спирта (ПВС) и нитрата никеля. В свою очередь гальваностатический режим разряда позволяет легко контролировать толщину и свойства получаемой пленки, а введение поливинилового спирта (4–5 % масс.) позволяет получать пленки с высокой адгезией к поверхности субстрата [17]. Таким образом, предположительно использование описанного метода могло бы улучшить характеристики получаемых гидроксидов никеля с добавкой марганца.

3. Цель и задачи исследования

Цель данного исследования – получить и исследовать свойства пленок Ni(OH)₂, полученных катодным темплатным методом с добавкой марганца.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- осадить катодным темплатным методом пленки из растворов, содержащих марганец и без него;
- провести исследование морфологии и структуры полученных пленок;
- определить влияние марганца, как допанта, на электрохромные и электрохимические свойства синтезированных пленок;
- провести сравнительный анализ полученных данных.

4. Материалы и методы исследования, используемые при изготовлении и исследовании электрохромных пленок

Приготовление раствора для получения гидроксида без добавок

Взвешивание нитрата никеля Ni(NO₃)₂·6H₂O (ХЧ) и поливинилового спирта (далее ПВС) марки Jaroval-24-99 проводили исходя из получения концентрации в растворе 1 М Ni(NO₃)₂ и 5 % по ПВС. ПВС и кристаллогидрат Ni(NO₃)₂·6H₂O последовательно растворяли в дистиллированной воде. После готовый раствор доводили дистиллированной водой до необходимого объема. В дальнейшем приготовленный раствор использовали в катодном пространстве электролизера.

Приготовление раствора для получения двойного гидроксида Ni-Mn.

Был использован раствор, содержащий одновременно нитрат никеля и марганца – 1 М и 0,125 М соответственно (мольное соотношение Ni-Mn 8:1 [30]).

ПВС добавляли в дистиллированную воду частями при постоянном перемешивании. После растворения ПВС, добавляли нитрат никеля до полного его растворения. Далее добавляли раствор Mn(NO₃)₂, полученный ранее, перемешивали и доводили до необходимого объема дистиллированной водой.

Приготовление раствора $Mn(NO_3)_2$.

Расчет необходимого количества $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и Na_2CO_3 вели исходя из реакции (3):



В раствор Na_2CO_3 по каплям при постоянном перемешивании добавляли раствор $MnSO_4$. В результате реакции образовывался осадок – карбоната марганца, который отфильтровывали. Осадок карбоната марганца растворяли в точно измеренном количестве азотной кислоты известной концентрации. Полученный раствор отфильтровывали от осадка, который не растворился. Далее раствор нитрата марганца выпаривали до необходимого объема.

Катодный темплатный синтез.

Получение пленок шло электрохимическим путем в катодном пространстве ячейки, показанной на рис. 1. Рабочая поверхность электрода, который покрывали электрохромной пленкой, составляла 2×2 см. Перед покрытием рабочий электрод был отполирован до зеркального блеска электрохимическим путем. Для осаждения использовались следующие параметры тока: плотность тока $0,625$ мА/см², время осаждения 80 минут.

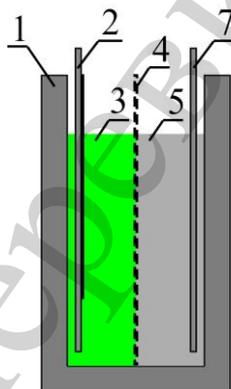


Рис. 1. Схема ячейки для осаждения с двумя электродными пространствами: 1 – корпус (ПММА); 2 – катод (никелевая фольга, полированная зеркально (нерабочая часть покрыта черным инертным диэлектрическим составом)); 3 – катодное пространство с раствором осаждения; 4 – сепаратор (Doramik®); 5 – катодное пространство с аналитом (1 М KNO_3); 7 – анод (никелевая пластина)

Использованные в исследовании методы.

Для определения электрохимических и оптических свойств была использована установка, схема которой показана на рис. 2.

В составе установки использовали АЦП Е-154 (Россия) и электронный потенциостат Elins Р-8 (Россия) вместе со стандартным программным обеспечением, которое идет к оборудованию. Хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе КСl использовался в качестве электрода сравнения. Никелевая фольга служила в

качестве противоиэлектрода. Полученные пленочные электрохромные электроды циклировали в режиме $E_{\text{нач}}=+201$ мВ, $E_{\text{кон}}=+751$ мВ (НВЭ) со скоростью 1 мВ/с.

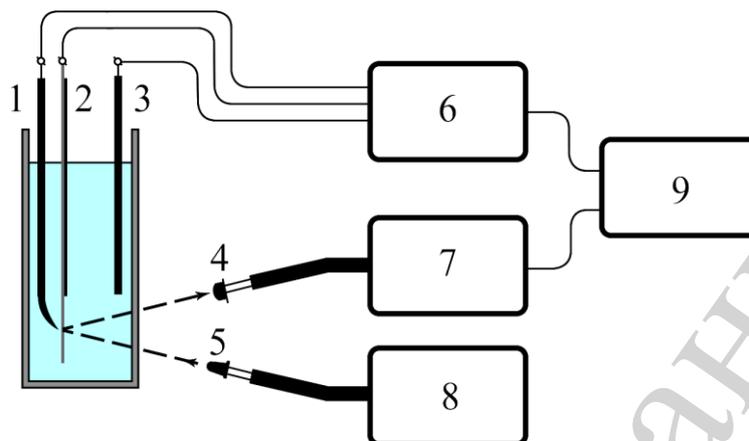


Рис. 2. Упрощенная схема установки для изучения характеристик электрохромных пленок: 1, 2, 3 – сравнения, рабочий и вспомогательный электроды соответственно (показаны в измерительной ячейке); 4 – фотосопротивление; 5 – источник света (5500 К); 6 – электронный потенциостат; 7 – аналогово-цифровой преобразователь (АЦП); 8 – источник питания со стабилизированным напряжением; 9 – компьютер; пунктирной линией показан путь света

Чтобы определить структуру полученных пленок, дифрактограммы снимали в монохроматическом излучении Cu-K α без отделения пленки от подложки. Для этого использовался дифрактометр ДРОН-3 (Россия).

Для определения морфологии полученных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV (Япония) и атомно-силовой микроскоп NT-MTD “NTegra” (Россия).

5. Анализ и сравнение полученных характеристик электрохромных пленок

5.1. Структура и морфология пленок

Полученные электрохромные пленки были исследованы методом рентгенофазового анализа без отделения от подложки. Полученные результаты показаны на рис. 3. Сравнения приведенных дифрактограмм показал, что на обеих дифрактограммах есть три высоких пика, относящихся к никелевой подложке. Анализ, проведенный с помощью программы QUALX2.0 [31], показал отсутствие пиков для Ni(OH) $_2$ в области малых углов и на остальной части дифрактограмм. Это может быть связано или с рентгеноаморфностью осадка Ni(OH) $_2$, или с его малым количеством.

Кроме того, на дифрактограмме заметен размытый пик в области углов 2θ 17°. Наличие пика показывает, что осадки в значительной мере отличаются по структуре.

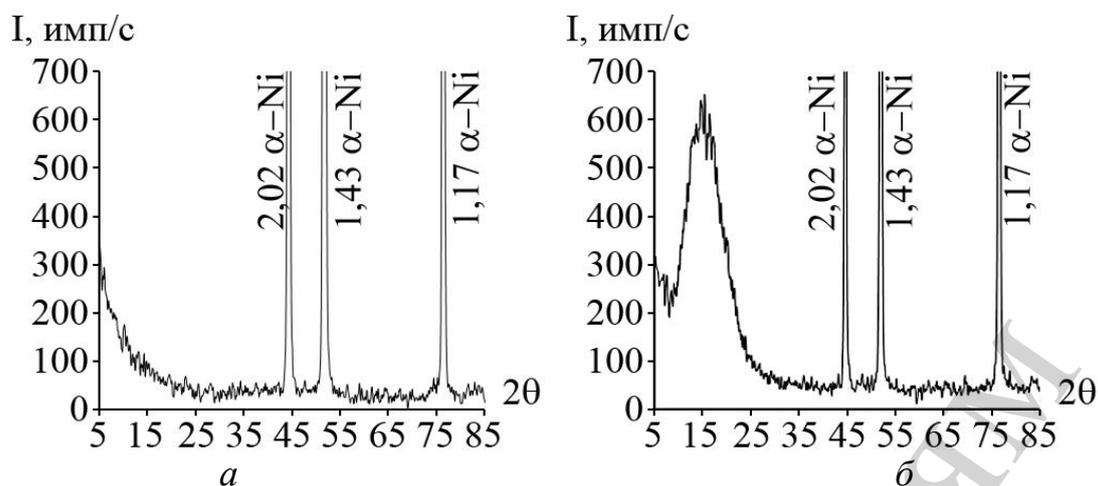


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы: *а* – плёнки, полученной из чистого раствора; *б* – плёнки, полученной из раствора, содержащего марганец

Морфология полученных пленок также сильно отличалась – рис. 4. Как видно из изображений, пленка, полученная из чистого раствора, практически плоская и не содержит неоднородностей на своей поверхности. В свою очередь, пленка, полученная в присутствии марганца, содержит выступы в виде тонких извилистых линий – рис. 4, *б*.

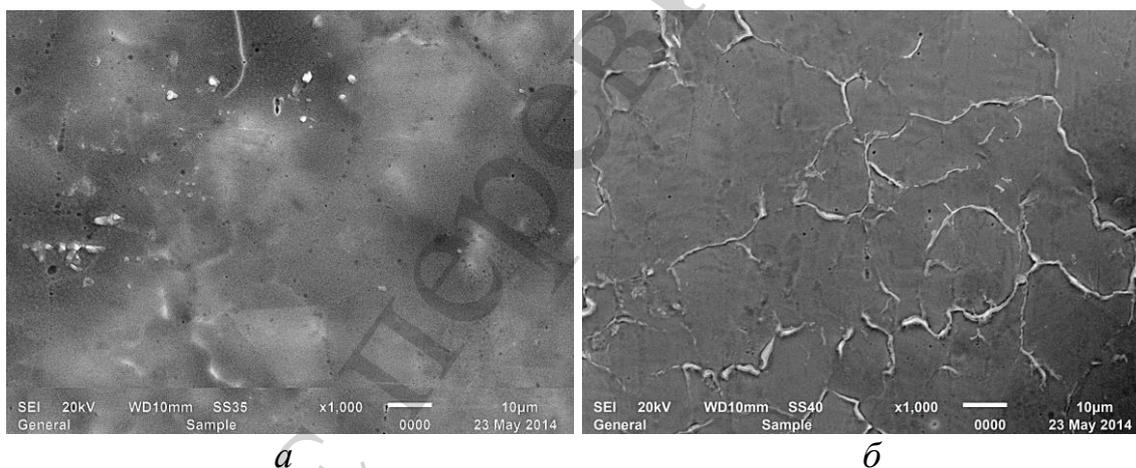


Рис. 4. Изображения сканирующей электронной микроскопии: *а* – плёнки, полученной из чистого раствора; *б* – плёнки, полученной из раствора, содержащего марганец

При большем увеличении на изображениях, сделанных методом атомно-силовой микроскопии, видны значительные отличия осадков – рис 5. Пленка, полученная из чистого раствора, имеет круглые невысокие выступы. Последние не превышают 160 нм (0,169 мкм). Иначе выглядят изогнутые линии для образца, полученного в присутствии марганца, – рис. 4б и 5б. Эти линии состоят из единого материала и имеют сфероподобные границы.

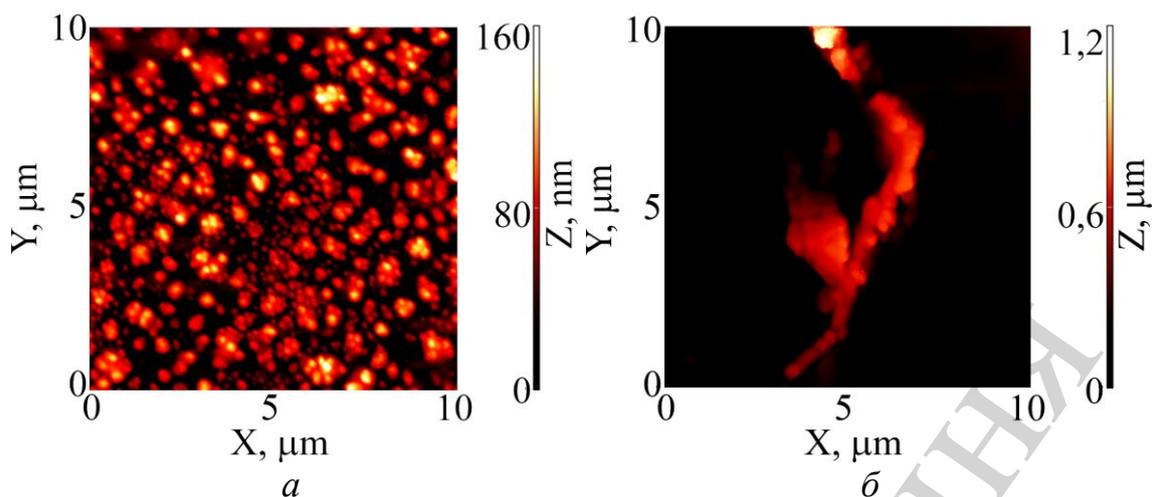


Рис. 5. Изображения атомно-силовой микроскопии: *a* – плёнки, полученной из чистого раствора; *б* – плёнки, полученной из раствора, содержащего марганец

Примечательно, что выступы для образца, осажденного в присутствии Mn, имеют высоту примерно на порядок большую, чем для чистого образца – до 1,2 мкм (1200 нм).

Подытоживая данный раздел можно констатировать факт, что две, полученные в разных условиях пленки, структурно и морфологически сильно отличаются.

5. 2. Электрохимические и электрохромные характеристики

Для определения отличий в электрохимических и электрохромных свойствах проводили потенциодинамическое циклирование пленок в выбранных режимах – рис. 6. Одновременно с циклированием записывали прозрачность образцов – рис. 7.

Сравнительный анализ циклических вольтамперограмм на рис. 6 дает понять, что добавление марганца в раствор значительно влияло на конечные свойства пленок. Так пленка, полученная без марганца, имеет более пологие пики, но при этом плотности токов пиков были выше и составляли $+0,52$ и $-0,57$ mA/cm^2 , по сравнению с образцом, осажденным в присутствии марганца $+0,26$ и $-0,28$ mA/cm^2 . Интересно также, что для образца, осажденного в присутствии марганца, на циклической вольтамперной кривой наблюдался довольно большой остаточный катодный ток (левее катодного пика) – рис. 6, б. В то же время, для этого на 2–4 пиках различимы два малых пика на вершине катодного пика.

Кривые затемнения-осветления показали большую разницу в поведении двух образцов. Образец, полученный без добавки, имел более высокие характеристики – большую глубину затемнения и меньшую необратимость при осветлении. Глубина затемнения для образца без добавок доходила примерно до 45 %. Под глубиной затемнения мы подразумеваем разницу в прозрачности (T) между затемненным и осветленным состоянием. В то же время глубина затемнения для образца с марганцем была примерно 35 %. Необратимость при осветлении (разница в прозрачности между осветленным состоянием на данном цикле и 100 %) была большей у образца с Mn.

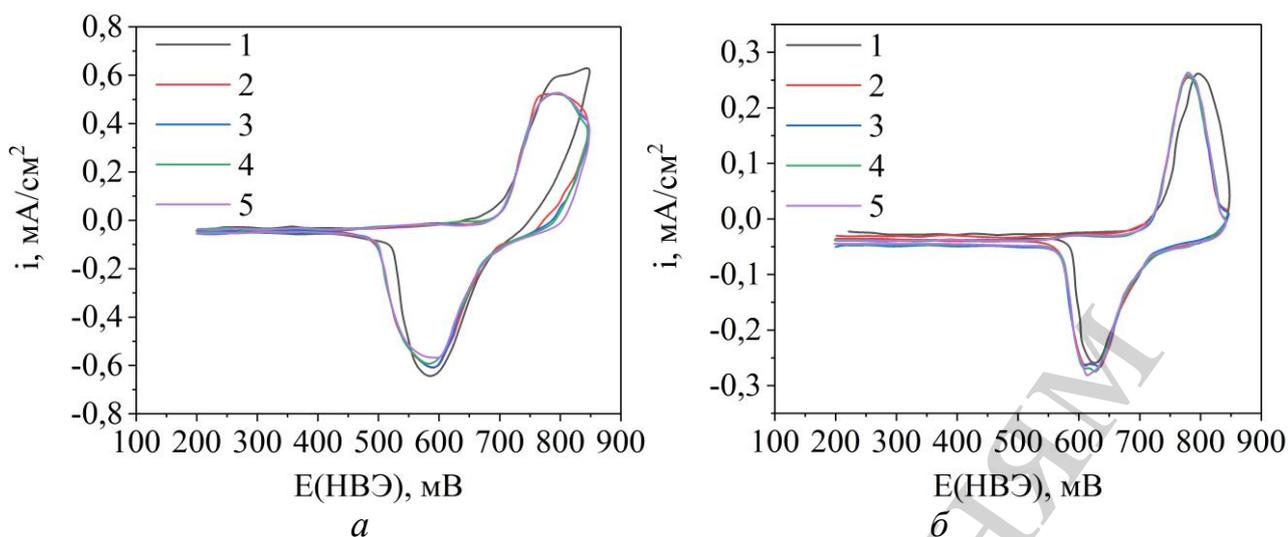


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы: *a* – плёнки, полученной из чистого раствора; *б* – плёнки, полученной из раствора, содержащего марганец

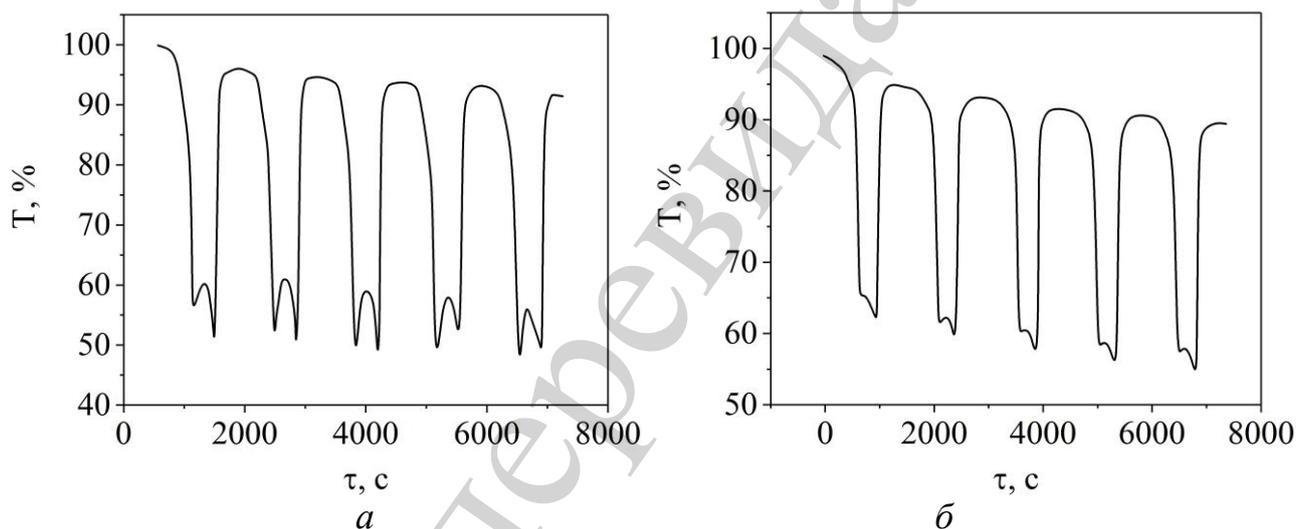


Рис. 7. Кривые затемнения-осветления: *a* – плёнки, полученной из чистого раствора; *б* – плёнки, полученной из раствора, содержащего марганец

Таким образом, электрохромные и электрохимические свойства для пленки, полученной в присутствии марганца, были в целом хуже, чем у образца, полученного без добавок.

6. Обсуждение полученных данных для исследуемых электрохромных пленок

Полученные данные для двух осажденных пленок дают основания сделать несколько важных заключений. Исходя из рентгенофазового анализа, скорее всего, образуются две отдельные фазы, а не одна единая, как предполагалось ранее. Наиболее вероятно, что второй фазой, является или гидроксид марганца $Mn(OH)_2$ или фаза $MnOOH$ (граутит). Обе фазы могут давать пики при углах 2θ $19,80^\circ$ и $16,56^\circ$ с учетом длины излучения рентгена. Стоит отметить, что анализ

дифрактограмм осложняется наличием в растворе поливинилового спирта. Этот компонент может влиять на формирование кристаллической решетки и действовать как ПАОВ, например, изменяя при этом межплоскостное расстояние.

При циклировании перечисленные ранее фазы могут также принимать участие в электрохимическом процессе. При этом могут присутствовать разные варианты трансформация $\text{Mn}(\text{OH})_2$ [хим.] \rightarrow MnOOH [эл.-хим.] \leftrightarrow MnO_2 или MnOOH [эл.-хим.] \leftrightarrow MnO_2 . Обратимость перехода MnOOH [эл.-хим.] \rightarrow MnO_2 в результате электрохимической реакции мала. Это общеизвестно, поскольку обратный переход из MnO_2 в MnOOH широко используется в цинк-марганцевых первичных химических источниках тока и может быть описан реакцией (4):



Поскольку обратный переход по реакции (4) затруднен, тогда постепенно весь оксигидроксид марганца будет переходить в диоксид марганца, и перестанет участвовать в электрохимических процессах. Что возможно и наблюдается на циклической вольтамперной кривой, когда на 2–3 циклах появляются малые пики (на вершине катодного пика), а на пятом пропадают.

На рис. 4, 5, б четко различима сетка извилистых линий, которая отличает образец с полученный марганцем и образец, осажденный из чистого раствора (рис. 4, а, б). Предположительно эта сетка и есть отдельная фаза, содержащая марганец. В таком случае имеем нанокompозитный материал, содержащий смесь оксидно-гидроксидных никелевых и марганцевых материалов. Такой материал может быть использован в других сферах, например в катализе при разложении воды или на электроде в качестве сенсора на разные вещества.

Циклические вольтамперные кривые у пленки с допантом показали снижение плотностей токов пиков и как следствие уменьшение удельных емкостей токов, идущих на целевой процесс. Это также сопровождалось и некоторым падением электрохромных характеристик. Учитывая, что в случае осаждения двух отдельных фаз при всех равных условиях, в случае добавки марганца осажденная пленка будет содержать меньшее количество электрохимически активного $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Тогда, учитывая то, что было сказано ранее относительно фаз, содержащих марганец, можно сделать следующий вывод. В случае осаждения таким способом пленок, в которых имеются две разнородные фазы для достижения ощутимого положительного эффекта на электрохромные свойства, следует значительно уменьшать количество допанта. При этом концентрация допанта должна быть такой, чтоб уменьшение электрохимически активного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ за счет другой фазы компенсировалось увеличением ее активности.

7. Выводы

1. Катодным темплатным методом в гальваностатическом режиме (0,625 мА/см², 80 мин.) были получены пленки в присутствии марганца (мольное отношение Ni к Mn 8:1) в растворе осаждения и в растворе, содержащем только никель. При этом синтезированные пленки кардинально отличались по структурным, морфологическим, электрохимическим и оптическим характеристикам.

2. Показано, что при осаждении в указанных условиях из электролита, содержащего марганец, получают пленки, которые уступают по электрохромным свойствам чистым пленкам за счет наличия второй марганецсодержащей фазы. Марганецсодержащие пленки имеют глубину затемнения примерно на 10 % меньше, чем полученные из чистого раствора.

3. Морфология пленок, содержащих марганец, содержит зигзагообразные выступы, высота которых достигает 1,2 мкм. В то же время форма поверхности пленки, полученная из чистого раствора, относительно плоская с небольшими круглыми выступами и высотой последних до 0,16 мкм.

4. Предположено, что при уменьшении количества допанта до нескольких процентов в растворе можно добиться улучшения электрохромных характеристик получаемых пленок.

Литература

1. Alnaser, W. E., Alnaser, N. W. (2011). The status of renewable energy in the GCC countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (6), 3074–3098. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.03.021>

2. Stambouli, A. B., Khiat, Z., Flazi, S., Kitamura, Y. (2012). A review on the renewable energy development in Algeria: Current perspective, energy scenario and sustainability issues. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (7), 4445–4460. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.031>

3. Depuru, S. S. S. R., Wang, L., Devabhaktuni, V. (2011). Smart meters for power grid: Challenges, issues, advantages and status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (6), 2736–2742. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.039>

4. Son, L. H., Jha, S., Kumar, R., Chatterjee, J. M., Khari, M. (2018). Collaborative handshaking approaches between internet of computing and internet of things towards a smart world: a review from 2009–2017. *Telecommunication Systems*, 70 (4), 617–634. doi: <https://doi.org/10.1007/s11235-018-0481-x>

5. Hou, X., Wang, Z., Zheng, Z., Guo, J., Sun, Z., Yan, F. (2019). Poly(ionic liquid) Electrolytes for a Switchable Silver Mirror. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (22), 20417–20424. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05001>

6. Ah, C. S., Song, J., Cho, S. M., Kim, T.-Y., Ryu, H., Cheon, S. et. al. (2018). Fabrication of Highly Transparent Electrochromic Mirror Device with Nanoporous Counter Electrode. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 39 (10), 1186–1192. doi: <https://doi.org/10.1002/bkcs.11574>

7. Al Dakheel, J., Tabet Aoul, K. (2017). Building Applications, Opportunities and Challenges of Active Shading Systems: A State-of-the-Art Review. *Energies*, 10 (10), 1672. doi: <https://doi.org/10.3390/en10101672>

8. How Much Do Smart Windows Cost? URL: <https://modernize.com/home-ideas/32437/smart-windows-cost>

9. Smart windows: Electrochromic windows for building optimisation. URL: https://www.sageglass.com/sites/default/files/masdar_technology_journal_issue_5_september_2018_smart_windows.pdf

10. Kotok, V., Kovalenko, V. (2019). Material selection for the mesh electrode of electrochromic device based on Ni(OH)₂. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (6 (100)), 54–60. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.176439>
11. Mao, J., Duan, X., Yao, A. (2019). Influence of Sodium Dodecyl Sulfate on the Microstructure and Electrochromic Performance of an Electrodeposited Nickel Oxide Film. *Australian Journal of Chemistry*, 72 (12), 957. doi: <https://doi.org/10.1071/ch19290>
12. Kotok, V. A., Kovalenko, V. L. (2019). Non-Metallic Films Electroplating on the Low-Conductivity Substrates: The Conscious Selection of Conditions Using Ni(OH)₂ Deposition as an Example. *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (10), D395–D408. doi: <https://doi.org/10.1149/2.0561910jes>
13. Kotok, V., Kovalenko, V. (2019). A study of electrochromic Ni(OH)₂ films obtained in the presence of small amounts of aluminum. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (12 (99)), 39–45. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.168863>
14. Bouessay, I., Rougier, A., Beaudoin, B., Leriche, J. B. (2002). Pulsed Laser-Deposited nickel oxide thin films as electrochromic anodic materials. *Applied Surface Science*, 186 (1-4), 490–495. doi: [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(01\)00755-3](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(01)00755-3)
15. Kotok, V., Kovalenko, V. (2019). A study of an electrochromic device based on Ni(OH)₂/PVA film with the mesh-like silver counter electrode. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (6 (101)), 49–55. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.181396>
16. Srinivasan, V., Weidner, J. W., White, R. E. (2000). Mathematical models of the nickel hydroxide active material. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 4 (7), 367–382. doi: <https://doi.org/10.1007/s100080000107>
17. Kotok, V. A., Kovalenko, V. L., Kovalenko, P. V., Solovov, V. A., Deabate, S., Mehdi, A. et. al. (2017). Advanced electrochromic Ni(OH)₂/PVA films formed by electrochemical template synthesis. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 12 (13), 3962–3977.
18. Mrigal, A., Tamsamani, R., Addou, M., Hssein, M., El Jouad, M. (2019). Electrochromic properties of Mo-doped V₂O₅ thin films deposited by spray pyrolysis process. *The European Physical Journal Applied Physics*, 86 (2), 20301. doi: <https://doi.org/10.1051/epjap/2019190049>
19. Xie, S., Bi, Z., Chen, Y., He, X., Guo, X., Gao, X., Li, X. (2018). Electrodeposited Mo-doped WO₃ film with large optical modulation and high areal capacitance toward electrochromic energy-storage applications. *Applied Surface Science*, 459, 774–781. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.045>
20. Kotok, V., Kovalenko, V., Vlasov, S. (2018). Investigation of Ni-Al hydroxide with silver addition as an active substance of alkaline batteries. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6 (93)), 6–11. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133465>
21. Wang, J., Wang, L., Chen, X., Lu, Y., Yang, W. (2015). Chemical power source based on layered double hydroxides. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19 (7), 1933–1948. doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2723-5>

22. Jamil, S., Alvi, A. R., Khan, S. R., Janjua, M. R. S. A. (2019). Layered Double Hydroxides (LDHs): Synthesis & Applications. *Progress in Chemistry*, 31 (2-3), 394–412. doi: <http://doi.org/10.7536/PC180505>
23. Kovalenko, V., Kotok, V., Yeroshkina, A., Zaychuk, A. (2017). Synthesis and characterisation of dye-intercalated nickel-aluminium layered-double hydroxide as a cosmetic pigment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (12 (89)), 27–33. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109814>
24. Jaya, T. P., Jayaram, P., Ramachandran, T., Hajira, P., Anumol, C. N., Pradyumnan, P. P. (2012). Synthesis of solid solutions of Mn and Bi substituted V₂O₅ and substitutional effect in structural and optoelectronic behavior. *Physica B: Condensed Matter*, 407 (8), 1214–1218. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.01.098>
25. Venkatesh, R., Dhas, C. R., Sivakumar, R., Dhandayuthapani, T., Sudhagar, P., Sanjeeviraja, C., Raj, A. M. E. (2018). Analysis of optical dispersion parameters and electrochromic properties of manganese-doped Co₃O₄ dendrite structured thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 122, 118–129. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.06.015>
26. Ma, Y.-P., Yu, P. C., Lampert, C. M. (1991). Development of laminated nickel/manganese oxide and nickel/niobium oxide electrochromic devices. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion X*. doi: <https://doi.org/10.1117/12.49216>
27. Chen, N., Su, G., Liu, W., Cao, L.-X., Ma, D.-W., Qi, X.-Y. (2014). Electrodeposition and properties of Mn-doped NiO thin films. *Journal of Materials Engineering*, 11, 67–72. doi: <http://doi.org/10.11868/j.issn.1001-4381.2014.11.012>
28. Kotok, V., Kovalenko, V. (2017). The electrochemical cathodic template synthesis of nickel hydroxide thin films for electrochromic devices: role of temperature. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (11 (86)), 28–34. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.97371>
29. Kotok, V., Kovalenko, V. (2017). Electrochromism of Ni(OH)₂ films obtained by cathode template method with addition of Al, Zn, Co ions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (12 (87)), 38–43. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.103010>
30. Liu, B., Wang, X. Y., Yuan, H. T., Zhang, Y. S., Song, D. Y., Zhou, Z. X. (1999). Physical and electrochemical characteristics of aluminium-substituted nickel hydroxide. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (7), 853–858. doi: <http://doi.org/10.1023/A:1003537900947>
31. Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R. (2015). QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *Journal of Applied Crystallography*, 48 (2), 598–603. doi: <https://doi.org/10.1107/s1600576715002319>