

Исследование характеристик сульфидированных электрохромных пленок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ПВС, осажденных на прозрачных подложках

В. А. Коток, В. Л. Коваленко, Р. К. Нафеев, Е. С. Мельник

Отримання нових типів композитних покриттів для різних цілей є важливим напрямком хімії. Синтез гідроксидно-сульфидних композитних сполук може бути корисним у різних сферах прикладної електрохімії.

За допомогою простого двоетапного методу були сформовані тонкі плівки, що складаються з гідроксид-сульфіду нікелю-полівінілового спирту. Одержання композиту гідроксид-сульфід нікелю-полівініловий спирт було реалізовано за допомогою витримки сформованого на електроді зі скла з електропровідним основою композитного покриття гідроксид нікелю-полівініловий спирт у розчині 0.03 М Na_2S протягом 10 хвилин. Утворення нікелю сульфід у на поверхні гідроксиду нікелю було показано непрямыми методами. Було показано, що змін морфології після обробки електрода в розчині натрію сульфід не відбулося.

В результаті обробки змінилися електрохімічні та електрохромні характеристики. Спостерігалось деяке погіршення середньої глибини затемнення з показника 55 % до 49 % для електрода, що містить сульфід нікелю. Електрохімічні характеристики також частково погіршилися після формування сульфідної плівки, а саме питомі ємності, які пішли на проходження анодних та катодних процесів. Проте ефективність за питомими ємностями збільшилася з 83 до 87 % для обробленої у сульфіді плівки. Незважаючи на це, даний простий спосіб розглядається як потенційно перспективний для формування електродів із застосуванням в інших електрохімічних пристроях.

Крім того, завдяки обробці розчину сульфід натрію стало можливим орієнтовно визначити розміри кластрів гідроксиду нікелю в композитному покритті гідроксид-нікелю-полівініловий спирт. Зазначені кластери не перевищували розміру 430 нм, що практично дорівнювало нижній межі довжини хвилі видимого спектру.

Ключові слова: електрохромізм, гідроксид нікелю, сульфід нікелю, плівка, композитне покриття, полівініловий спирт.

1. Введение

Оксиды и гидроксиды металлов прочно заняли место среди материалов, используемых в электронных компонентах [1, 2], солнечных батареях [3], химических источниках тока [4, 5], датчиках [6] и других устройствах [7, 8]. Наноструктурированные оксидные и гидроксидные материалы расширяют возможности существующих систем за счет улучшения их характеристик.

Одними из таких материалов являются оксидно-гидроксидные соединения никеля [9]. Последние вследствие уникальных свойств форм, в которых никель находится в степенях окисления $2+$ и $3+$, а также высокой обратимости их перехо-

да между собой используются в электродах аккумуляторов [10] и суперконденсаторов [11]. Перспективным направлением использования этих соединений является электрокаталитическая деактивация веществ [12], электроокисление соединений в топливных элементах [13], активные элементы датчиков [14] и т.д.

Актуальным направлением использования оксидно-гидроксидных соединений на основе никеля являются элементы так называемых «Умных окон». Пленки из оксидов и гидроксидов никеля, полученные специальными способами, прозрачные, а при электрохимическом окислении приобретают темно-коричневую окраску [15]. При этом подводя строго дозированное количество электричества, можно получать разные степени окраски от едва заметной тонировки до абсолютно непрозрачного состояния.

Согласно информации Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии (США) [16], использование таких окон способно снижать потребление электричества необходимого для охлаждения помещений наполовину, а также снижать нагрузку на электросети в пиковые периоды потребления. Использование таких устройств, при условии постоянного увеличения температур окружающей среды для экономии энергоносителей, а также для увеличения комфорта, является важным вопросом. Таким образом, разработка новых материалов, методов обработки и технологий создания электрохромных устройств остается актуальной задачей современных прикладных наук.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Гидроксид никеля в электродах щелочных аккумуляторов, суперконденсаторах, а также в электрохромных элементах «Умных окон» работает достаточно обратимо. Несмотря на высокую обратимость реакции и, как следствие, возможность использовать в указанных группах электрохимических устройств, исследователи постоянно делают попытки повысить удельные характеристики электродов на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При этом основных подходов к повышению характеристик качественно три: использование наноструктурированного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [17], использование добавок [18], допирование [19] или изготовление композитов гидроксида никеля [20] и комбинированный подход [21].

Одним из используемых приемов для улучшения удельных характеристик активных веществ на основе гидроксида никеля является получение комбинированных гидроксидных сульфидсодержащих композитов.

Так, например, в работе [22] синтезировали нанокомпозит гидроксида и сульфида никеля для электродов ассиметричных суперконденсаторов. Исследователями было показано, что электроды показывали 108 Кл/г при плотности тока нагрузке 3 А/г. Исследователями также отмечается, что электроды работали даже при плотности тока 50 А/г и окне потенциалов в 0,65 В.

В другой работе [23], также касающейся Ni-Zn суперконденсатора-батареи с электролитом на водной основе, были синтезированы тонкие листы из сульфида никеля с добавлением молибдена со слоями из двойного гидроксида Ni-Co ($\text{Mo-NiS}_2@\text{NiCo-LDH}$). Синтезированный материал показал высокую емкость 325.6 мА·ч/г (2604.8 Ф/г) при 1 А/г.

Двумерные наноллисты гидроксида-сульфида никеля, нанесенные на наносферы из CdS был исследованы в качестве сокатализатора для фотокаталитического выделения водорода [24]. В исследовании показано, что скорость фотокаталитического выделения H_2 для синтезированного материала в 46 раз выше, чем у CdS. Кроме того, фотокаталитическая стабильность CdS в таком материале существенно улучшается в условиях облучения видимым светом.

Также в [25] было показано существенное увеличение каталитической активности выделения кислорода на двойном гидроксиде Ni-Fe с пленочным покрытием, на подложке с массивами наноллистов Ni_3S_2 на пеноникеле.

Множество примеров гидроксидно-сульфидных или оксидно-сульфидных систем известно и для других металлов кроме никеля.

Авторами в [26] было показано, что материал, состоящий из массивов сульфида кобальта наноллистов на основе из гидроксида алюминия, имеют высокую емкость и стабильность. При этом исследователи показали, что емкость достигает 1503 Ф/г при плотности тока 2 А/г, а удельной емкости составляет 91 % от теоретической при плотности тока 50 А/г.

Группой исследователей были синтезированы гетероструктуры WS_2-WO_3 для литий-серных батарей [27]. Последние во время электрохимических испытаний показали высокую стабильность параметров при циклировании - снижение емкости на 0.06 % на каждый цикл в течение 500 циклов при токовой нагрузке 0.5 от полной емкости.

Как видно из приведенных примеров, смешанные гидроксиды(оксиды) и сульфиды металлов проявляют повышенные электрохимические характеристики. Тем не менее, до сих пор не было предпринято попыток применить подобные материалы в электрохромных элементах.

3. Цель и задачи исследования

Целью данного исследования являлось определение возможности повышения удельных характеристик электрохромного покрытия на основе $Ni(OH)_2$ с помощью частичного сульфидирования.

Поставленная цель предполагала решение ряда задач:

- провести сульфидирование и оценить изменения в морфологии и оптических свойствах после проведения процесса;
- определить электрохимические и электрохромные характеристики сульфидированных осадков композитного электрохромного покрытия на основе гидроксида никеля (II).

4. Материалы и методы исследования

Получение композитного электрохромного покрытия было проведено на основы из стекла, покрытые оксидом олова, допированным фтором (FTO стекло). Удельное поверхностное сопротивление основы было ≤ 10 Ом/кв (Китай, Китай, Zhuhai Kaivo Optoelectronic Technology Co. Ltd).

Перед нанесением покрытия основы обрабатывали за несколько шагов. Сначала субстраты протирали пастой из Na_2SO_4 . Далее следовала промывка

проточной и дистиллированной водой, а также обработка в 96 % этиловом спирте при облучении ультразвуком (60 Вт, 41500 Гц).

Формирование осадков $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -поливинилового спирта (ПВС) проводилось катодным темплатным методом в следующем режиме:

- раствор 0.01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 5 % ПВС;
- осаждение на катоде плотностью тока 0.1 мА/см²;
- длительность осаждения 10 мин.

После электроосаждения образцы промывали от водорастворимых солей в дистиллированной воде при 30 °С, 10 минут и сушили в течение 1 суток при комнатной температуре.

Модификация готового электрода производилась через сульфидирование выдержкой в течение 10 минут электрода с электрохромным покрытием в растворе сульфида натрия. В экспериментах использовали 0.03 М раствор сульфида натрия. Для приготовления использовали кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации ХЧ.

4. 1. Электрохромные и электрохимические характеристики

Электрохимические характеристики оценивались потенциодинамическим методом. Подключение электрода шло по трехэлектродной схеме. Потенциал разворачивали от +201 до +751 мВ относительно нормального водородного электрода при скорости 1 мВ/с. Хлорсеребряный электрод в насыщенном хлориде калия был использован как электрод сравнения. Ячейка была сделана из прозрачного полиметилметакрилата. Противоелектродом служила никелевая фольга. Параллельно с определением электрохимических характеристик электродов также записывали изменения прозрачности пленки.

Установка для определения электрохромных и электрохимических характеристик состояла из источника света (5500 К, Китай), прозрачной ячейки с электролитом (0.1 М КОН), регистрирующего фотосопротивления, электронного потенциостата (Elins P-8, Россия), АЦП (Е-154, Россия) и стабилизированного блока питания. Принцип работы установки рассмотрен в [28].

Удельная емкость анодных и катодных процессов определяли интегрированием циклических вольтамперных кривых во времени методом трапеций.

4. 2. Морфология и визуальная оценка электродов

Морфологию пленок исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ-106И, Украина), а также оптического микроскопа (OSEELANG, Китай) и цифровым окуляром (Belona, Китай) с программным обеспечением, которое позволяло делать фотографии и определять размеры частиц. Измерения производили при максимальном увеличении, используя иммерсионное масло для оптических измерений (Турция).

Кроме того, для оценки изменений при сульфидировании делали фотографии электродов с пленками.

5. Результаты электрохимических и электрохромных характеристик осадков электрохромных электродов до и после сульфидирования

5. 1. Результаты проведения сульфидирования, изучение изменений в морфологии и оптических свойствах сульфидированного электрода

На рис. 1 представлены фотографии двух электродов – один с полученной пленкой без сульфидной обработки, второй с пленкой, которая была обработана в растворе сульфида натрия. Как видно из представленных фотографий (рис. 1) обработка влияет на цвет электрода. Скорее всего, изменение цвета связано с прохождением следующей твердофазной реакции (1):

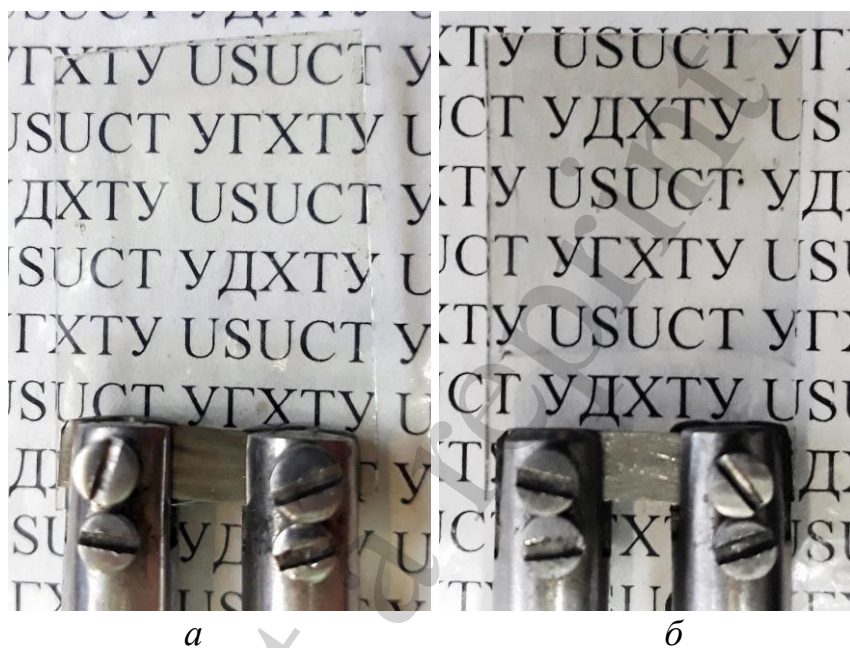


Рис. 1. Фотографии электродов: *а* – после получения электрохромного покрытия; *б* – после сульфидирования полученного электрохромного покрытия

Такое предположение связано с тем, что пленка на электроде приобретает окраску серого цвета, что скорее всего, связано с образованием на поверхности гидроксида никеля тонкого слоя сульфида никеля. Стоит отметить, что в чистом виде NiS образует кристаллы черного цвета.

Для понимания влияния подобной обработки на морфологию обработанного сульфидом образца были сделаны фотографии электронным и оптическим микроскопом – рис. 2, *а*, *б*.

Анализ электронной микроскопии поверхности пленки показал, что пленки однородные, относительно плоские и мало отличаются от аналогичных пленок без обработки [29].

Оптическая микроскопия в свою очередь показала наличие более интенсивно окрашенных кластеров. При этом размер этих кластеров был менее 430 нм (0.43 мкм) – рис. 2, *б*, *в*.

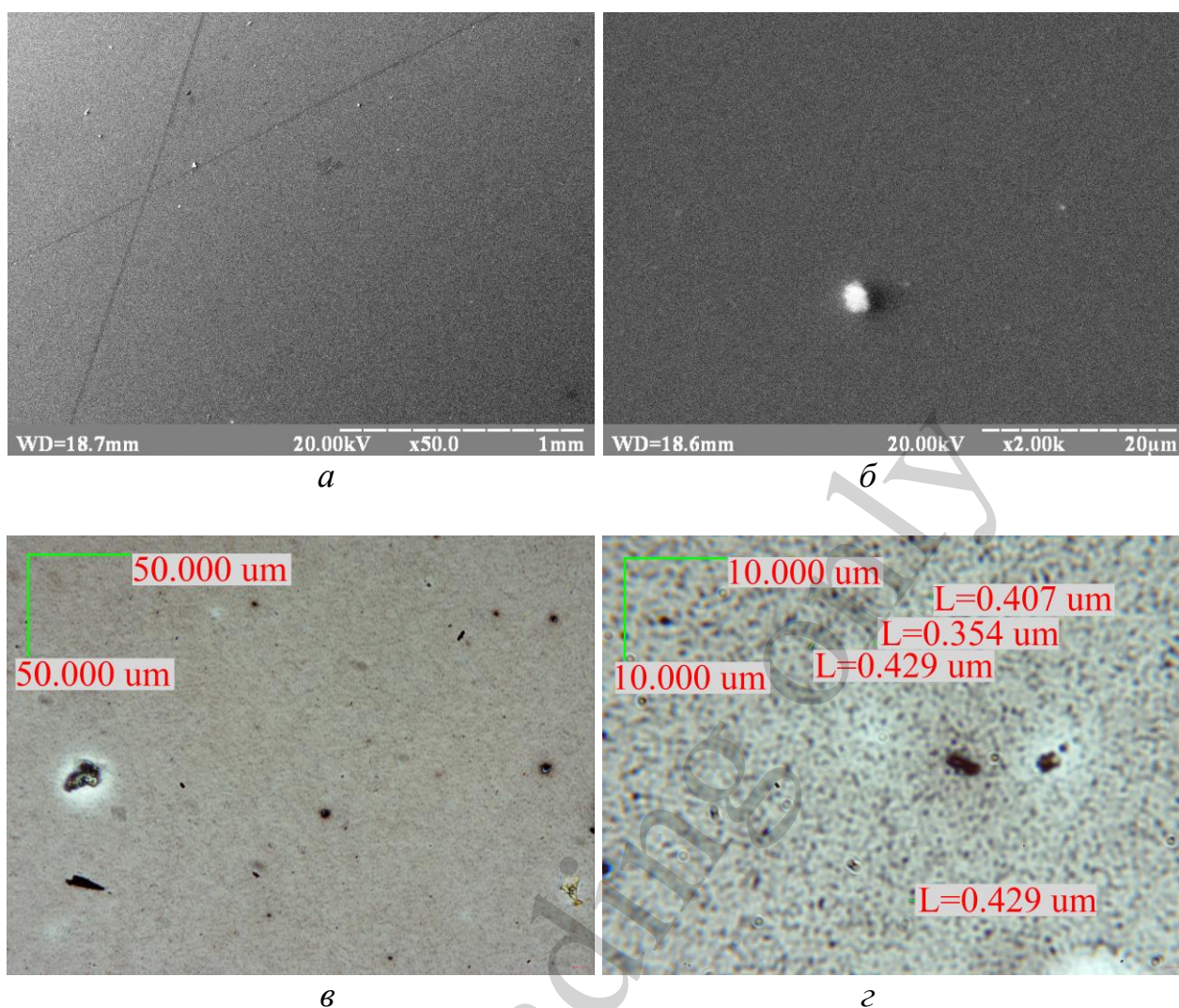


Рис. 2 Микрофотографии электрода с электрохромной пленкой после сульфидирования: *а, б* – электронная микроскопия; *в, г* – оптическая микроскопия

5. 2. Изучение электрохимических и электрохромных свойств электродов

Для адекватного сравнения влияния сульфидной обработки один и тот же электрод после циклирования в описанном режиме обрабатывали в растворе сульфида, промывали в дистиллированной воде и снова циклировали. Циклические вольтамперные кривые (ЦВА) для электрода до и после обработки представлены на рис. 3. Для необработанного электрода анодный пик соответствует прохождению прямой реакции (2) и (3), а катодный прохождению этой же реакции в обратную сторону



При этом наблюдается некоторое снижение высоты и положения при циклировании, что показано стрелками.

Для электрода после обработки картина резко меняется – на первом цикле возникает небольшой анодный пик, который на дальнейших циклах исчезает. В то же время на катодной части кривой возникают два пика разной интенсивности. Приведенные признаки для электрода после сульфидной обработки однозначно указывают на изменение состава, и таким образом, электрохимических свойств пленки.

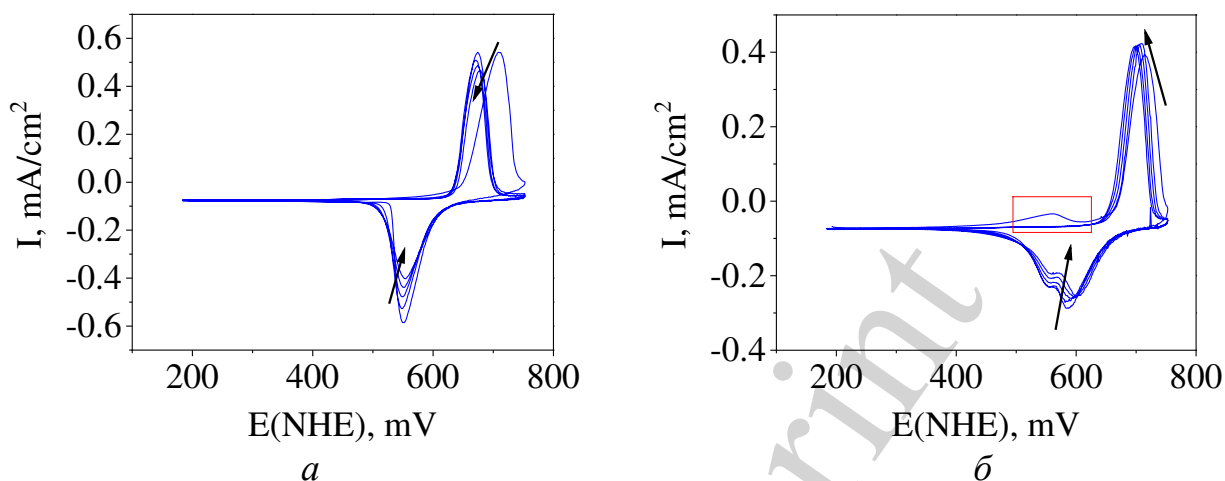


Рис. 3 Циклические вольтамперные характеристики электродов (стрелками указано изменения положения и высоты пиков во время циклирования): *а* – необработанного электрохромного покрытия; *б* – после сульфидирования полученного электрохромного покрытия

Поскольку параллельно с электрохимическим циклированием пленок записывали их изменение прозрачности (T , %), то по приведенным на рис. 4 характеристикам можно судить об изменениях электрохромных свойств пленки. Следует отметить две важные особенности, которые отличают поведение пленок до и после обработки. Первая особенность состоит в том, что обработанный сульфидом электрод имеет меньшую, чем 100 % прозрачность и перед затемнением сначала освещается (рис. 4, *з*), чего не происходит для необработанного электрода (рис. 4, *б*). Интересно, что указанное поведение обработанного сульфидом электрода, наблюдается только раз и точно соответствует по времени возникновению малого анодного пика на первом цикле ЦВА, который выделен красным квадратом (рис. 3, *б*).

Вторым отличием в поведении электродов является меньшая степень затемнения электрода после обработки – рис. 4, *в*, по сравнению с этим же электродом после обработки – рис. 4, *а*. Тут под глубиной затемнения подразумевается разница между прозрачностью в полностью осветленном и затемненном состояниях электрода на каждом цикле осветления-затемнения [29].

Стоит отметить, что кроме изменения глубины затемнения несколько изменяется форма кривой затемнения-осветления электрода до и после обработки.

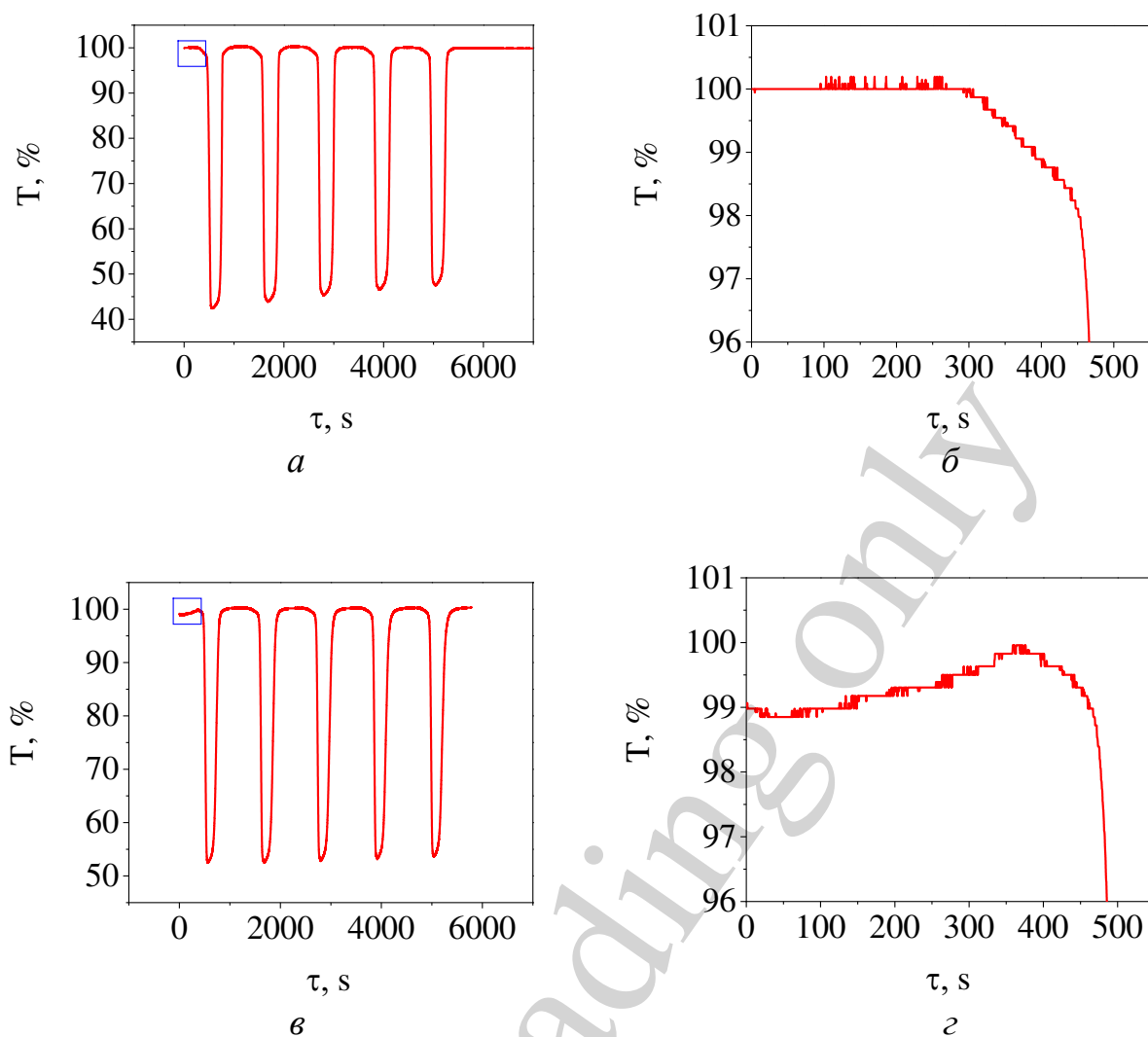


Рис. 4 Кривые изменения прозрачности электродов: *а* – необработанного электрохромного покрытия; *б* – увеличенная начальная область кривой для необработанного электрохромного покрытия; *в* – после сульфидирования полученного электрохромного покрытия; *г* – увеличенная начальная область кривой для электрохромного покрытия после сульфидирования

6. Обсуждение результатов исследований характеристик необработанного и обработанного в сульфиде электрохромных электродов

Анализируя данные оптической микроскопии, можно сделать предварительный вывод о размерах кластеров гидроксида никеля в композитной электрохромной пленке поливиниловый спирт – гидроксид никеля. Ориентировочно, эти кластеры составляют размер около 400 нм, что соответствует нижней границе длины волны видимого света. Определить эти размеры удалось после обработки пленки, поскольку осадок сульфида никеля на поверхности гидроксида никеля фактически обозначил цветом где находятся границы кластеров.

Изменение цвета согласно нашим предположениям связано с образованием сульфида никеля (II). Согласно мнению авторов, твердофазный переход $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiS}$ стал возможен из-за разницы произведения растворимости (ПР)

осадка гидроксид никеля $2 \cdot 10^{-15}$ – $6.3 \cdot 10^{-18}$ [30] и α , β и γ модификации NiS $3.2 \cdot 10^{-19}$, $1 \cdot 10^{-24}$, $2.0 \cdot 10^{-26}$ соответственно. Таким образом, любая из модификаций может образовываться поскольку ПР гидроксида как минимум на порядок больше, чем любая из форм сульфида.

Стоит отметить, что электрод с пленкой гидроксида никеля и обработкой в сульфиде больше той, что была использована в данной серии экспериментов (10 мин) не приводила к большей окраске электрода. Это может обозначать, что сразу же образуется очень тонкая и плотная пленка сульфида на поверхности гидроксида, которая препятствует дальнейшему процессу перехода $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в NiS. При этом образование сульфида косвенно подтверждают, как электрохимические, так и оптические характеристики.

Так электрод после сульфидной обработки имел небольшой анодный пик окисления только на первом цикле (рис. 3, б) и в то же время происходило осветление пленки (рис. 4, в, г). Предполагается, что в этот момент происходит окисление NiS (S^{2-}) и одновременно с этим исчезает серая окраска у электрода (электрод становится прозрачнее из-за исчезновения черного NiS):



После разовой трансформации NiS (черный) в $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (прозрачный) процесс на следующих циклах не повторяется. Возможность данного процесса связана с тем, что сульфид-ион может легко окисляться – реакция (5).



В свою очередь, гидроксид никеля, полученный в результате реакции (4), имеет, судя по всему, имеет характеристики отличные от исходного, что предполагает другие электрохимические свойства. Это может объяснить появление второго катодного пика при 600 мВ – рис. 3, а, б. Это связано с тем, что разные по составу, структуре и модификации типы гидроксидов никеля имеют разные потенциалы окисления и восстановления [31].

Несмотря на образование сульфида никеля на поверхности гидроксида в композите гидроксид никеля-поливиниловый спирт, характеристики обработанного электрода ухудшились – рис. 5. У необработанной пленки были больше удельные емкости анодного и катодного процессов (рис. 5, а) и выше средняя глубина затемнения (D , %). Хотя, отношение катодной к анодной емкости было выше у сульфидированной пленки (рис. 5, б).

Очевидно, что обработка в сульфиде изменяет характеристики электрохимической пленки.

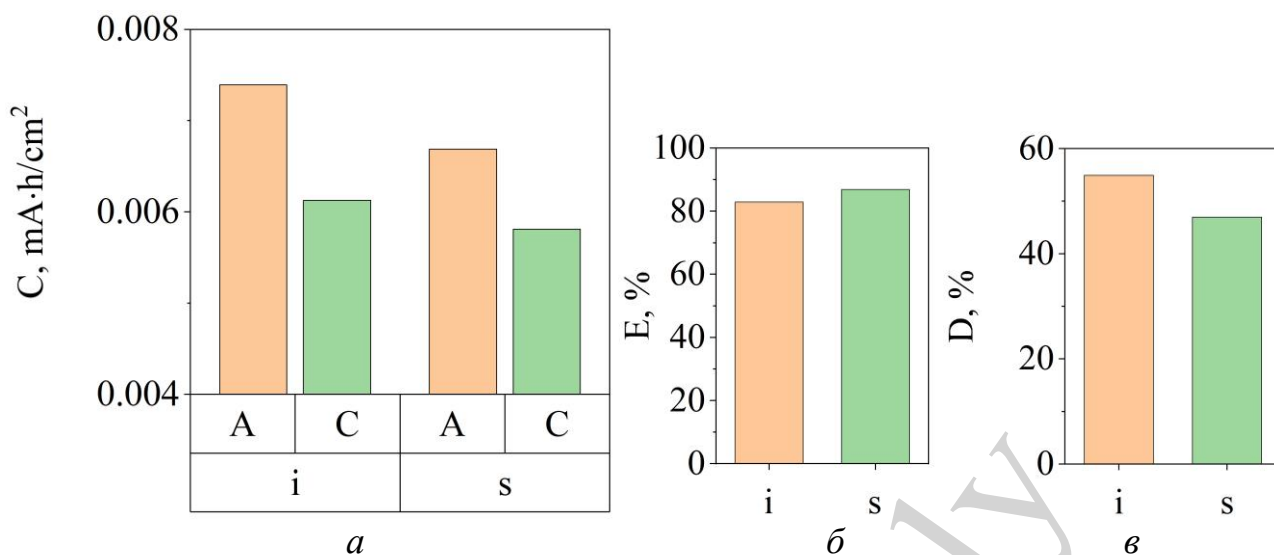


Рис. 5 Обобщенные характеристики для электродов: *i* – без обработки, *s* – для сульфидированного электрода: *a* – удельные емкости анодного (А) и катодного (С) процессов; *б* – отношение катодной к анодной емкости электродов на пятом цикле; *в* – средняя глубина затемнения для электродов

Несмотря на то, что показанный способ не приводит к улучшению электрохимических характеристик электрода, тем не менее он потенциально может оказаться полезным. Представленный способ может быть использован для формирования электродов эффективных для каталитического окисления органических веществ в топливных элементах или в процессе деактивации сточных вод. Также указанный метод может быть полезен при формировании разнообразных датчиков [32].

Интересным в плане развития данного направления исследований представляется использование данного композита для формирования электродов разложения воды для синтеза водорода. Для этого указанный композит может быть сформирован на металлической подложке и кальцинирован при высокой температуре с получением оксидно-сульфидно-металлических смешанных пленок с возможным наличием элементарного углерода. Подобные пленки уже нашли применение при электрохимическом выделении водорода. Однако наличие органических веществ может приводить к частичному восстановлению оксидов до металлов, что будет влиять на морфологию и структуру результирующего композита. Такие особенности могут положительно влиять на качественные характеристики каталитических свойств финального композитного слоя на электроде.

Данное исследование имеет некоторые ограничения, которые могут быть элиминированы в дальнейших экспериментах. К таковым ограничениям необходимо отнести отсутствие экспериментов, связанных с проверкой свойств формируемых пленок на наличие и величину электрокаталитических свойств.

7. Выводы

1. Предположен простой, быстрый способ сульфидирования электродов, содержащих гидроксид никеля, путем выстоя в растворе 0.03 M Na₂S в течение

10 минут. Данный способ потенциально может быть полезен для формирования электродов для разных электрохимических назначений;

2. С помощью способа были приблизительно определены размеры кластеров гидроксида никеля в композитной электрохромной пленке $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -поливиниловый спирт, которые были приблизительно 400 нм.

Литература

1. Park, J.-S., Jeong, J. K., Mo, Y.-G., Kim, S. (2009). Impact of high-k TiO_x dielectric on device performance of indium-gallium-zinc oxide transistors. *Applied Physics Letters*, 94 (4), 042105. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3075612>
2. Sandana, V. E., Razeghi, M., McClintock, R., Rogers, D. J., Teherani, F. H., Bove, P. (2019). p-Type thin film field effect transistors based on lithium-doped nickel oxide channels grown by pulsed laser deposition. *Oxide-Based Materials and Devices X*. doi: <https://doi.org/10.1117/12.2520124>
3. Fahim, Z. M. E., Aicha, Y. A., Bouzzine, S. M., Bouachrine, M., Hamidi, M. (2018). Modulation on Dye/ TiO_2 Bending Energy and Charge Transfer to High Performance Triphenylamine Based Sensitizers in Solar Cells: A DFT Study. 2018 6th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC). doi: <https://doi.org/10.1109/irsec.2018.8702924>
4. Takeuchi, E. S., Keister, P. (1985). Effect of silver content on the performance of primary lithium/silver vanadium oxide batteries. Paper presented at the Electrochemical Society Extended Abstracts, 85-2, 195–196.
5. Umamaheswari, S., Kalaignan, G. P., Vasudevan, T. (2004). Effect of electrode additives on the electrochemical behaviour of porous cadmium hydroxide electrode for alkaline secondary battery system. *Transactions of the SAEST (Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology)*, 39 (3), 64–73.
6. Machini, W. B. S., Martin, C. S., Martinez, M. T., Teixeira, S. R., Gomes, H. M., Teixeira, M. F. S. (2013). Development of an electrochemical sensor based on nanostructured hausmannite-type manganese oxide for detection of sodium ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 674–680. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.030>
7. Saidi, N. N. A., Wahid, M. H. A., Poopalan, P., Ahmad Hambali, N. A. M., Shahimin, M. M., Sahbudin, U. K. et. al. (2016). Effect of dopant thickness variation in zinc oxide infrared LED. 2016 3rd International Conference on Electronic Design (ICED). doi: <https://doi.org/10.1109/iced.2016.7804673>
8. Chen, B., Xu, X., Zou, S., Wang, Y., Zou, B., Zhong, H., Rogach, A. L. (2017). Single Source Precursor Chemical Vapor Decomposition Method to Fabricate Stable, Bright Emissive Aluminum Hydroxide Phosphors for UV-Pumped White Light-Emitting Devices. *Advanced Optical Materials*, 6 (3), 1701115. doi: <https://doi.org/10.1002/adom.201701115>
9. Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C., MacDougall, B. R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 471 (2174), 20140792. doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>

10. Kotok, V., Kovalenko, V. (2018). Definition of the aging process parameters for nickel hydroxide in the alkaline medium. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (12 (92)), 54–60. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.127764>
11. Kotok, V., Kovalenko, V. (2017). Optimization of nickel hydroxide electrode of the hybrid supercapacitor. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6 (85)), 4–9. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.90810>
12. Wu, T.-N. (2007). Electrocatalytic oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) in aqueous solution at a nickel electrode. *Chemosphere*, 69 (2), 271–278. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.021>
13. Wang, D., Yan, W., Vijapur, S. H., Botte, G. G. (2012). Enhanced electrocatalytic oxidation of urea based on nickel hydroxide nanoribbons. *Journal of Power Sources*, 217, 498–502. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.029>
14. Guo, S., Zhang, C., Yang, M., Zhou, Y., Bi, C., Lv, Q., Ma, N. (2020). A facile and sensitive electrochemical sensor for non-enzymatic glucose detection based on three-dimensional flexible polyurethane sponge decorated with nickel hydroxide. *Analytica Chimica Acta*, 1109, 130–139. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.02.037>
15. 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>
16. Smart Windows: Energy Efficiency with a View. URL: <https://www.nrel.gov/news/features/2010/1555.html>
17. Eom, S., Jung, J., Kim, D.-H. (2021). The Phase and Morphology of Hydrothermally Synthesized Nanostructured Nickel/nickel Hydroxides and Their Supercapacitor Application. *New Physics: Sae Mulli*, 71 (6), 500–505. doi: <https://doi.org/10.3938/npsm.71.500>
18. Zhu, W.-H., Ke, J.-J., Yu, H.-M., Zhang, D.-J. (1995). A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives. *Journal of Power Sources*, 56 (1), 75–79. doi: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)80011-5](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)80011-5)
19. Liu, C. J., Xing, C. X., Chen, S. J., Li, Y. W. (2010). Structure and Electrochemical Performance of Amorphous Nickel Hydroxide Doped with La and Al. *Materials Science Forum*, 663-665, 1217–1220. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.663-665.1217>
20. He, W.-X., Li, X.-S., Zhang, Y.-Q. et. al. (2015). Study on the preparation and electrochemical performances of nickel hydroxide/graphene composites. *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*, 44 (12), 3681–3686.
21. Li, L., Liu, X., Liu, C., Wan, H., Zhang, J., Liang, P. et. al. (2018). Ultra-long life nickel nanowires@nickel-cobalt hydroxide nanoarrays composite pseudocapacitive electrode: Construction and activation mechanism. *Electrochimica Acta*, 259, 303–312. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.190>
22. Nath, A. R., Sandhyarani, N. (2020). SILAR deposited nickel sulphide-nickel hydroxide nanocomposite for high performance asymmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 356, 136844. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136844>

23. Shi, M., Zhao, M., Jiao, L., Su, Z., Li, M., Song, X. (2021). Novel Mo-doped nickel sulfide thin sheets decorated with Ni–Co layered double hydroxide sheets as an advanced electrode for aqueous asymmetric super-capacitor battery. *Journal of Power Sources*, 509, 230333. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230333>
24. Xie, Y. P., Zheng, Y., Yang, Y., Jiang, R., Wang, G., Zhang, Y. et. al. (2018). Two-dimensional nickel hydroxide/sulfides nanosheet as an efficient cocatalyst for photocatalytic H₂ evolution over CdS nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 514, 634–641. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.080>
25. Zou, X., Liu, Y., Li, G.-D., Wu, Y., Liu, D.-P., Li, W. et. al. (2017). Ultrafast Formation of Amorphous Bimetallic Hydroxide Films on 3D Conductive Sulfide Nanoarrays for Large-Current-Density Oxygen Evolution Electrocatalysis. *Advanced Materials*, 29 (22), 1700404. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201700404>
26. Cha, J., Park, E. B., Han, S. W., Kim, Y. D., Jung, D. (2019). Core-Shell Structured Cobalt Sulfide/Cobalt Aluminum Hydroxide Nanosheet Arrays for Pseudocapacitor Application. *Chemistry – An Asian Journal*, 14 (3), 446–453. doi: <https://doi.org/10.1002/asia.201801749>
27. Zhang, B., Luo, C., Deng, Y., Huang, Z., Zhou, G., Lv, W. et. al. (2020). Optimized catalytic WS₂–WO₃ heterostructure design for accelerated polysulfide conversion in Lithium–Sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 10 (15), 2000091. doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202000091>
28. Kotok, V., Kovalenko, V. (2021). A study of the possibility of conducting selective laser processing of thin composite electrochromic Ni(OH)₂-PVA films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (12 (109)), 6–15. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.225355>
29. Kotok, V. A., Kovalenko, V. L., Zima, A. S., Kirillova, E. A. Burkov, A. A., Kobylinska, N. G. et. al. (2019). Optimization of electrolyte composition for the cathodic template deposition of Ni(OH)₂-based electrochromic films on FTO glass. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 14 (2), 344–353. URL: http://www.arnpjournals.org/jeas/research_papers/rp_2019/jeas_0119_7562.pdf
30. 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>
31. Kovalenko, V., Kotok, V. (2018). Comparative investigation of electrochemically synthesized ($\alpha+\beta$) layered nickel hydroxide with mixture of α -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (6 (92)), 16–22. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125886>
32. Mironyak, M., Volnyanska, O., Labyak, O., Kovalenko, V., Kotok, V. (2019). Development of a potentiometric sensor sensitive to polysorbate 20. *EUREKA: Physics and Engineering*, 4, 3–9. doi: <https://doi.org/10.21303/2461-4262.2019.00942>