

С.С. Фоманюк, Ю.С.Краснов, Г.Я. Колбасов

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК $\text{Ni}(\text{OH})_2$ В АТМОСФЕРІ СО ТА ХЛОРУ

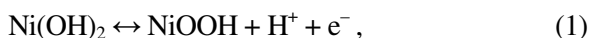
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

Методом катодного осадження одержано пористі плівки гідроксиду нікелю. Дослідження кінетики оптичних перетворень в таких плівках при дії СО та Cl_2 , показали, що зміна їх забарвлення відбувається за рахунок окисно-відновних реакцій з $\text{Ni}(\text{OH})_2$ або NiOOH при взаємодії з газами – окисниками (Cl_2) або відновниками (СО). Встановлено, що катодно-осаджені плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ перспективні для використання як газохромні оптичні матеріали при визначенні малих концентрацій (0.2–1 об. %) СО та Cl_2 в повітрі.

Ключові слова: газохромний ефект, гідроксид нікелю, оптичні сенсори СО та Cl_2

ВСТУП

Висока ефективність та контраст забарвлення плівок гідроксиду нікелю робить його найбільш поширеним анодним електрохромним матеріалом [1]. Процеси забарвлення і знебарвлення гідроксиду нікелю відбуваються за рахунок електрохімічної реакції, яку можна описати рівнянням [2]:



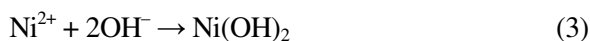
де NiOOH – окиснена форма гідроксиду нікелю, що забарвлена в темно-коричневий колір, а $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – прозора відновлена форма.

При хеміхромних перетвореннях, на відміну від електрохромних, процеси окиснення та відновлення не розділені один від одного міжелектродним простором – вони відбуваються в об'ємі або на поверхні [3]. Хеміхромні матеріали застосовують для аналізу хімічного складу розчинів та газів. Матеріали 1-го та 2-го типів, до яких належить більшість розчинних в воді барвників, що змінюють своє забарвлення залежно від дії певного класу іонів, широко застосовують в хімічному аналізі [4]. Твердотільні хеміхромні речовини 3-го типу, до яких належать і оксиди перехідних металів, також за певних умов можна застосовувати як чутливі елементи на певний вид іонів [5]. Такі матеріали застосовують також і в оптичних газових сенсорах [3]. Як і в електрохромних реакціях, де основну роль у зміні кольору відіграє селективний іон – окисник чи відновник, зміна кольору забарвлення плівки залежить від хімічної активності газу, який здатен утворювати з її

хеміхромною речовиною стійкі нерозчинні сполуки [3]. Для прикладу можна навести такі системи, як триоксид вольфраму з платиновим каталізатором [6], який, як і при електрохромних перетвореннях, при дії водню забарвлюється в синій колір, а також плівки фталоціаніну родію, що при електрохромних і хеміхромних перетвореннях змінюють своє забарвлення з синього до безбарвного стану завдяки утворенню сполук з хлором [7]. Літературні дані про хеміхромні властивості плівок гідроксиду нікелю мало представлені, як і дослідження їх електрохромних властивостей [8, 9], хоча їх хімічна стійкість при дії газів з сильними окисними [8] або відновними властивостями [9] робить їх перспективним оптичним матеріалом, який можна застосовувати в газових сенсорах.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ отримують багатьма відомими методами, загалом їх можна поділити на фізичні, хімічні та електрохімічні. Кожен з методів отримання впливає на процеси організації структури плівки, що складається з окремих кластерів $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [1]. Електрохімічне осадження оксиду нікелю, на відміну від інших методів його одержання, просте в застосуванні та не потребує спеціального вакуумного обладнання [10]. Електрохімічними методами плівки гідроксиду нікелю отримують трьома способами – анодуванням металічного нікелю [11], катодним та анодним осадженням [12, 13]. Найбільш зручний для застосування інтерферометричного контролю товщини є метод катодного осадження з розведених розчинів нітрату нікелю, оскільки розчини

осадження слабо-зеленого кольору забарвлення, прозорі та майже не поглинають видимого світла [14]. За рахунок відновлення нітрат-іонів за реакцією:



на катоді утворюються OH^- – іони, які взаємодіють з іонами Ni^{2+} , утворюючи плівку гідроксиду нікелю [15].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Плівки гідроксиду нікелю отримували методом катодного осадження в двохелектродному режимі постійним струмом густиною 0.4 mA/cm^2 з розчину 1 M нітрату нікелю. Вольт-амперометричні та інтерферометричні дослідження процесів катодного осадження плівок гідроксиду нікелю з нітратних розчинів показали, що більш рівномірні покриття осаджуються катодним струмом густиною $\sim 0.3 \text{ mA/cm}^2$. Для роздільного вимірювання товщини та показника заломлення таких плівок в процесі їх росту використовувався метод двопрменевої інтерферометрії. Метод заснований на одночасній реєстрації в процесі осадження плівки двох інтерферограм, що відповідають двом променям монохроматичного світла з різними кутами падіння [16].

Осаджені на скляному катоді з прозорим струмопровідним шаром SnO_2 оксидно-нікелеві плівки досліджували на предмет хімічного складу та морфології поверхні методами ІЧ – спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії. Реєстрація ІЧ-спектрів осадів проводилась на спектрофотометрі Spexord M80 в кюветах, виготовлених з КВг. Дослідження мікроструктури поверхні осаджених плівок оксиду нікелю проводилось на скануючому електронному мікроскопі JSM 6700F. Дослідження структури проводилось за допомогою дифрактометра ДРОН 2 на порошках гідроксиду нікелю. Визначення стехіометрії плівок гідроксиду нікелю проводилось за допомогою рентгенолюмінесцентного аналізу.

Оптичні властивості отриманих плівок досліджували на керованій від персонального комп'ютера вимірювальній установці, зібраній на основі спектрофотометра С302. Установка дозволяла вимірювати оптичні спектри плівок та зміну пропускання світла плівками від часу

при фіксованій довжині хвилі. Дослідження оптичних властивостей плівок в газовій атмосфері здійснювалось за допомогою стенда на базі газового генератора, приладу відбору газових проб, вимірювальних циліндрів та вимірювальної установки, зібраної на основі спектрофотометра С302 [17].

При приготуванні газових сумішей в газовому генераторі [17] були використані різні реагенти. Так, монооксид вуглецю отримували хімічним розкладом мурашино-кислого натрію дією концентрованої сірчаної кислоти. Хлор отримували хімічним окисненням соляної кислоти перманганатом калію. Вологість вихідних газових сумішей визначалась психрометричним методом по різниці показань сухого та зволоженого термометрів. Контроль вологості здійснювався за рахунок осушення газових сумішей при пропусканні їх через колонку з осушником (дрібнодисперсним порошком P_2O_5).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведені інтерферограми плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$, отримані під час її катодного осадження струмом 0.35 mA/cm^2 , для двох променів монохроматичного світла на $\lambda = 650 \text{ nm}$ з кутами падіння $\sim 0^\circ$ і 49° . Згідно розрахунку оптичних параметрів плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з цих інтерферограм методом, описаним в [16, 18], поточна товщина плівки пропорційна часу її осадження (рис. 1), кінцева товщина $d = 880 \text{ nm}$, а усереднене значення оптичного показника заломлення $n = 1.5$, що набагато менше за показник заломлення кристалічного оксиду нікелю $n = 2.37$. Таке ж значення n було одержано при вимірюванні показника заломлення катодно осадженої плівки гідроксиду нікелю методом еліпсометрії [14]. Це пов'язано з тим, що катодно осаджені оксидно-нікелеві плівки мають пористу структуру та містять хімічно зв'язану воду.

Дані ІЧ-спектроскопії (рис. 2) та рентгенофазового аналізу (рис. 3) плівок оксиду нікелю, отриманих катодним осадженням, показали, що вони складаються з $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [19], що має структуру, утворену з окремих двовимірних шарів, між якими розташовані молекули води, міцно зв'язані водневими містками з гідроксид-іонами ґратки, а також молекули адсорбованої води. Розшифровка ІЧ спектру показала, що широка та інтенсивна смуга при 3448 cm^{-1} відповідає

групі OH. Пік при 1632 см^{-1} пов'язаний з коливаннями молекул води; інтенсивна смуга поглинання 1383 см^{-1} характерна для міжшарового NO_3^- [20]. Валентне коливання 453 см^{-1} відповідає зв'язку нікель-кисень [19], у той час як коливання при 663 см^{-1} належить до утворення фази гідроксиду $Ni-O-H$ [19]. Рис. 3 показує різницю між знебарвленим та забарвленим (окисненим) станом $\alpha-Ni(OH)_2$. Уширені піки дифрактограм показують, що незалежно від ступеня окиснення гідроксиду нікелю його плівки знаходяться в аморфному стані.

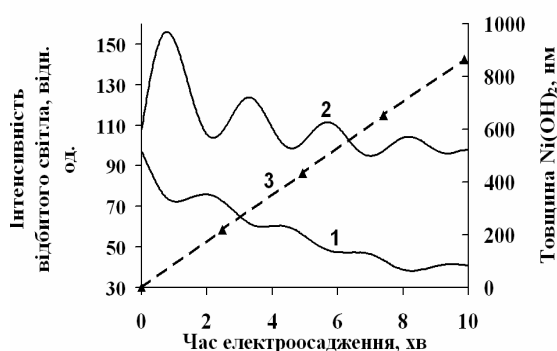


Рис. 1. Інтерферограми плівки $Ni(OH)_2$, отриманої при катодному осадженні струмом 0.35 мА/см^2 з $1\text{ М Ni(NO}_3)_2$, для двох променів монохроматичного світла ($\lambda = 650\text{ нм}$) з кутами падіння $\psi_1 \approx 0^\circ$ (1) і $\psi_2 = 49^\circ$ (2). Точками показана залежність товщини плівки $Ni(OH)_2$ від часу її осадження (3)

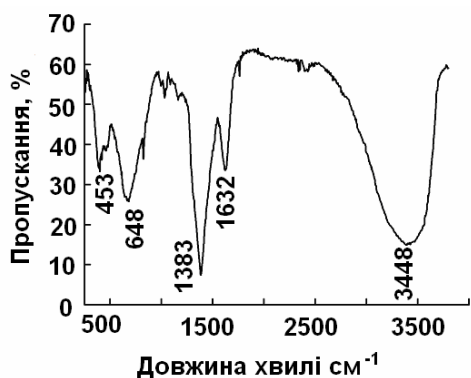


Рис. 2. Інфрачервоний спектр катодно-осадженої плівки $\alpha-Ni(OH)_2$

За допомогою рентгенолюмінесцентного аналізу на рис. 4 було встановлено, що отримані катодним осадженням плівки мають нестехіометричний склад $Ni(OH)_{1.8}$.

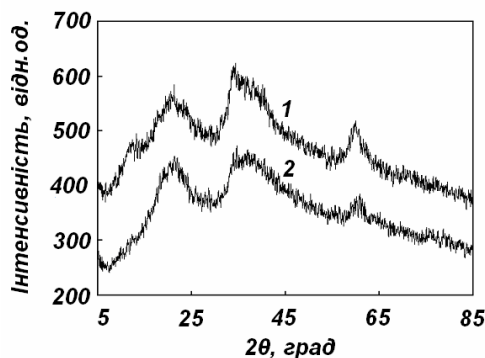


Рис. 3. Дифрактограми порошоків, одержаних з плівки гідроксиду нікелю після осадження (1) та її окиснення до $NiOOH$ (2)

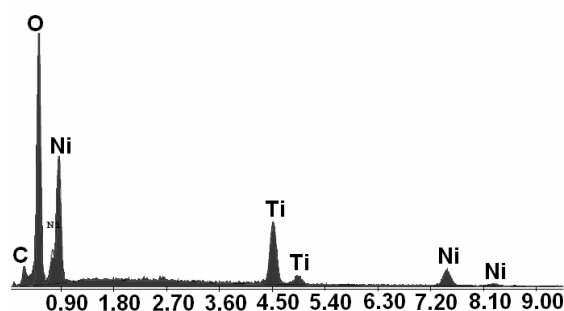


Рис. 4. Рентгенолюмінесцентний спектр плівки $Ni(OH)_2$ на титановій підкладці

Відомо, що тонкі нестехіометричні плівки гідроксиду нікелю по відношенню до стехіометричного гідроксиду нікелю мають покращені електрохромні властивості (з більшою швидкістю та ефективністю забарвлення). За рахунок нестехіометричного складу процеси спільної дифузії протонів і інжекції електронів в плівці відбуваються швидко та ефективно (з мінімальними затратами електроенергії); вони здатні змінювати колір власного забарвлення при проходженні електрохімічної реакції (1) [21].

Нами було визначено, що окрім електрохромних властивостей [22], такі плівки мають також газохромні властивості [23]. Ми вважаємо, що їх газохромний ефект за механізмом зміни кольору подібний до електрохромного, тобто зміна кольору також пов'язана з реакцією (1), але перенесення протонів та електронів з об'єму плівки здійснюється за рахунок зміщення рівноважного потенціалу при адсорбції газів з окисними або відновними властивостями. Електронна мікроскопія плівок показала, що при висушуванні плівок $\alpha-Ni(OH)_2$ при

25–30 °С частина води випаровується з плівок і утворюється структура з численними порами та капілярами рис. 5.

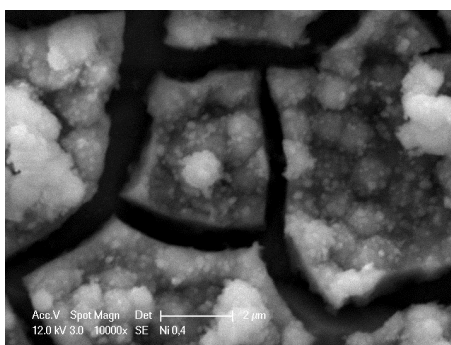
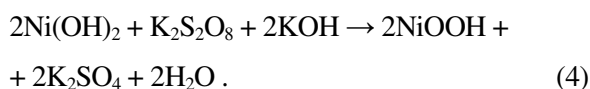


Рис. 5. Морфологія поверхні плівок гідроксиду нікелю, отриманих катодним осадженням з подальшим висушуванням при кімнатній температурі

Така морфологія поверхні плівки сприяє їх застосуванню як чутливих оптичних матеріалів до газів окисників чи відновників. За рахунок того, що в капіляри плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з розчином електроліту можуть проникати реагенти, які здатні змінювати ступінь окиснення $\text{Ni}(\text{OH})_2$, плівка взаємодіє з газовою фазою і оборотно змінює колір свого забарвлення. Тобто плівка виступає як матриця, в якій відбуваються гетерогенні окисно-відновні реакції, в результаті яких ступінь окиснення, а отже і колір забарвлення, змінюються. Так, наприклад, плівка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при контакті з розчином складу 0.1 моль/л KOH та 1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ окиснюється до NiOOH . В окисненому стані така плівка забарвлена в темно-коричневий колір і при контакті з CO , який по своїй природі є сильним відновником, плівка відновлюється і стає безбарвною. Забарвлення плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в електроліті відбувається за рахунок хімічної реакції:



При дослідженні газохромного знебарвлення плівки NiOOH монооксидом вуглецю було виявлено, що процес газохромного знебарвлення проходить більш ефективно при наявності на поверхні плівки NiOOH адсорбованої води. Доказом цьому слугують криві процесу знебарвлення плівки NiOOH CO (8 об. %) на повітрі при різних величинах відносної вологості (рис. 6) Збільшення вологості не впливає на швидкість

відновлення NiOOH , а лише зміщує рівновагу в бік більш повного перетворення NiOOH на $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Порівнюючи криві 1 та 2 на рис. 6, можна сказати, що реакційна здатність суміші CO з осушеним (з відносною вологістю 15 %) і кімнатним повітрям (з відносною вологістю 65 %) різняться незначною мірою. Інша ситуація, коли знебарвлення монооксидом вуглецю відбувається на щойно змоченій в воді плівці. Крива 3 рис. 6 показує, що контакт NiOOH з CO в присутності води дає більш повне перетворення забарвленого в коричневий колір NiOOH на безбарвний $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

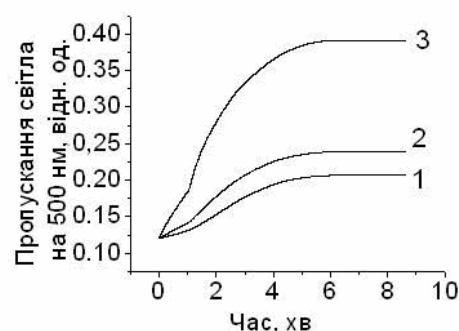
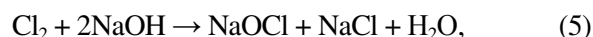


Рис. 6. Криві процесу знебарвлення плівки NiOOH CO (8 об. % в повітрі) при різних значеннях відносної вологості повітря, ϕ : 1 – осушене повітря, $\phi = 5\text{--}15\%$, 2 – кімнатне повітря нормальної вологості, $\phi = 50\text{--}65\%$ та 3 – для змоченої в воді плівки

На рис. 7 показано вплив концентрації CO на процес знебарвлення NiOOH . З рис. 7 видно, що перетворення NiOOH в $\text{Ni}(\text{OH})_2$, при 1 об. % вмісті CO в повітрі приводить до збільшення пропускання світла плівкою ($\lambda = 500\text{ nm}$) на 20 %. Ці дані показують, що такі плівки чутливі до CO як відновника і змінюють колір свого забарвлення навіть при невисокому його вмісті в повітрі.

Дія хлору, як газу з окисними властивостями, протилежна дії CO : він, навпаки, окиснює плівку $\text{Ni}(\text{OH})_2$, змочену розчином 0.1 н. NaOH . Хлор взаємодіє з розчином NaOH , який знаходиться в капілярах та на поверхні плівки та окиснює $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до NiOOH за реакціями:



Обернена реакція знебарвлення здійснюється за рахунок реакції саморозряду

плівки $NiOOH$ в розчині при контакті електроліту 0.1 н. NaOH з непокритою плівкою $NiOOH$ частиною підкладки SnO_2 :



Швидкість прямої та оберненої хеміхромних реакцій забарвлення плівки $Ni(OH)_2$ при контакті з хлором та знебарвлення в розчині електроліту можна визначити оптичним методом, вимірюванням залежностей пропускання світла ($\lambda = 500$ нм) від часу (рис. 8).

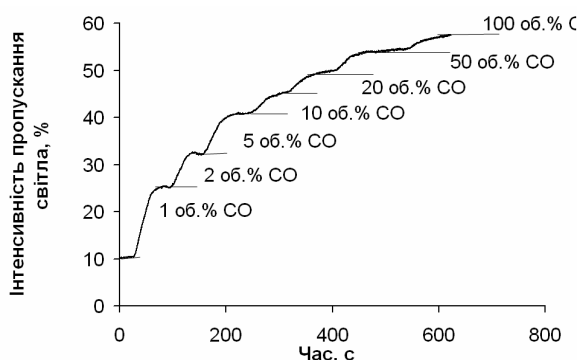


Рис. 7. Крива процесу знебарвлення плівки $NiOOH$ монооксидом вуглецю різної концентрації в повітрі, починаючи від 1 до 100 об. % при кімнатній температурі та нормальному значенні відносної вологості ($\varphi = 50-65$ %)

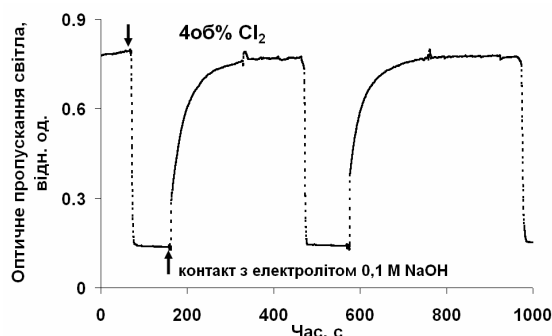


Рис. 8. Цикли хеміхромного забарвлення плівки $Ni(OH)_2$ хлором, змоченої 0.1 М розчином NaOH та її знебарвлення при саморозряді на (SnO_2) в електроліті (0.1 М NaOH)

Аналіз залежностей пропускання світла ($\lambda = 500$ нм) від часу показав, що вміст хлору в газовій атмосфері пропорційний часу забарвлення плівки $Ni(OH)_2$ (рис. 9).

Таким чином, за допомогою хеміхромних перетворень нестехіометричних плівок $Ni(OH)_2$ в розчинах електролітів та вимірювання їх

оптичної густини в газовій атмосфері за оптичним пропусканням світла можна визначати вміст газу - окисника або відновника.

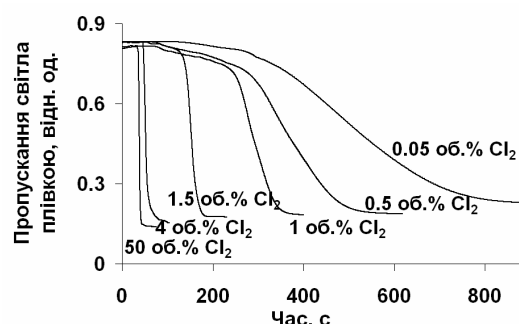


Рис. 9. Залежності зміни оптичного пропускання світла $\lambda = 500$ нм плівкою $Ni(OH)_2$ від часу при різному вмісті хлору в повітрі

ВИСНОВКИ

Плівки гідроксиду нікелю, одержані катодним осадженням з 1 М $Ni(NO_3)_2$, мають структуру $\alpha-Ni(OH)_2$ та нестехіометричний хімічний склад $Ni(OH)_{1.8}$. Дослідження морфології поверхні плівок $\alpha-Ni(OH)_2$ після їх висушування при кімнатній температурі показали, що частина води випаровується і утворюється структура з численними порами та капілярами.

Оптичні дослідження плівок $NiOOH$ в атмосфері CO показали, що при контакті з CO плівки відновлюються до $\alpha-Ni(OH)_2$, змінюючи інтенсивність пропускання світла на $\lambda = 500$ нм залежно від вмісту CO в повітрі. Контакт плівок $\alpha-Ni(OH)_2$ з електролітом на основі NaOH та $K_2S_2O_8$ сприяє її швидкому забарвленню в результаті окиснення до $NiOOH$.

Дослідження кінетики пропускання світла крізь плівку $\alpha-Ni(OH)_2$ при контакті з хлором показали протилежний ефект окиснення плівки, змоченої електролітом на основі NaOH до $NiOOH$ та відновлення її в результаті саморозряду в електроліті. З залежностей пропускання світла ($\lambda = 500$ нм) від часу було визначено, що вміст хлору в газовій атмосфері пропорційний часу забарвлення плівки $Ni(OH)_2$.

З оптичних вимірювань пропускання світла плівками $\alpha-Ni(OH)_2$ було встановлено, що вони перспективні для визначення невеликих концентрацій (0.2–1 об. %) CO та Cl_2 в повітрі.

Оптические свойства пленок Ni(OH)₂ в атмосфере СО и хлора

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина, kolbasov@ionc.kiev.ua*

Методом катодного осаждения получены пористые пленки гидроксида никеля. Исследования кинетики оптических преобразований в таких пленках при действии СО и Cl₂, показали, что изменение их окраски происходит за счет окислительно-восстановительных реакций с Ni(OH)₂ или NiOOH при взаимодействии с газами окислителями (Cl₂) или восстановителями (СО). Установлено, что электроосажденные пленки Ni(OH)₂ перспективны для использования в качестве газохромных оптических материалов при определении небольших концентраций (0.2–1 об. %) СО и Cl₂ в воздухе.

Ключевые слова: газохромный эффект, гидроксид никеля, оптические сенсоры СО и Cl₂

Optical properties Ni(OH)₂ films in CO and chlorine atmosphere

S.S. Fomanyuk, Yu.S. Krasnov, G.Ya. Kolbasov

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Akademician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, kolbasov@ionc.kiev.ua*

Porous films of nickel hydroxide have been obtained by method of cathodic deposition. A study on the kinetics of optical transformations in such films under action of CO and Cl₂ has shown that change of their color is as results of redox reactions of Ni(OH)₂ or NiOOH due to interaction with oxidizing (Cl₂) or reducing (CO) gases. It has been found that cathode deposited Ni(OH)₂ films are promising for use as optical materials for determination of small concentrations (0.2–1 vol. %) of Cl₂ and CO in the air.

Keywords: gasochromic effect, nickel hydroxide, optical sensors CO and Cl₂

ЛІТЕРАТУРА

1. *Granqvist C.G.* Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. – New York: Elsevier, 1995. – 633 p.
2. *Nemetz A., Temnink A., Bange K. et al.* Investigations and modelling of e⁻-beam evaporated NiO(OH)_x films // Sol. Energy Mater. Solar Cells. – 1992. – V. 25, N 1–2. – P. 93–103.
3. *Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R.* Electrochromism and electrochromic devices. – New York: VCH, 2007. – 506 p.
4. *Bamfield P.* Chromic Phenomena The Technological Applications of Colour Chemistry. – The Royal Society of Chemistry, 2001. – 375 p.
5. *Shimizu Y., Furuta Y.* An opto-electrochemical phosphate-ion sensor using a cobalt-oxide thin-film electrode // Solid State Ionics. – 1998. – V. 113–115. – P. 241–245.
6. *Lee, S.-H., Cheong H.M., Liu P. et al.* Raman spectroscopic studies of gasochromic a-WO₃ thin films // Electrochim. Acta. – 2001. – V. 46, N 13–14. – P. 1995–1999.
7. *Gaffo L., Couto Jr O.D.D., Giro R. et al.* Effects of chlorine gas exposure on the optical properties of rhodium phthalocyanine films // Solid State Commun. – 2004. – V. 131, N 1. – P. 53–56.
8. *Azens A., Kullman L., Granqvist C.G.* Ozone coloration of Ni and Cr oxide films. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2003. – V. 76, N 2. – P. 147–153.
9. *Ando M., Zehemer J., Kobayashi T., Haruta M.* Large optical CO sensitivity of NO₂-pretreated Au--NiO composite films // Sens. Actuators, B. – 1996. – V. 36, N 1–3. – P. 513–516.
10. *Liu H., Yan G., Liu F. et al.* Structural, electrochemical and optical properties of NiO_xH_y thin films prepared by electrochemical deposition // J. Alloys Comp. – 2009. – V. 481, N 1–2. – P. 385–389.
11. *Wu M.S., Huang Y.A., Jow J.J. et al.* Anodically potentiostatic deposition of flaky nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33, N 12. – P. 2921–2926.

12. Jeong D.J., Kim W.S., Choi Y.K., Sung Y.E. Intercalation/deintercalation characteristics of electrodeposited and anodized nickel thin film on ITO electrode in aqueous and nonaqueous electrolytes // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V. 511, N 1–2. – P. 79–87.
13. Xi Y.Y., Huang B.Q., Djurišić A.B. et al. Electrodeposition for antibacterial nickel-oxide-based coatings // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517, N 24. – P. 6527–6530.
14. Kong F., Kosteki R., McLarnon F. In Situ ellipsometric study of the electroprecipitation of nickel hydroxide films // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145, N 4. – P. 1174–1178.
15. Monk P.M.S., Ayub S. Solid-state properties of thin film electrochromic cobalt–nickel oxide // Solid State Ionics. – 1997. – V. 99, N 1–2. – P. 115–124.
16. Васько А.Т., Краснов Ю.С., Пацюк Ф.Н., Чумак С.М. Контроль осаждения ортически неоднородных плёнок методом двухлучевой лазерной интерферометрии // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51, № 2. – С. 152–157.
17. Shpak I., Fomaniuk S., Kolbasov G., Krasnov Y. New hydrogen-sensitive films based on V_2O_5 and WO_3 with Pt catalyst // French-Ukrainian J. Chem. – 2013 – V. 1, N 1. – P. 54–58.
18. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 // Electrochim. Acta. – 2004. – V. 49, N 15. – P. 2425–2433.
19. Fu G., Hu Z., Xie L. et al. Electrodeposition of Nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor // Int. J. Electrochem. Sci. – 2009. – V. 4, N 8. – P. 1052–1062.
20. Wu H.-Y., Xie Y.-L., Hu Z.-A. Synthesis, characterization and electrochemical properties of board-like Al-substituted alpha nickel hydroxides // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – N 8. – P. 1839–1848.
21. Decker F., Passerini S., Pilleggi R., Scorrosati B. The electrochromic process in non-stoichiometric nickel oxide thin film electrodes // Electrochim. acta. – 1991. – V. 37, N 6. – P. 1033–1038.
22. Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я., Зайченко В.Н. Особливості кінетики електрохромного процесу в тонких плівках катодно осажденного гідроксиду нікелю // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 317–324.
23. Фоманюк С.С., Колбасов Г.Я., Краснов Ю.С., Зайченко В.Н. Електрохромні та газохромні властивості тонких плівок гідроксиду нікелю // Металлофізика и новейшие технологии. – 2011. – № 33, спец. вып. – С. 297–306.

REFERENCES

1. Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. (New York: Elsevier, 1995).
2. Nemetz A., Temmink A., Bange K., de Torresi S. C., Gabrielli C., Torresi R., Goff A. H.-L. Investigations and modelling of e^- -beam evaporated $NiO(OH)_x$ films. *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*. 1992. **25**(1–2): 93.
3. Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. *Electrochromism and electrochromic devices*. (New York: VCH, 2007).
4. Bamfield P. *Chromic Phenomena The Technological Applications of Colour Chemistry*. (London: The Royal Society of Chemistry, 2001).
5. Shimizu Y., Furuta Y. An opto-electrochemical phosphate-ion sensor using a cobalt-oxide thin-film electrode. *Solid State Ionics*. 1998. **113-115**: 241.
6. Lee, S.-H., Cheong H.M., Liu P., Smith D., Tracy C.E., Mascarenhas A., Pitts J.R., Deb S.K. Raman spectroscopic studies of gasochromic α - WO_3 thin films. *Electrochim. Acta*. 2001. **46**(13–14): 1995.
7. Gaffo L., Couto Jr O.D.D., Giro R., Brasil M.J.S.P., Galvão D.S., Cerdeira F., de Oliveira Jr O.N., Wohnrath K. Effects of chlorine gas exposure on the optical properties of rhodium phthalocyanine films. *Sol. State Comm*. 2004. **131**(1): 53.
8. Azens A., Kullman L., Granqvist C.G. Ozone coloration of Ni and Cr oxide films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2003. **76**(2): 147.
9. Ando M., Zehetner J., Kobayashi T., Haruta M. Large optical CO sensitivity of NO_2 -pretreated Au–NiO composite films. *Sens. Actuator. B: Chem*. 1996. **36**(1–3): 513.
10. Liu H., Yan G., Liu F., Zhong Y., Feng B. Structural, electrochemical and optical properties of NiO_xH_y thin films prepared by electrochemical deposition. *J. Alloys and Compounds*. 2009. **481**(1–2): 385.
11. Wu M.S., Huang Y.A., Jow J.J., Yang W.D., Hsieh C.Y., Tsai H.M. Anodically potentiostatic deposition of flaky nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. **33**(12): 2921.
12. Jeong D.J., Kim W.S., Choi Y.K., Sung Y.E. Intercalation/deintercalation characteristics of electrodeposited and anodized nickel thin film on ITO electrode in aqueous and nonaqueous electrolytes. *J. Electroanal.Chem*. 2001. **511**(1–2): 79.
13. Xi Y.Y., Huang B.Q., Djurišić A.B., Chan C.M.N., Leung F.C.C., Chan W.K., Au D.T.W. Electrodeposition for antibacterial nickel-oxide-based coatings. *Thin Solid Films*. 2009. **517**(24): 6527.

14. Kong F., Kostecki R., McLarnon F. In Situ ellipsometric study of the electroprecipitation of nickel hydroxide films. *J. Electrochem. Soc.* 1998. **145**(4): 1174.
15. Monk P.M.S., Ayub S. Solid-state properties of thin film electrochromic cobalt–nickel oxide. *Solid State Ionics.* 1997. **99**(1–2): 115.
16. Vasko A.T, Krasnov Yu.S., Patsyuk F.N., Chumak S.M. Control of the deposition of optically inhomogeneous film by two-beam laser interferometry. *Ukr. Chemical. Zh.* 1985. **51**(2): 152. [in Russian].
17. Shpak I., Fomaniuk S., Kolbasov G., Krasnov Y. New hydrogen-sensitive films based on V₂O₅ and WO₃ with Pt catalyst. *French-Ukrainian Journal of Chemistry.* 2013. **1**(1): 54.
18. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO₃. *Electrochim. Acta.* 2004. **49**(15): 2425.
19. Fu G., Hu Z., Xie L., Jin X., Xie Y., Wang Y., Zhang Z., Yang Y., Wu H. Electrodeposition of Nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor. *Int. J. Electrochem.Sci.* 2009. **4**(8): 1052.
20. Wu H.-Y., Xie Y.-L., Hu Z.-A. Synthesis, characterization and electrochemical properties of board-like Al-substituted alpha nickel hydroxides. *Int. J. Electrochem.Sci.* 2013. **8**: 1839.
21. Decker F., Passerini S., Pilleggi R., Scorrosati B. The electrochromic process in non-stoichiometric nickel oxide thin film electrodes. *Electrochim. Acta.* 1991. **37**(6): 1033.
22. Fomanyuk S.S., Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya., Zaichenko V.N. Features of Electrochromic Kinetics in Thin Films of Cathodic Precipitated Nickel Hydroxide. *Chemistry, Physics and Technology of Surface.* 2012. **3**(3): 317. [in Ukrainian].
23. Fomanyuk S.S., Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya., Zaichenko V.N. Electrochromic and gasochromic properties of thin films of nickel hydroxide. *Metallofizika i noveishie tekhnologii.* 2011. **33**: 297. [in Russian].

Поступила 18.05.2015, принята 25.09.2015