

PACS numbers: 82.45.h; 78.20.Jq; 85.60.Pg; 81.15.Pq; 78.20.Ek

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ЕЛЕКТРОХРОМНОГО ПРОЦЕСУ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ КАТОДНО ОСАДЖЕНОГО ГІДРОКСИДУ НІКЕЛЮ

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов*, В.Н. Зайченко

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

Методом катодного осадження одержано наноструктуровані плівки гідроксиду нікелю, які містять велику кількість води. Дослідження кінетики електрохромного процесу в таких плівках показали, що їх забарвлення відбувається завдяки деінтеркаляції протонів та електронів з об'єму. Одержано залежність ефективного коефіцієнта дифузії носіїв заряду від потенціалу плівок і співвідношення $Ni(OH)_2$ і $NiOOH$.

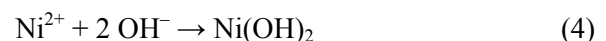
ВСТУП

Інтерес до плівок гідроксиду нікелю $Ni(OH)_2$ викликаний можливістю їх використання як електродів електрохромних пристроїв і суперконденсаторів. В електрохромних індикаторах гідроксид нікелю доцільно використовувати разом з катодним електрохромним матеріалом, таким як оксид вольфраму або ніобію. Висока ефективність та контраст забарвлення плівок гідроксиду нікелю робить його найбільш поширеним електрохромним протиелектродом [1]. Поки що остаточно не встановлено, як саме і за яких умов забарвлюється і знебарвлюється гідроксид нікелю – за рахунок оборотної інтеркаляції протонів або гідроксид-аніонів [2], що описується рівняннями:



де $NiOOH$ – окиснена форма гідроксиду нікелю, забарвлена в темно-коричневий колір, а $Ni(OH)_2$ – прозора відновлена форма. Гідроксид нікелю також оборотно забарвлюється в лужних водних розчинах та неводних електролітах, що містять іони літію або інших металів [1]. Тому в більшості робіт електрохромізм гідроксиду нікелю (його заряд і розряд) розглядається як результат оборотної інтеркаляції в нього протонів і електронів згідно реакції (1).

NiO отримують багатьма методами, які можна поділити на фізичні, хімічні та електрохімічні. Кожен з методів отримання впливає на процеси організації структури плівки, що складається з блоків NiO_6 як окремих кластерів [1]. Електрохімічне осадження оксиду нікелю, на відміну від інших методів його одержання, просте в застосуванні та не потребує спеціального вакуумного обладнання [3]. Електрохімічно плівки оксиду нікелю отримують анодуванням металічного нікелю [4], катодним або анодним осадженням [5, 6]. Найбільш зручний для застосування інтерферометричного контролю товщини є метод катодного осадження з розчинів нітрату нікелю, оскільки розчини осадження відносно прозорі і не поглинають видиме світло [7]. За рахунок відновлення нітрат-іонів за реакцією:



на катоді утворюються OH^- -іони, які взаємодіють з іонами Ni^{2+} , утворюючи плівку гідроксиду нікелю [8]. В даній роботі досліджувалися тонкі плівки $Ni(OH)_2$, осаджені на поверхню струмопровідного шару SnO_2 з водних і водно-спиртових розчинів нітрату нікелю.

* контактний автор kolbasov@ionc.kiev.ua
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Плівки гідроксиду нікелю отримували методом катодного осадження в двохелектродному режимі постійним струмом густиною від 0.1 до 1 мА/см² з розчину 1М нітрату нікелю. Вольтамперометричні та інтерферометричні дослідження катодного осадження плівок гідроксиду нікелю з нітратних розчинів показали, що більш рівномірні покриття осаджуються катодним струмом густиною ~0.3 мА/см². Для роздільного вимірювання товщини та показника заломлення таких плівок в процесі їх росту використовувався метод двопробеневої інтерферометрії. Він заснований на одночасній реєстрації в процесі осадження плівки двох інтерферограм, що відповідають двом променям монохроматичного світла з різними кутами падіння [9].

Склад та морфологія поверхні в окисно-нікелевих плівках, осаджених на скляному катоді з прозорим струмопровідним шаром SnO₂, досліджувалися методами ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії. Реєстрація ІЧ-спектрів осадів проводилась на спектрофотометрі Specord M80 в кюветках, виготовлених з KBr. Мікроструктура поверхні осаджених плівок оксиду нікелю досліджувалась на скануючому електронному мікроскопі JSM 6700F.

Оптичні й електрохромні властивості отриманих плівок вивчалися в 0.1 моль/л NaOH на керованій від персонального комп'ютера вимірювальній установці, зібраній на основі спектрофотометра С302 і потенціостата ЕР-21. Установка дозволяла вимірювати вольтамперні характеристики виготовлених електродів одночасно з їх світлопропусканням при фіксованій довжині хвилі, а також створювати на електродах прямокутні імпульси потенціалу заданої тривалості й амплітуди з одночасним вимірюванням величини струму і світлопропускання. Такі виміри проводилися з використанням хлорсрібного електрода порівняння, щодо якого наведені всі значення потенціалу.

Динаміка процесів забарвлення й знебарвлення електрохромних плівок гідроксиду нікелю ускладнюється тим, що існує багато механізмів, які можуть обмежувати величину струму, що протікає. Основним механізмом є спільне переміщення протонів і електронів у плівці, динаміка якого визначається

значенням ефективного коефіцієнта дифузії ($D_{\text{еф}}$) носіїв заряду. У водному лужному електроліті обмеження струму пов'язане також з низькою швидкістю перебігу супутніх хімічних реакцій на поверхні плівки, де при окисненні й забарвленні протони реагують з аніонами ОН⁻ електроліту з утворенням молекул води, тоді як відновлення і знебарвлення плівок відбувається за рахунок дифузії в їхній об'єм протонів, утворених на поверхні електроду з молекул води. Визначення $D_{\text{еф}}$ в гідроксиді нікелю на всіх стадіях його відновлення від NiOOH до Ni(OH)₂ проводилося наступними методами [10]: циклічною вольтамперометрією, методом стрибка потенціалу, електрохімічною імпедансною спектроскопією й аналізом заряд-розрядних кривих. Однак наведені різними авторами значення дуже різняться, охоплюючи область від 10⁻⁸ до 10⁻¹³ см²/с. Це може бути пов'язане з неоднаковими умовами проведення електролізу гідроксиду нікелю, що приводило до неоднакової структури, фазового складу й ступеня гідратації отриманих плівок. Тому визначення виду залежності $D_{\text{еф}}$ від потенціалу й ступеня відновлення катодно осаджених плівок при знебарвленні проводилося нами за методикою, яка базується на одночасній реєстрації хроноамперометричних тимчасових залежностей величини струму $i(t)$ і світлопропускання $T(t)$. Оскільки в гідроксиді нікелю величина $D_{\text{еф}}$ залежить від потенціалу, експериментальні значення цього параметру для значень E визначалися окремо – з аналізу залежностей $i(t)$ і $T(t)$, отриманих на стадії відновлення і знебарвлення плівок під час зупинок розгортки їх потенціалу в катодному напрямку.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно розрахунку оптичних параметрів плівки Ni(OH)₂ з інтерферограм, які отримані методом, описаним в [9, 11], поточна товщина плівки пропорційна часу її осадження (рис. 1), кінцева товщина $d = 880$ нм, 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 цієї величини для катодно осадженої плівки гідроксиду нікелю

методом еліпсометрії [7]. Це пов'язано з тим, що катодно осаджені оксидно-нікелеві плівки мають пористу структуру та містять хімічно зв'язану воду.

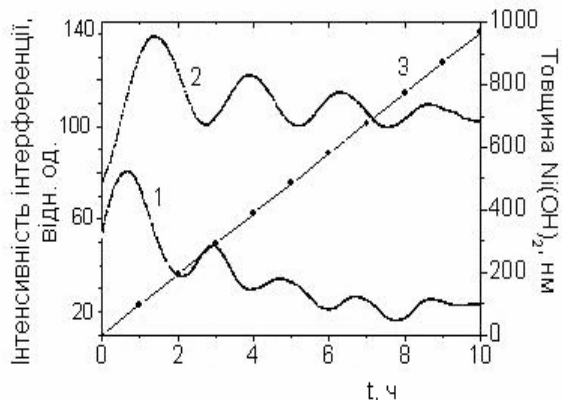


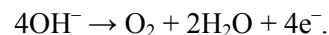
Рис. 1. Інтерферограми плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$, отриманої при катодному осадженні струмом 0.35 mA/cm^2 з $1 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$ для двох променів монохроматичного світла ($\lambda = 650 \text{ nm}$) з кутами падіння $\psi_1 \approx 0^\circ$ (1) і $\psi_2 = 49^\circ$ (2). Точками показана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

За даними ІЧ-спектроскопії (рис. 2) плівки оксиду нікелю, отримані катодним осадженням, належать до $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [12], 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. З наведеної на рис. 2 мікрофотографії поверхні такої плівки видно, що вона пориста та складається з хаотично з'єднаних кулеподібних утворень розміром $100\text{--}150 \text{ nm}$.

В спектрах, показаних на рис. 3, смуга поглинання з максимумом при $\sim 380 \text{ nm}$ і менш інтенсивна смуга (у вигляді плеча) з максимумом при $\sim 550 \text{ nm}$ мають подовження у вигляді довгохвильового «хвоста» поглинання до $\sim 900 \text{ nm}$.

Стабільність електрохромних властивостей одержаних плівок перевірялася на 10^3 циклах їх забарвлення-знебарвлення між значеннями потенціалу 0.7 V і -0.5 V . При цьому в плівках товщиною менше 50 nm час забарвлення і знебарвлення не перевищував 10 s (рис. 4), але, на відміну від стадії знебарвлення, при їхньому забарвленні при значенні потенціалу 0.7 V частина струму

витрачається на перебіг на поверхні плівки побічної електрохімічної реакції



Тому дослідження особливостей перебігу електрохромного процесу й дифузії носіїв заряду в осаджених плівках проводилося по експериментальним даним, отриманим на стадії знебарвлення.

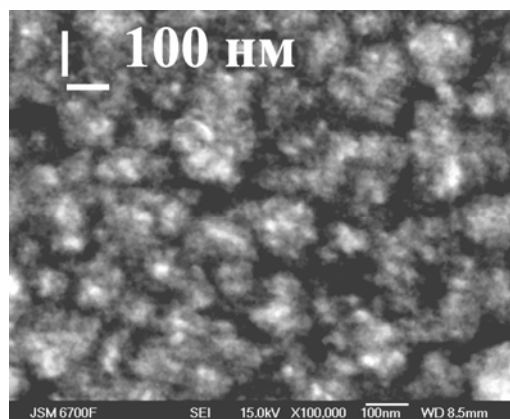
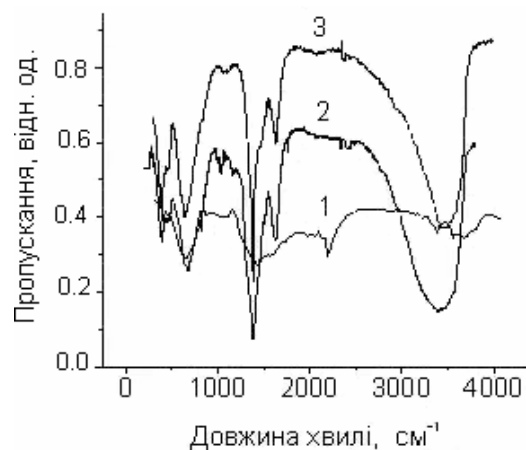


Рис. 2. Інфрачервоні спектральні характеристики порошоків NiO (1), матеріалу катодно осадженої плівки оксиду нікелю (2), $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (3), а також мікрофотографія поверхні плівки гідроксиду нікелю товщиною 600 nm , катодно осадженої на SnO_2 з $1 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$ струмом 0.35 mA/cm^2

Часова залежність величини катодного струму електрода $i(t)$ показана на рис. 5, в масштабі $\lg(i) - \lg(t)$. Попереднє забарвлення плівки проводилося при $E = 700 \text{ mV}$. Як і при знебарвленні катодно осаджених плівок WO_3 [13], на початковому етапі знебарвлення залежність $\lg(i)$ від $\lg(t)$ на рис. 5 при всіх потенціалах близька до лінійної з нахилом $-1/4$. Така часова залежність густини струму

відповідає зменшенню поверхневої концентрації протонів [13].

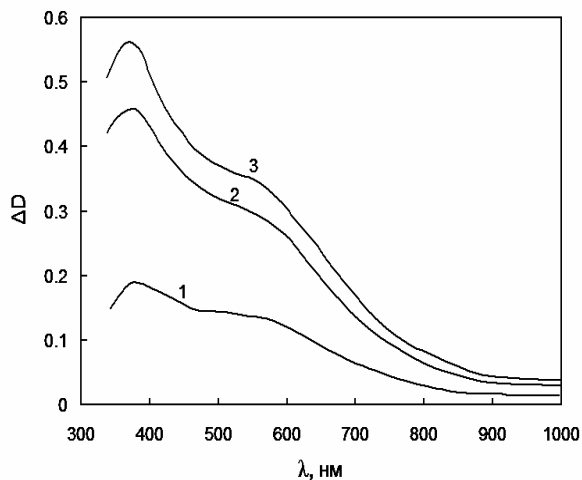


Рис. 3. Спектральний розподіл поглинання $\Delta D(\lambda)$, що виникає у плівки гідроксиду нікелю після її забарвлення, при значеннях потенціалу: 350 (1); 550 (2); 650 мВ (3). Товщина плівки 120 нм

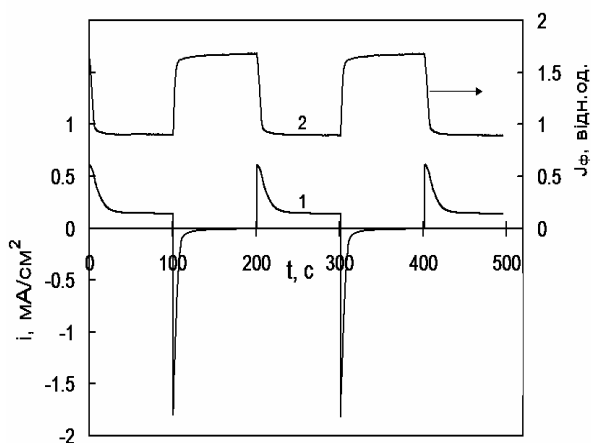


Рис. 4. Часова залежність густини струму $i(t)$ (1) й інтенсивності пропущеного крізь плівку оксиду нікелю світла на $\lambda = 500$ нм $J_\phi(t)$ (2) у двох послідовних циклах її забарвлення-знебарвлення при ступінчатій зміні потенціалу між 700 и -500 мВ

У випадку попередньо окиснених плівок гідроксиду нікелю початкова залежність $i \sim t^{-1/4}$ при їх відновленні відповідає збільшенню поверхневої концентрації протонів, утворення яких у лужному середовищі відбувається за рахунок перебігу на поверхні плівки реакції $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$.

Слабка залежність $i(t)$ обумовлена тим, що збільшенню поверхневої концентрації протонів перешкоджає їх відхід в об'єм

плівки внаслідок дифузії. Тривалість цієї початкової стадії й величина струму визначаються швидкістю утворення протонів з молекул води, величиною прикладеного потенціалу, а також значенням коефіцієнта дифузії протонів в об'ємі плівки. При цьому вода в порах і просторі між шарами в кластерах катодно осадженого гідроксиду відіграє роль обмінного середовища, яке збільшує швидкість дифузії протонів. Початкова стадія знебарвлення тонкого шару гідроксиду нікелю завершується, коли ці рухливі катіони поширюються майже на всю його товщину і на межі поділу плівки з електролітом утворюється $Ni(OH)_2$, електронна провідність якого значно менша, ніж $NiOOH$ [14]. Падіння прикладеної напруги в цій області створює електричне поле, яке прискорює просування залишкової кількості протонів й поширення відновленої форми гідроксиду $Ni(OH)_2$ до межі поділу плівки з шаром SnO_2 , при цьому струм знебарвлення швидко зменшується.

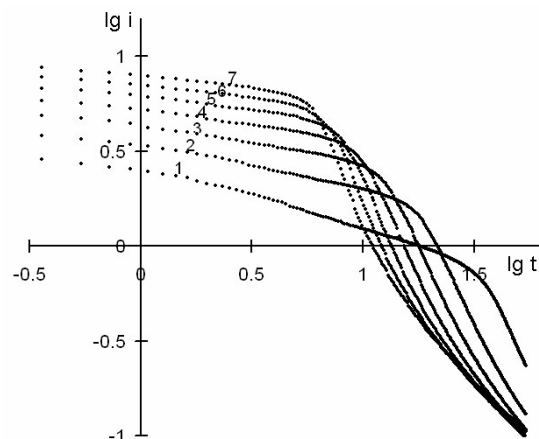


Рис. 5. Часові залежності катодного струму знебарвлення $i(t)$, отримані для плівки гідроксиду нікелю після ступінчатої зміни її потенціалу від 700 мВ до: 300 (1); 200 (2); 100 (3); 0 (4); -100 (5); -200 (6); -300 мВ (7)

На рис. 6 показані чотири циклічних вольтамперограми, які були послідовно виміряні на електроді з катодно осадженою плівкою гідроксиду нікелю завтовшки 25 нм, одночасно з реєстрацією її світлопропускання $T = J_\phi/J_0$ на $\lambda = 400$ нм.

Реєстрація останньої з чотирьох вольтамперограм, приведених на рис. 6, на стадії знебарвлення плівки проводилася із зупинками розгортки від потенціостата при

різних потенціалах та вимірами при цих значеннях потенціалу часових залежностей струму електрода і його нормованого світлопропускання $T = J_{\phi}/J_0$, які з розгорткою по шкалі часу показані на рис. 7.

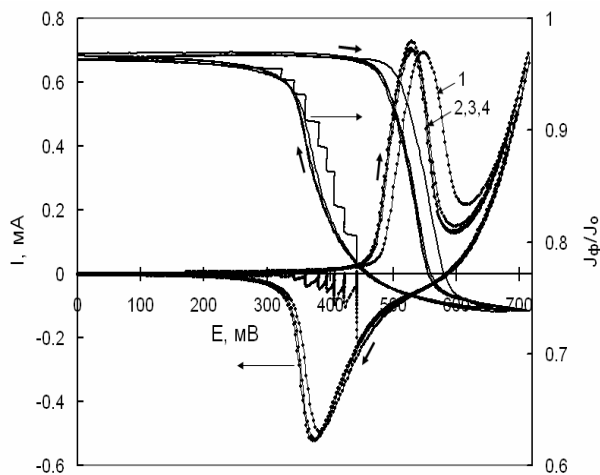


Рис. 6. Вольтамперні залежності $I(E)$, отримані на плівці гідроксиду нікелю (де 1–4 номери циклів) одночасно із залежністю від потенціалу нормованого світлопропускання $J_{\phi}(E)/J_0$ на $\lambda = 400$ нм. Швидкість розгорнення потенціалу $v = 4$ мВ/с, з зупинками в останньому циклі, де відбувалося послідовне часткове відновлення і знебарвлення плівки при значеннях потенціалу 440, 420, 405, 395, 380, 360, 340 та 325 мВ

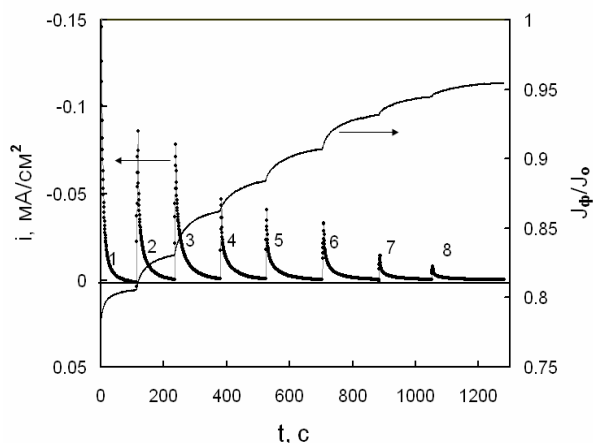


Рис. 7. Часова залежність струму $i(t)$ і нормованого світлопропускання $J_{\phi}(t)/J_0$ плівки гідроксиду нікелю на $\lambda = 400$ нм під час послідовних зупинок розгортки потенціалу (рис. 6) при значеннях: 440 (1), 420 (2), 405 (3), 395 (4), 380 (5), 360 (6), 340 (7) і 325 мВ (8)

В умовах сталості заданого потенціалу інжекцію в плівку гідроксиду нікелю рухливих електронів і протонів до концентрації 10^{21} см⁻³ можна розглядати як дифузійний процес

спільного поширення цих носіїв заряду з постійного джерела на поверхні з концентрацією N_0 . Тому аналіз тимчасових залежностей струму електрода і його нормованого світлопропускання $T = J_{\phi}/J_0$, отриманих при різних значеннях потенціалу знебарвлення, проводився на основі загального розв'язку дифузійних рівнянь для випадку, коли дифузія в плівці відбувається за час, більший, ніж час вимірів [15]. Отримані для цього випадку рівняння описують хід залежності $i(t)$ для значень t більших, ніж характеристичний час дифузії

$$\tau_D = 0.25 d^2/D_{\text{эф}},$$

де d – товщина плівки, а τ_D відповідає часу, протягом якого фронт спільного поширення протонів і електронів досягає межі поділу між плівкою і шаром SnO₂. Тоді при $t \geq \tau_D$ експериментальні залежності $i(t)$, отримані для різних значень заданого потенціалу відновлення (рис. 7), з помилкою не більше одного відсотка, можна описати рівнянням [15, 16]:

$$i(t) = (4eN_0D_{\text{эф}}/d)\exp[-\pi^2D_{\text{эф}}t/(4d^2)], \quad (5)$$

де e – заряд електрона, t – час проведення відновлення при заданому значенні E , а N_0 – концентрація електронів (протонів), які додатково входять у плівку при даному потенціалі. Тоді, за винятком початкової стадії відновлення, при $t \geq \tau_D$:

$$\ln|i(t)| = \ln(2eN_0D_{\text{эф}}/d) - \pi^2D_{\text{эф}}t/(4d^2). \quad (6)$$

У координатах $\ln|i(t)| - t$ така залежність $i(t)$ є прямою лінією з нахилом $-\pi^2D_{\text{эф}}/(4d^2)$, що перетинає вісь ординат при значенні $\ln(2eN_0D_{\text{эф}}/d)$. Звідси, знаючи товщину плівки, можна окремо визначити $D_{\text{эф}}$ і N_0 .

Такими ж рівняннями для випадку, коли $t \geq \tau_D$, можна описати хід залежностей від часу величини заряду $\Delta Q(t)$, що додатково вводиться в плівку при даному E :

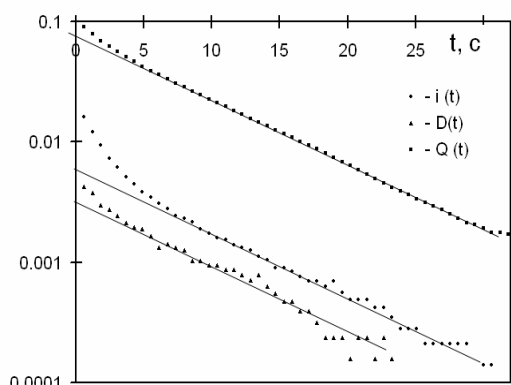
$$\ln(\Delta Q) = \ln(8eN_0d/\pi^2) - \pi^2D_{\text{эф}}t/4d^2, \quad (7)$$

а також величини зміни при цьому оптичної густини плівки $\Delta D(t)$, якщо врахувати, що $\Delta D = K\Delta Q$ (де K – коефіцієнт пропорційності):

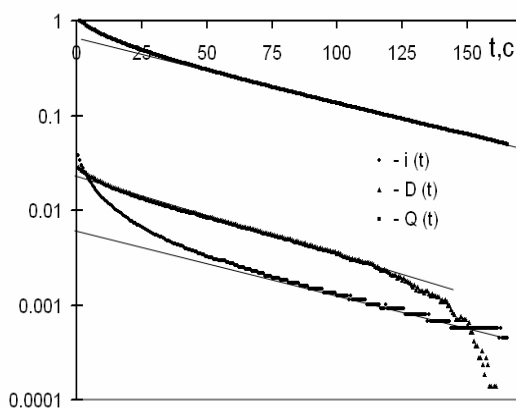
$$\ln(\Delta D) = \ln(8KeN_0d/\pi^2) - \pi^2D_{\text{эф}}t/4d^2. \quad (8)$$

Як видно з рис. 8, рівність нахилів прямих ліній, проведених по експериментальних точках при $t \geq \tau_D$, показує, що при спільній дифузії

протонів і електронів значення D_{ef} і N_0 можна визначити також з вимірів $\Delta Q(t)$ і $\Delta D(t)$. Отримані з аналізу залежності $i(t)$ при $E = 468$ мВ $D_{\text{ef}} = 1.71 \cdot 10^{-12}$ см²/с, $N_0 = 1.43 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $\tau_D \approx 6$ с, а при $E = 377.5$ мВ $D_{\text{ef}} = 2.17 \cdot 10^{-13}$ см²/с, $N_0 = 7.73 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $\tau_D \approx 40$ с. Значення N_0 для цих потенціалів, отримані незалежно чисельним інтегруванням величини інжектваного заряду електронів, були на 15–20 % більше, бо за нуль відліку струму й світлопропускання приймалася їх величина наприкінці вимірів (а не при $t \rightarrow \infty$).



A



B

Рис. 8. Залежності $\ln|i(t)|$, $\ln(\Delta D)$ і $\ln(\Delta Q)$ від t , отримані в ході часткового знебарвлення плівки гідроксиду нікелю завтовшки 60 нм під час зупинок розгортки потенціалу при $E = 468$ мВ (а) і 377.5 мВ (б)

Порівняння значень D_{ef} , отриманих аналізом експериментальних залежностей $i(t)$, $\Delta Q(t)$ і $\Delta D(t)$ під час зупинок розгорнення потенціалу знебарвлення даної плівки, показано у вигляді окремих точок на рис. 9, з екстраполяцією по них залежності $D_{\text{ef}}(E)$ пунктиром. З ходу залежності $T(E)$, наведеної на рис. 6, видно, що повне відновлення й

знебарвлення плівки гідроксиду нікелю до $\text{Ni}(\text{OH})_2$ відбувається при $E \sim 0$ мВ, а окиснення й забарвлення до NiOOH – при $E \sim 700$ мВ, між якими у плівки завтовшки 60 нм $\Delta D = 0.295$.

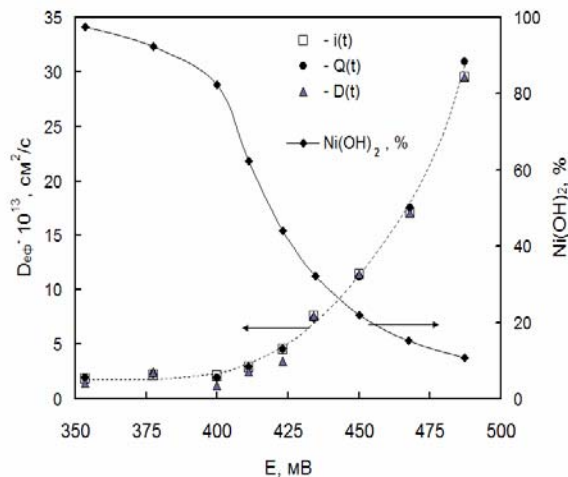


Рис. 9. Значення D_{ef} , отримані з експериментальних залежностей $i(t)$, $\Delta Q(t)$ і $\Delta D(t)$ при знебарвленні плівки гідроксиду нікелю завтовшки 60 нм під час зупинок розгортки потенціалу (експериментальні точки) і хід залежності від потенціалу масового вмісту в наноструктурі відновленої форми гідроксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$

З урахуванням початкових й кінцевих значень T у ході часткового знебарвлення плівки при фіксованих значеннях потенціалу було встановлено масове співвідношення двох форм гідроксиду в наноструктурі плівки (рис. 9). З вольтамперної залежності електрода з цією плівкою було знайдено, що максимальній зміні оптичної густини $\Delta D = 0.295$ відповідає зміна величини інжектваного заряду $\Delta Q = 6.9$ мКл/см². Звідси ефективність забарвлення такого електрохромного електрода $\eta = \Delta D/\Delta Q = 42$ см²/Кл.

ВИСНОВКИ

Плівки гідроксиду нікелю, одержані катодним осадженням з 1М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, належать до $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, пористі, мають структуру з хаотично з'єднаних кулеподібних утворень розміром 100–150 нм і містять значну кількість адсорбованої води, за рахунок чого їх оптичний показник заломлення $n \sim 1.5$, тоді як у кристалічного гідроксиду нікелю $n = 2.37$. Такі плівки показують стабільні електрохромні характеристики протягом понад 10^3 циклів

забарвлення-знебарвлення з ефективністю $\sim 40 \text{ см}^2/\text{Кл}$.

Показано, що у таких циклах при зміщенні потенціалу знебарвлення в катодному напрямку в об'ємі плівки утворюється електричне поле, яке прискорює інжекцію катіонів (протонів, у вигляді $[\text{H}_3\text{O}]^+$) з боку електроліту і електронів від омичного контакту з шаром SnO_2 . При цьому початкова слабка залежність $i(t)$ в циклах, з $i \sim t^{-1/4}$, пов'язана з поступовим зростанням поверхневої концентрації протонів, збільшенню якої перешкоджає їх швидкий відхід в об'єм плівки внаслідок дифузії.

Запропонована методика роздільного визначення залежності ефективного коефіцієнта спільної дифузії носії заряду (протонів і електронів) від потенціалу з аналізу часових залежностей струму, інжектваного заряду та світлопропускання плівок, а також від співвідношення в цих плівках $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і NiOOH . Методика заснована на використанні періодичних зупинок розгортки потенціалу при реєстрації вольт-амперних кривих електрохромного електрода разом з його світлопропусканням.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Granqvist C.G.* Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. – New York: Elsevier, 1995. – 633 p.
2. *Nemetz A., Temmink A., Bange K. et al.* Investigations and modelling of e^- -beam evaporated $\text{NiO}(\text{OH})_x$ films // *Solar Energy Mat. Solar Cells.* – 1992. – V. 25, N 1–2. – P. 93–103.
3. *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 Compounds.* – 2009. – V. 481, N 1–2. – P.385–389.
4. *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.
5. *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.
6. *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.
7. *Kong F., Kosteckı 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.
8. *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.
9. *Васько А.Т., Краснов Ю.С., Пацюк Ф.Н., Чумак С.М.* Контроль осаждения органически неоднородных плёнок методом двухлучевой лазерной интерферометрии // *Укр. хим. журнал.* – 1985. – Т. 51, № 2. – С. 152–157.
10. *Srinivasan V., Weidner J.W., Write R.E.* Mathematic models of the nickel hydroxide active material // *J. Solid State Electrochem.* – 2000. – V. 4, N 7. – P. 367–382.
11. *Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya.* Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 // *Electrochimica Acta.* – 2004. – V. 49, N 15. – P. 2425–2433.
12. *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.
13. *Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С.* Дисплеи. / Под ред. Ж. Панкова. – Москва: Мир, 1982. – 316 с.
14. *Вольнский В.В., Лопашев А.В., Казаринов И.А. и др.* Структурные и электрохимические свойства гидроксидов никеля // *Электрохимическая энергетика.* – 2004. – Т. 4, № 4. – С. 179–194.
15. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion. – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 414 p.
16. *Krasnov Yu.S., Volkov S.V., Kolbasov G.Ya.* Optical and kinetic properties of cathodically deposited amorphous tungsten oxide films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2006. – V. 352, N 38–39. – P. 3995–4002.

Надійшла 30.05.2012, прийнята 25.06.2012

**Особенности кинетики электрохромного процесса
в тонких пленках катодно осажденного гидроксида никеля**

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, В.Н. Зайченко

*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 наноструктурированные плёнки гидроксида никеля, содержащие большое количество воды. Исследования кинетики электрохромного процесса в таких плёнках показали, что их окрашивание происходит за счет деинтеркаляции протонов и электронов из объема. Получена зависимость эффективного коэффициента диффузии этих носителей заряда от потенциала плёнок и соотношения $Ni(OH)_2$ и $NiOOH$.

**Features of electrochromic kinetics in thin films
of cathodic precipitated nickel hydroxide**

S.S. Fomanyuk, Yu.S. Krasnov, G.Ya. Kolbasov, V.N. Zaichenko

*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*

Nanostructured nickel hydroxide films containing a large amount of water have been obtained by cathodic deposition. The investigations of the kinetics of electrochromic process in such films have confirmed that they are colored through the deintercalation of protons and electrons from their bulk. A dependence of the effective diffusion coefficient of these charge carriers on the potential of films and ratio of $Ni(OH)_2$ to $NiOOH$ in them has been obtained.