*Journal of the Korean Electrochemical Society*
*Vol. 12, No. 3, 2009, 251-257*

# Sol-Gel법을 통한 리튬 기반 전해질에 적합한 니켈 산화물 박막의 제조와 리튬 기반 전해질에서의 전기변색 특성

박선하 · 유성종 · 임주완 · 윤성욱 · 차인영 · 성영은*
서울대학교 화학생물공학부

(2009년 7월 15일 접수: 2009년 7월 27일 채택)

# Fabrication of Nickel Oxide Thin Film for Lithium Based Electrolyte by Sol-Gel Method and Electrochromic Properties in Lithium Based Electrolyte

Sun Ha Park, Sung Jong Yoo, Ju Wan Lim, Sung Uk Yun, In Young Cha, and Yung-Eun Sung*
*School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea*

(Recevied July 15, 2009 : Accepted July 27, 2009)

## 초 록

리튬 이온을 기반으로 하는 전해질에서 작동할 수 있는 니켈 산화물 박막을 sol-gel법으로 제조하여 박막의 고유한 구조를 분석하고 전기변색 특성을 연구하였다. 이 박막은 DmaeH와 물의 부피 비율을 조절한 용매와 니켈 산화물을 녹인 용액을 dip-coating법으로 ITO glass위에 증착하는 방법으로 제조되었다. 각각의 샘플은 DmaeH와 물의 부피 비율에 따라서 다른 점도와 밀도, 두께를 가지게 되어 전하량과 광투과도(transmittance)의 변화에 차이를 보였는데, 그 중 1 : 1의 비율을 가진 졸을 이용하여 만든 박막이 가장 두껍지만 porous한 구조를 가져서, 리튬 기반의 전해질에서 뛰어난 전기변색 특성을 보였음을 확인해 볼 수 있었다.

**Abstract :** In this study, we fabricated nickel oxide thin film for lithium based electrolyte using sol-gel method. This film was deposited by dip-coating method with mixed solvent of DameH (N,N-dimethylaminoethanol) and DI water. As changing the ratio between DmaeH and DI water, nickel oxide thin film was presented in different charge density and optical transmittance because they were shown various thickness. It was accounted for changing viscosity and density by the ratio of DmaeH and DI water. The thin film synthesized with 1 : 1 ratio of DmaeH and DI water was expressed best electrochromic performance in lithium based electrolyte, because of thick thickness but porous structures.

**Keywords :** Electrochromism, Nickel oxide, Sol-gel method, Lithium based electrolyte

## 1. 서 론

전기변색물질이란 전압을 가하였을 때, 전계 방향에 의해 산화, 환원 반응이 발생하여 재료의 광 특성이 가역적으로 변화하는 성질을 갖는 물질[1]로서, 니켈 산화물은 텅스텐 산화물과 함께 대표적인 전기변색 물질이다. 이러한 전기변색 물질을 사용한 전기변색소자는 외부의 빛의 양에 따라 창의 색을 자동으로 바꾸어 주는 스마트 윈도우나 자동차 거울 등에 쓰여 에너지 절약이나 눈부심 방지에 응용되고, 또한 정보 제공용 디스플레이로도 응용될 수 있다.[2-3]

*E-mail: ysung@snu.ac.kr

이런 전기변색 특성을 가지는 물질은 전이금속 산화물이 대표적인데, 이들은 크게 환원착색 물질과 산화착색 물질로 나누어 볼 수 있다. 환원착색 물질은 전기변색층 ($W_xO_y$, $Mo_xO_y$ 등)으로 수소 이온이나 리튬 이온과 같은 양이온과 전자가 주입되면 착색되고 방출되면 투명하게 되는데, 텅스텐 산화물이 대부분 쓰이고 있다. 반면에 산화착색 물질은 수소 이온이나 리튬 이온과 같은 양이온과 전자가 방출되면 착색되고, 주입되면 투명하게 되는 물질로, $V_xO_y$, $Ni_xO_y$, prussian blue와 같은 여러 가지 재료가 연구되어지고 있다. 산화착색 물질 중 니켈 산화물은 주기율표상 Ⅳ족의 전이금속 산화물, 그 중에서 특히 텅스텐 산화물과 광학적인 균형이 잘 맞아 텅스텐 산화물의 상대전극 물질로 적합하며, 착색과 탈색 시에 색의 변화가 크다는 장점을 가지므로,[4] 전기변색소자에서 상대전극 물질로 많이 연구되고 있다.[5] 대부분의 니켈 산화물은 고가의 장비를 필요로 하는 sputtering 방법을 통해서 박막으로 증착하는 경우[6]가 많은데, 이는 니켈 산화물을 화학적 방법, sol-gel법, electrodeposition 등의 방법으로 제조할 경우 니켈 전구체를 산화물로 만드는 과정에서 열을 가해주는 과정이 필요하고, 이 과정에서 부피 팽창이 일어나 박막이 손상되는 문제가 발생할 수 있기 때문이다.[7] 기존의 sputtering 방법을 통해서 증착된 니켈 산화물 박막은 수소 이온이 기반이 되는 강산이나 강염기 전해질에서 구동을 하게 되는데, 이런 전해질에 의해 심한 부식이 일어나서 안정성이 떨어진다는 큰 단점을 가지고 있다. 하지만 니켈 산화물 박막은 수소 이온의 이동은 효과적으로 잘 일어나지만 리튬 이온의 이동은 쉽지 않아, 리튬 전해질에서는 느린 색 변화 속도와 작은 투과율 변화를 보여서 전기변색 특성이 잘 나타나지 못한다는 문제가 있어 리튬 이온 기반 전기변색 소자에서의 사용은 기존의 연구에서는 거의 시도되지 못하고 있었다.[8] 이에 따라 전기변색 소자에서의 니켈 산화물에 대한 연구는 안정성 측면에서 장점이 큰 리튬 이온 전해질에서보다는 주로 이온의 이동이 쉬운 수소 이온 전해질에서 이루어져 왔다. 본 연구에서는 이 문제점을 해결하기 위해서 리튬 기반의 전해질에서 작동하는 니켈 산화물 박막을 sol-gel 법을 사용하여 만들어보고자 하였다. 이를 위해서 기존의 sol-gel 법에 사용하는 용매인 DmaeH(N,N-dimethylaminol)에 증류수를 넣는 비율을 조절하여 다양한 비율을 가지는 용액으로 만든 뒤, 각 용액에 nickel acetate tetrahydrate를 녹여서 박막의 증착을 위한 불투명한 청록색 용액을 만들었다. 그리고 이 용액을 적절한 조건에서 dip-coating 하여 다공성 층상 구조를 가지는 니켈 산화물 박막을 제조하였다. 이 박막의 물리적인 특성을 알아보기 위해 FE-SEM, XRD 등을 측정하였고, 각각의 전기변색 특성을 측정하기 위해 각 샘플에 전압을 가하면서 in-situ로 He-Ne laser(633 nm)를 이용하여 transmittance를 측정하였다.

## 2. 실험방법

기판으로는 ITO glass (15Ω, 삼성코닝)를 아세톤, 에탄올, 증류수의 단계로 세척하여서 사용하였다. Dip-coating을 하기 위해서 코팅 용액을 다음과 같은 과정을 거쳐서 만들었다. 우선 DmaeH(N,N-dimethylaminoethanol)에 고온의 증류수를 20%, 50%, 80%의 부피비로 섞어서 점도가 높은 상태의 용매를 만들고, nickel diacetate tetrahydrate 0.062 M을 교반하며 녹인 후, 2일 간 계속 교반하면서 용액을 aging하였다. 그리고 적절한 온도와 습도 조건에서 이 용액을 이용해 dip-coating하여 ITO 기판에 증착하였다. 이렇게 증착된 박막을 80°C 오븐에서 30분 동안 건조한 뒤, 다시 300°C에서 2시간 열처리하여 다공성의 층상 구조를 가지는 니켈 산화물 박막을 제조하였다. Fig. 1에서 위에서 말한 니켈 산화물 박막 제조 과정을 그림으로 도시하였다. 이렇게 만들어진 박막의 특성을 분석하기 위해서 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL 6330F), X-ray diffraction (XRD, D-MAX2500-PC), transmittance electron microscopy (HR-TEM,)를 이용해서 박막의 두께와 표면 특성을 분석했다. 전기화학 평가는 Autolab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat를 사용하였으며, Ag/AgCl (sat. KCl)을 기준전극으로, Pt wire를 상대전극으로 사용하여 삼전극 실험을 하였다. Continuous potential cycling 테스트는 −1 V부터 +1.5 V까지 50 mV/s의 scan rate로 전해질 상의 리튬 이온의 이동을 측정하였으며, 전기변색 특성을 보기위한 pulse potential cycling 테스트는 −0.7 V와 +1.2 V에서 각각 펄스전압을 가할 때의 광 투과도의 변화를 테스트

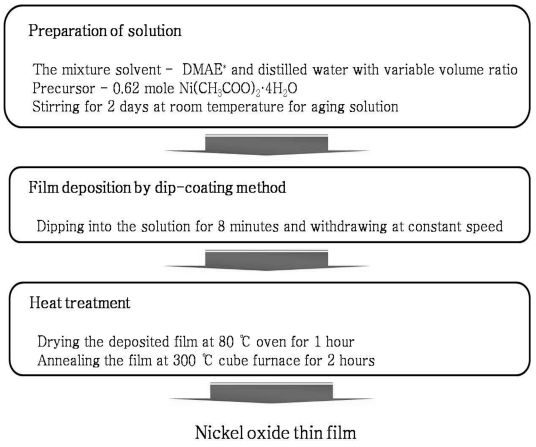


**Fig. 1. The fabrication processes of nickel oxide thin film.**

중에 시료를 투과하는 He-Ne laser 빛의 양을 optical power meter을 이용하여 측정하였다. 이 때 광 투과도는 공기의 빛 투과도를 100%로 기준을 잡아서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

DmaeH(N,N-dimethylaminoethanol)와 고온의 증류수, 0.062 M nickel diacetate tetrahydrate로 구성된 용액을 위에서 제시한 조건에 따라서 dip-coating 방법으로 증착한 박막의 두께와 표면 구조는 Fig. 2와 같이 FE-SEM을 통해서 측정하였다. 우선 들어간 증류수의 양에 따라서 니켈 산화물 박막의 두께가 Fig. 2(a)-(e)와 같이 변하는 것을 확인해 볼 수 있는데, 물과 DmaeH의 비율이 1 : 1이 될 때까지는 두께가 증가해서 2 μm까지 되지만 $H_2O$의 비율이 그 이상이 되게 되면 오히려 두께가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이렇게 두께의 변화가 생기는 원인은 DmaeH와 물이 섞이게 되면서 용액이 gel의 상태가 되면서 각각의 점도가 변하게 되는 현상을 보이는데, 점도와 두께의 관계는 아래의 식[9]에서 보듯이 서로 비례하는 관계이므로 점도가 증가하면 두께가 증가함을 살펴볼 수 있다.

$$t = \sqrt{\frac{2 V_s \eta}{dg}} \quad (1)$$

여기서 η는 코팅 용액의 점도, t는 박막의 두께 $V_s$는 dip-coating시 기판을 끌어올리는 속도, d는 필름의 밀도, g는 중력가속도를 의미한다. 실험 시에 $V_s$와 g가 일정

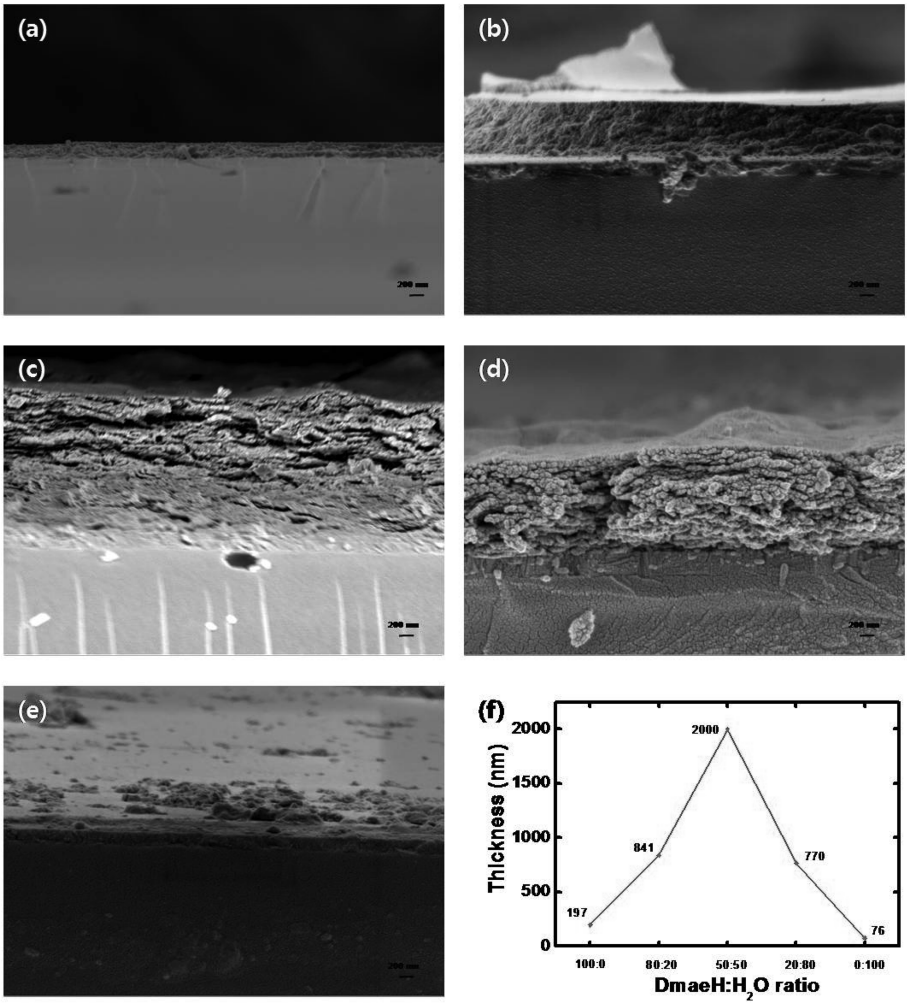


**Fig. 2. FE-SEM cross images of (a) DmaeH : $H_2O$ = 100 : 0 (b) DmaeH : $H_2O$ = 80 : 20 (c) DmaeH : $H_2O$ = 50 : 50 (d) DmaeH : $H_2O$ = 20 : 80 (e) DmaeH : $H_2O$ = 0 : 100. (f) a plot of thickness changing as a different ratio between DmaeH and water.**

하기 때문에 박막의 두께는 박막의 밀도와 코팅 용액의 점도의 영향을 받게 됨을 알 수 있고, 이를 측정해 보면 DmaeH에 물이 들어가는 비율에 따라서 용액의 점도는 150배 정도, 박막의 두께는 10배 정도 차이가 나며 박막의 밀도를 이를 통해서 계산해 보면 약 10배 정도의 차이가 나는 것을 확인해 볼 수 있다. 결과적으로 두 가지 용매가 섞이는 경우, 한 가지 용매만 사용했을 때보다 훨씬 높은 점도를 가지게 되며 그로인해 박막의 두께가 증가하게 됨을 예상해 볼 수 있고, 그 중에 DmaeH와 물이 1 : 1의 부피비로 섞여있는 경우가 용액의 점도도 가장 높고 박막의 밀도가 가장 낮아 리튬 기반의 전해질에 적용하기에 적합한 니켈 산화물 박막이 만들어 지게 됨을 알 수 있다. 이렇게 DmaeH와 물을 섞어서 제조한 박막은 두께가 두껍지만 표면 구조가 다공성의 구조를 가지게 되는 것은 용액 내에 들어있는 bulky한 DmaeH와 물이 니켈 산화물 박막의 열처리 과정에서 각자 다른 온도에서 증발하면서 박막 내에 공간을 남기게 되어 열처리 과정이 끝난 뒤에 이런 다공성 구조가 생기게 된다고 예측되어지며, 두 용매의 부피 비율이 1 : 1을 가질 때 최적이 되는 것으로 보인다. 추후에 이 원인을 알아내기 위한 추가 실험을 더 시행해 볼 예정이다. 그리고 표면을 관찰해 보았을 때 Fig. 3과 같이 다른 샘플의 경우에는 표면에 많은 틈새들이 생기며 불안정한 상태를 보이고 있지만 DmaeH와 물의 부피 비율이 1 : 1인 샘플의 경우는 표면

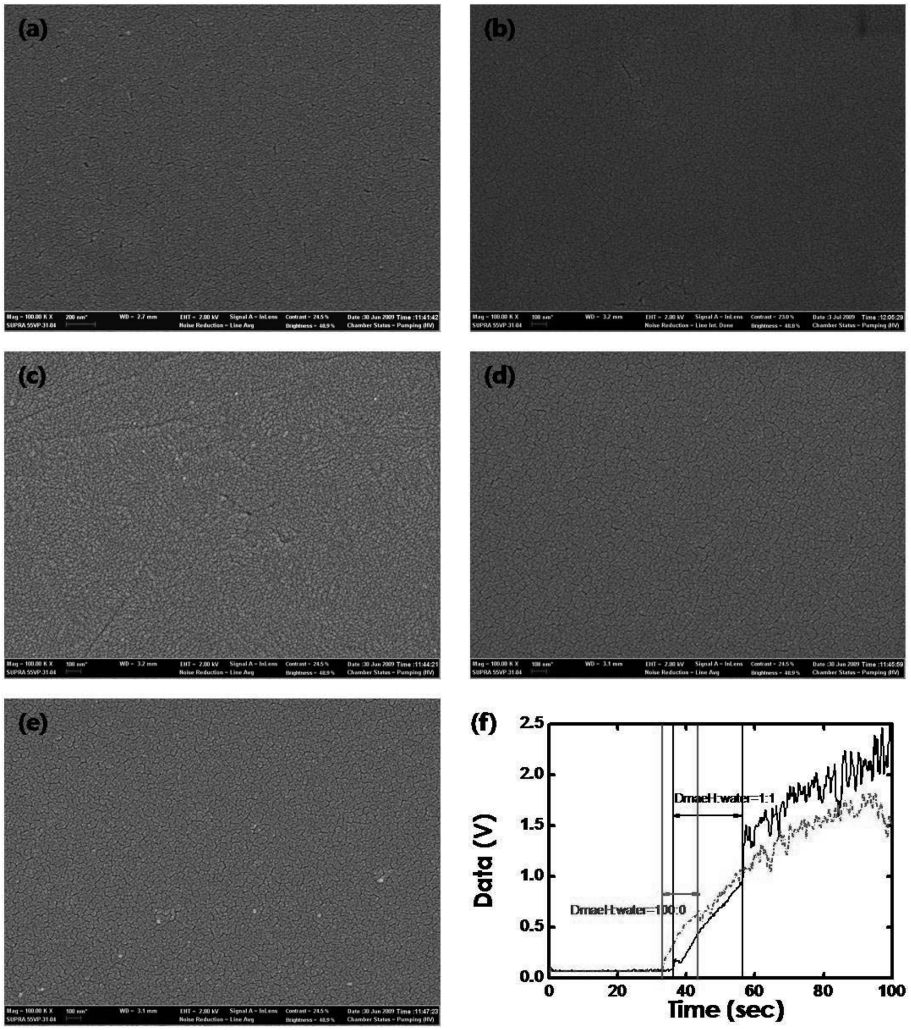


**Fig. 3. FE-SEM surface images of (a) DmaeH : $H_2O$ = 100 : 0 (b) DmaeH:$H_2O$=80:20 (c) DmaeH : $H_2O$ = 50 : 50 (d) DmaeH : $H_2O$ = 20 : 80 (e) DmaeH : $H_2O$ = 0 : 100. (f) graph of scratch test measured in "DmaeH : $H_2O$ = 100 : 0" sample and "DmaeH : $H_2O$ = 50 : 50" sample.**

에 매우 균일하게 작은 입자들이 안정된 상태로 증착되어 있음을 볼 수 있었다. 이를 확인해 보기 위해서 DmaeH로만 제조한 박막과 DmaeH와 물을 1 : 1로 섞어서 제조한 박막에 대한 scratch test를 Fig. 3(f)와 같이 측정해 박막이 견딜 수 있는 힘을 비교해 본 결과, 후자의 경우는 28.3 mN의 힘을 견딘 반면에 물이 전혀 안 들어가고 DmaeH로만 만든 샘플은 단지 11.43 mN의 힘만을 견디어낼 수 있는 것을 보여주어 두 가지 용매를 사용한 경우가 더 안정하게 증착되었음을 확인해 볼 수 있었다.

Fig 4(a)는 각 샘플에 대한 X-ray diffraction (XRD) 결과로, 이에 따르면 모든 샘플이 $2\theta = 38.5$ 에서 peak를 제외하면 ITO의 peak만 나타나는, 전기변색 소자에 적용하기에 적합한 무결정 구조를 가지고 있음을 볼 수 있다. 38.5 peak는 cubic NiO의 (111)방향을 나타내는 것으로 (JCPDS, 04-0835) 니켈 산화물 박막이 (111) 방향으로 정렬되어있음을 볼 수 있는데, 이 박막에 코팅된 니켈 산화물을 따로 분리하여서 다시 XRD를 측정해 보면 오히려 (200) 평면이 큰 peak를 보이는 것으로 보아 ITO

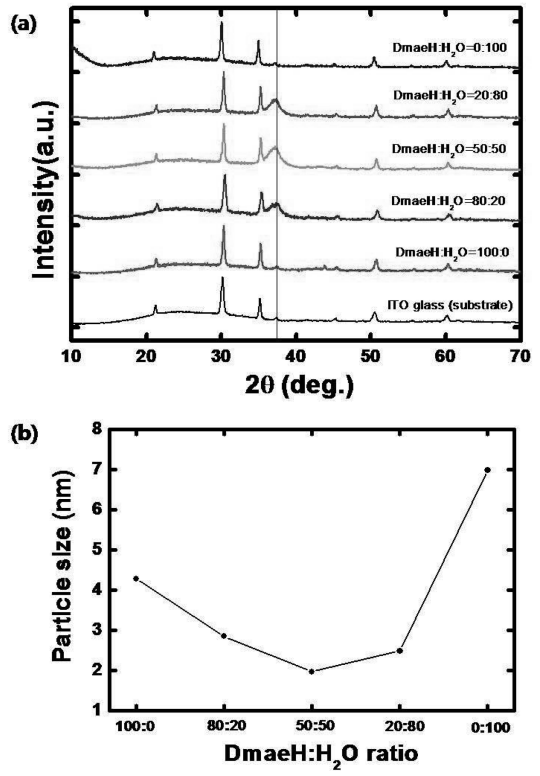


**Fig. 4. (a) XRD patterns of nickel oxide thin film with different volume ratio between DmaeH and water. (b) particle sizes composed nickel oxide thin film with different volume ratio between DmaeH and water.**

glass에 dip-coating 방법으로 박막을 증착하면서 니켈 산화물이 일정한 방향으로 정렬할 수 있는 효과가 나타나게 됨을 알 수 있다. 또한 이렇게 정렬되면서 앞의 Fig. 2의 단면 구조에서 보이듯이 층상구조를 가진 독특한 모양의 니켈 산화물 박막이 만들어지게 됨을 확인해 볼 수 있다. 니켈 산화물 peak 중에 $2\theta = 38.5$의 FWHM와 단면을 통해서 측정한 두께를 이용해서 이 박막을 이루고 있는 니켈 산화물 입자의 크기를 아래에 제시된 Scherrer 식[10]을 통해 계산할 수 있는데 그 식은 다음과 같다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_{max}} \quad (2)$$

여기서 t는 박막의 두께를 B는 diffraction line의 broadening을 나타낸다. 그 결과, 박막을 구성하고 있는 니켈 산화물 입자의 크기는 Table. 1과 같이 DmaeH와 물의 비율에 관계가 있으며, DmaeH와 물의 부피 비율이 1 : 1인 샘플을 구성하고 있는 니켈 산화물 입자의 크기가 가장 작음을 Fig. 4(b)를 통해서 확인해 볼 수 있다.

각 전극의 전기화학특성을 살펴보기 위해서 −1 V부터 +1.5 V까지 cyclic voltammetry를 1 M 농도의 $LiClO_4$를 Propylene carbonate에 녹인 전해질에서 50 mV/s의 scan rate로 측정한 결과는 Fig. 5(a)와 같이 대체적으로 가역적인 반응이 일어난다. 니켈 산화물 박막이 anhydrous 조건의 리튬 전해질에서 작동하는 원리는 다음과 같은 식 3[11]을 따른다고 알려져 있으며 리튬 이온이 니켈 산화물에 들어가 $LiNiO_x$의 상태가 되면 탈색이 되고 반대의 경우로 리튬 이온이 나와 니켈 산화물로 돌아가면 착색이 된다.

$$Li_yNiO_x(\text{coloring}) \leftrightharpoons Li_{(y-z)}NiO_x(\text{bleaching}) + zLi^+ + ze^- \quad (3)$$

이 식에서 리튬 이온이 이동하는 양이 용매 중에 DmaeH에 들어간 물의 비율이 50 %가 될 때까지는 증가하지만 그 이상 물의 함량이 증가하게 되면 오히려 전기용량은 비례해서 줄어들며 물만 사용했을 경우는 DmaeH만 사용한 경우보다 훨씬 작은 전기용량의 크기를 보여주는 것을 볼 수 있다. 그러므로 전극의 두께가

**Table. 1. Electrochromic properties during continuous potential cycling.**

| Ratio (DmaeH : $H_2O$) | Charge density ($mC/cm^2$) | $T_b$ (%) | $T_c$ (%) | $\Delta T$ (%) | CE ($cm^2/C$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 : 0 | 2.04 | 80.2 | 66.4 | 13.8 | 40.2 |
| 80 : 20 | 8.29 | 62.1 | 27.5 | 34.6 | 42.7 |
| 50 : 50 | 19.85 | 53.3 | 4.7 | 48.6 | 53.1 |
| 20 : 80 | 7.56 | 64 | 29.8 | 34.2 | 43.9 |
| 0 : 100 | 0.74 | 77 | 70.8 | 6.2 | 49.3 |

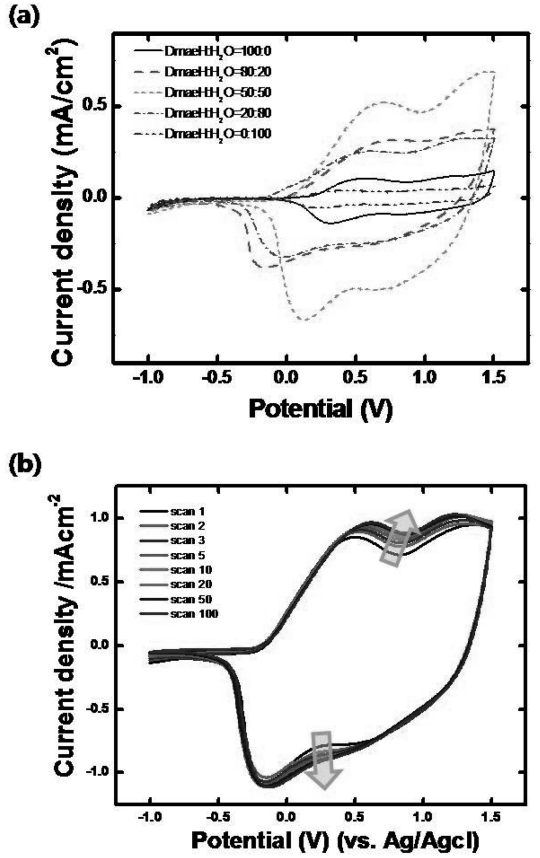


**Fig. 5. Cyclic voltammogram(CV)s in 1M $LiClO_4$+ PC solution (a) with different volume ratio between DmaeH and water (b) comparing cycles during continuous potential 100 cycles of 1 : 1 ratio sample.**

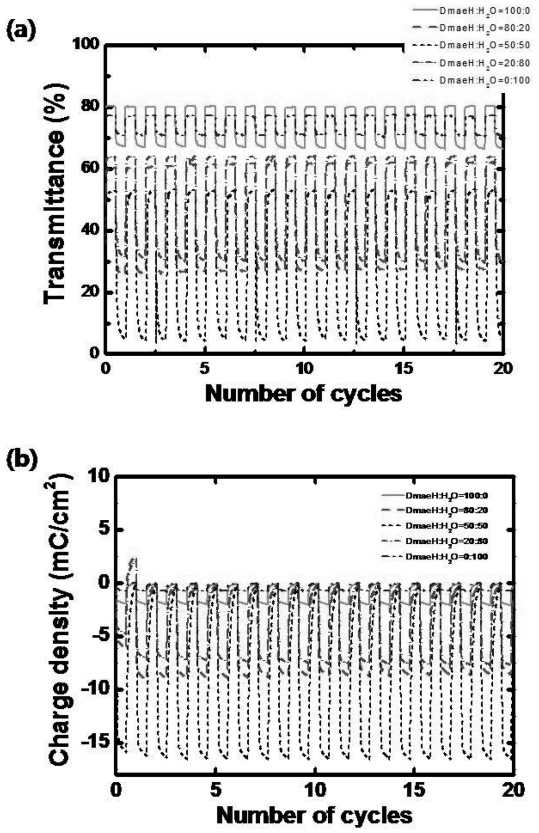


**Fig. 6. (a) *In-situ* transmittance with different volume ratio between DmaeH and water and (b) continuous potential cycling plots with different volume ratio between DmaeH and water in 1M $LiClO_4$+PC solution.**

두꺼워질수록 즉, 니켈 산화물의 양이 많아질수록 리튬 이온이 이동할 수 있는 반응물이 많아지므로 cyclic voltammetry 중에 이동하는 전하량의 크기가 비례해서 커지는 것을 볼 수 있다. 또한 DmaeH와 물을 섞어서 용매로 사용한 경우가 한 가지 종류의 용매, DmaeH나 물 한 가지만 사용했을 경우보다 리튬 이온이 이동하는 속도가 훨씬 크게 되고 부피 비율이 1:1이 되는 경우가 가장 반응 속도가 빠른 것을 보이는데 이는 박막의 구조가 리튬이 이동하기 쉽도록 porous한 상태라는 것을 말하며 이는 Fig. 3(c)에서 보이는 층상 구조의 단면과식 (1)을 통해서 계산된 다른 박막에 비해서 월등히 낮은 박막의 밀도에서 확인해 볼 수 있다. 이런 구조는 선행 연구 그룹에서 니켈 산화물 박막을 리튬 전해질에서 적용한 경우에는 박막을 activation 시키기 위한 단계가 필요[12]하다는 단점을 극복할 수 있도록 하는 이점을 가지고 있다. 본 연구에서 제조된 박막은 porous한 구조를 가지고 있기 때문에 그런 부가적인 activation 단계가 필요 없이 바로 니켈 산화물 속으로 리튬 이온이 이동하며 전기변색 반응을 일으킬 수 있고 여러 번의 cycling을 측정해도 박막의 degradation이 없는 것을 Fig. 5(b)를 통해서 확인해 볼 수 있다.

전기변색의 특징인 광 투과도의 변화를 보기 위해서 각 전극에 펄스 전압을 −0.7 V에서 30초, +1.2 V에서 30초씩 20 cycle씩 가하면서 in-situ로 He-Ne 레이저 (633 nm)로 광 투과도 변화를 모니터링하고 전하량의 변화를 동시에 측정했다. 각 전극의 전하량의 변화는 Fig. 6(a)와 같고 광 투과도 변화는 Fig. 6(b)와 같으며 이를 이용해서 계산한 전기변색 특성 값들은 Table. 1에 정리하였다. 이 때 나타나는 전하량을 비교해 보면 박막의 두께가 두꺼워질수록 전하량의 크기가 커지는 것을 볼 수 있다. 또한 리튬 이온의 이동은 니켈 산화물 격자 사이로 리튬 이온의 이동이 일어나는 현상이기 때문[8]에

구조에도 영향을 받을 수 있는데 이는 dense한 박막보다는 porous한 박막 사이로 격자 사이로 이온의 이동이 쉽기 때문이다. 이런 현상을 살펴보기 위해서 Table. 1에서 계산한 밀도와 transmittance의 변화를 살펴보면 순수 DmaeH와 물을 용매로 쓴 경우보다 DmaeH와 물을 섞어서 용매로 쓴 경우가 밀도가 더 낮기 때문에 transmittance의 변화 정도가 월등히 증가한 것을 볼 수 있다. 그 중에 다른 박막들에 비해서 DmaeH와 물의 비율이 50%인 것은 두껍고 가장 밀도가 작은 porous한 구조를 가지고 있기 때문에 전하량의 크기와 transmittance의 차이 정도가 가장 큰 값을 보이고 있는데 이는 리튬 전해질에서 시도된 다른 연구의 결과[9,10] 중 가장 큰 변색의 차이를 보이고 있다. 또한 전기변색 소자의 성능을 나타내는 단위 전하량 당 광 변화도의 정도를 계산하는 coloration efficiency(CE)의 경우는 식 (4)와 같은 식을 가지고서 구할 수 있다.

$$\eta = \frac{\log \frac{T_b}{T_c}}{Q} \quad [cm^2/C] \tag{4}$$

여기서 $T_b$과 $T_c$은 각각 탈색(bleached)시와 변색(colored)시의 광투과도(transmittance)이고, Q는 탈색 및 변색하는 동안 단위 면적당 사용되어진 전하의 양을 나타낸다. 펄스 전압에서 가장 좋은 성능을 보인 DmaeH와 물의 비율이 1 : 1인 경우는 약 53 $cm^2$/C의 값으로 이 값은 sol-gel 법으로 만든 니켈 산화물 박막을 기존에 proton 기반의 전해질에서 구동한 값보다도 1.5 배 정도 큰 값이어서 리튬 기반의 전해질에서 훌륭한 성능을 보이는 니켈 산화물 박막이 만들어 졌음을 확인해 볼 수 있었다. 그러므로 이 방법으로 제조된 니켈 산화물 박막은 리튬 이온이 이동하기에 적합한 구조와 두꺼운 두께를 가지고 있기 때문에 리튬 이온이 이동하는 전기변색 소자에 적합한 박막임을 확인해 볼 수 있었다.

## 4. 결 론

DmaeH와 물의 비율을 조절한 용매와 니켈 아세테이트를 사용해서 리튬 전해질에서 작동하기에 적합한 니켈 산화물 박막을 sol-gel법을 사용해서 제조하였다. 여러 가지 비율의 샘플을 가지고서 리튬 기반의 전해질에서 전기 변색 특성을 평가해본 결과, 물과 DmaeH의 부피 비율이 1 : 1일 때가 가장 두껍지만 porous한 구조를 가진 박막을 만들 수 있어 가장 전기변색 소자의 전극으로 적합하다는 것을 확인하였다.

## 참고문헌


1. Prakash R. Somani, S. Radhakrishnan, "Electrochromic materials and devices: present and future", *Materials chemistry and physics*, **77**, 117 (2002).
2. C.G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998", *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **63**, 199 (1998).
3. David R. Rosseinsky, Roger J. Mortimer, "Electrochromic systems and the prospects for devices", *Advanced Materials*, **13**, 783 (2001).
4. W. F. Chen, S. Y. Wu, and Y. F. Ferng, "The electrochromic properties of nickel oxide by chemical deposition and oxidization", *Materials letters*, **60**(6), 790 (2006).
5. Paul M. S. Monk, Roger J.Mortimer, David R. Rosseinsky, "Electrochromism: Fundamentals and applications", VCH, Germany, 1995.
6. E. Ozakan Zayim, I. Turhan, F. Z. Tepehan, and N. Ozer, "Sol-gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications", *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **92**, 164 (2008).
7. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, "Electrochromism and electrochromic devices", Cambridge university press, UK, 2007.
8. C. G. Granqvist, "Handbook of inorganic electrochromic materials", Elsevier, Amsterdam, 1995.
9. B. E. Yoldas and D. P. Partlow, "Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications", *Thin solid films,* **129**, 1 (1985).
10. Gen-Tao Zhou, Qi-Zhi Yao, Xinchen Wang, Jimmy C. Yu, "Preparation and characterization of nanoplatelets of nickel hydroxide and nickel oxide", *Material Chemistry and Physics*, **98**, 267 (2006).
11. F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi, and B. Scrosati, "The electrochromic process in non-stoichiometric nickel oxide thin film electrodes", *Electrochim. Acta*, **37**, 1033 (1992).
12. S. Passerini and B. Scrosati, "The intercalation of lithium in nickel oxide and its electrochromic properties", *J. Electrochem. Soc.*, **137**(10), 3297(1990).