

## 양극산화를 이용한 산화니켈 박막 제조

김영진 · 정지훈†

경기대학교 화학공학과  
443-760 경기도 수원시 영통구 의의동 산94-6  
(2011년 8월 3일 접수, 2011년 8월 30일 채택)

### Preparation of Nickel Oxide Films by Anodizing

Youngjin Kim and Jihoon Jung†

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 94-6 Yiui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 443-760, Korea  
(Received 3 August 2011; accepted 30 August 2011)

#### 요 약

니켈에 양극산화법을 적용하여 기존의 선행연구에서 보고되었던 nm 단위의 두께를 극복하고 최대 2.3  $\mu\text{m}$  두께의 산화니켈 박막을 제조하였다. 전해질은 에틸렌글리콜을 용매로 사용하였으며  $\text{F}^-$  이온을 공급하기 위해  $\text{NH}_4\text{F}$ 를 첨가하였다. 전압을 40, 60, 80 V로 변화시키며 최대 12시간까지 양극산화반응을 진행하였으며 시간과 전압을 증가시키며 따라 산화니켈 박막의 두께도 증가하였다. 그러나 80 V 전압에서는 급격한 산화 작용에 따른 니켈의 파괴가 나타났다. XRD 분석 결과 양극산화에 의해 NiO가 생성되었음을 확인하였다.

**Abstract** – Nickel oxide thin films with 2.3  $\mu\text{m}$  thickness were prepared in order to overcome limitations of thickness with nm dimension by anodizing. For the electrolyte, ethylene glycol was used as solvent, and  $\text{NH}_4\text{F}$  was added for source of  $\text{F}^-$  ions. The anodizing experiments were carried out on various voltages such as 40, 60 V and 80 V for 12 hours. The thickness of NiO was changed according to the anodizing time and the voltage. However, destruction of Ni caused by rapid oxidation reaction occurred at 80 V. XRD results show that NiO was successfully created by anodizing.

Key words: Nickel, Nickel Oxide, Anodizing, Thin Film

#### 1. 서 론

대표적인 이성분계 산화물인 산화니켈은 촉매[1], 전기변색[3] 그리고 반도체 특성[4]을 가짐으로써 촉매[1,2], 연료전지[5], 수소저장[6], 디스플레이[7,8], 반도체[4,9], 태양전지[10] 등 다양한 분야에 적용 되는 물질이다. 산화니켈 박막은 진공증착[11], 전자빔증착[12], RF 마그네트론 스퍼터링[13,14], 양극산화[15], 화학증착[16,18], 원자층 에피택시[19], 솔-젤[20] 및 분무 열분해[21,22,23]등의 다양한 방법으로 제조될 수 있다.

양극산화란 금속 표면을 전기적으로 산화시켜 금속 산화물의 피막을 생성하는 방법으로, 이때 생성된 피막은 내식성, 내마모성이 강할 뿐 아니라 다공성 촉매로 사용 가능하기 때문에 부식 방지를 위한 알루미늄 코팅, 티타니아 나노튜브(Titania nanotube, TNT), 양극산화알루미늄(Anodic Aluminum Oxide, AAO) 템플레이트 제작 등에 적용되고 있다[24]. 양극산화법은 박막을 제조하는데 있어, 공정이 간편하며 비용 효율성이 높고 양극산화에 작용하는 전압 및 전류,

온도, 전해질 조건, 극간 거리, 교반 속도 등의 공정 변수를 조절함으로써 손쉽게 다양한 형태와 두께로 제조가 가능하다는 장점을 가진다.

양극산화에서 니켈은 전해질 내에 존재하는  $\text{H}_2\text{O}$ 와 반응하여, 니켈 표면에서 직접적으로 산화니켈로 성장되며 산화니켈이 형성되는 반응은 다음과 같다[25].



니켈의 양극산화는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ [25],  $\text{H}_2\text{SO}_4$ [26], 붕산염 완충용액[27],  $\text{KOH}$ [28,29] 등의 다양한 전해질에 대한 선행 연구가 진행되었으나 대부분이 수  $\text{\AA}$  ~ 수 nm 두께의 NiO 박막을 형성시켰으며, 약 100 nm 두께의 한계를 지녔다.

본 연구에서는 기존에 사용하였던 산, 염기 전해질에서 벗어나 유기물질인 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG) 전해질을 적용하였으며 시간과 전압을 조절하여 nm 단위의 두께를 극복하고 수  $\mu\text{m}$  두께의 산화니켈 박막을 제조하고자 하였다. 아울러 전류밀도의 변화, FE-SEM, EDS, XRD 분석을 통하여 박막의 특성을 파악하였다.

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhjung@kgu.ac.kr

## 2. 실험

### 2-1. 전처리

실험에 사용된 니켈(Johnson-matthey, 0.1 mm, 99.5%)은 1 cm×1 cm의 크기로 절단하였으며, 표면 유기물질 제거를 위하여 아세톤, 에탄올 그리고 증류수 순으로 각 15분씩 초음파 세척을 실시하였다. 자연적으로 생성된 니켈 표면의 산화막 제거를 위해 니켈을 양극에 장치하고 음극에는 길이 1 m의 백금 선을 코일형태로 감아 장착한 후 전해연마(electropolishing)를 실시하였다. HClO<sub>4</sub>과 Ethanol의 비율이 1:3인 혼합 전해질을 사용하였고, 전극간 거리는 2 cm로 설정하였으며 직류전원 장치(JIE HAN-30010A)를 이용하여 6.5 V의 전압을 가해 약 1분 30초간 전해연마를 진행하였다. 전해연마가 끝난 니켈은 에탄올과 증류수를 이용하여 세척하였으며 양극산화 실험 전까지 표면 산화 방지를 위하여 에탄올 내에서 보관하였다. 전해연마는 발열반응이기 때문에 실험이 진행되는 동안에 전해질의 온도는 항온조를 이용하여 5 °C로 유지되었으며, 교반기를 이용하여 전해질을 교반해주었다. 또한 전류계와 컴퓨터를 연결하여 전류의 변화를 실시간으로 측정하였으며, 전해연마 전후 표면변화를 광학현미경(Siwon Optical Tech, DIMIS-PRO)을 이용하여 분석하였다.

### 2-2. 양극산화

양극산화를 하기 위해 EG에 0.3wt.% NH<sub>4</sub>F와 2vol.% 증류수를 첨가한 후에 약 30분간 교반하여 전해질을 제조하였다. 극간 거리, 온도, 교반 등의 실험 조건은 전해연마와 동일하게 설정해 주었다. 직류전원 공급장치를 이용하여 40, 60 V 그리고 80 V의 전압을 가해 주었으며, 각 전압에서 3, 6, 9, 12시간씩 양극산화를 실시하였다. 양극산화 후 증류수 및 에탄올로 세척하였으며, 110 °C 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.

양극산화 및 전해연마에 사용된 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 양극산화 후 형성된 산화니켈의 표면 및 단면은 FE-SEM(JEOL, JSM-6500F)으로 관찰하였으며, 표면의 원소분석은 EDS(Oxford, INCA Energy)를 이용하였고, 결정구조는 X선 회절 분석기(PANalytical, X'Pert-Pro MRD)로 확인하였다.

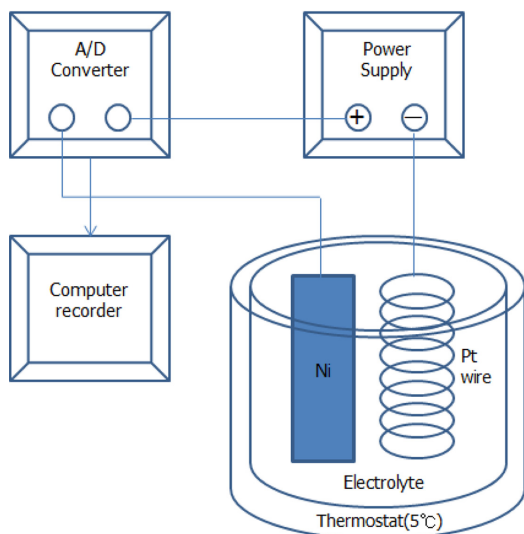


Fig. 1. Schematic diagram of anodizing apparatus.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 전처리 및 전해연마

니켈 표면의 유기물질과 공기와의 접촉으로 생성된 산화막은 양극산화 반응에 장애물로 작용한다. 또한 표면이 불균일하면 국부적으로 양극산화 속도가 달라지기 때문에 균일한 표면을 만들어주기 위한 산화막 제거는 양극산화를 진행하기 위한 전처리 단계의 필수이며 실험의 재현성을 부여하기 위해서 선행되어야 하는 공정이다.

Fig. 2에 나타난 전해연마 시 시간에 따른 전류밀도의 변화를 살펴보면 증가-감소-유지의 세단계로 구분되어 진다. 첫 단계는 표면에 산화층이 식각됨으로 인하여 저항이 줄어들게 되어 전류밀도가 증가하게 되며, 두 번째 단계는 불안정한 중간단계로 전류밀도가 약간 감소하게 된다. 세 번째 단계는 전해연마가 진행되면서 표면의 평탄화 및 잔존 산화층 제거가 이루어지며 전류밀도는 일정하게 유지된다 [30]. 전해연마가 시작되고 약 10초간 전류밀도가 급격히 상승하고 이후 약 30초까지 전류밀도가 감소하며 30초 이후에는 전류밀도의 큰 변화가 없이 유지되나 약간 불안정한 모습을 보이다가 80초 이후에는 전류밀도가 안정화되었다. 따라서 전해연마 시간은 전류밀도가 안정화되는 80초보다 약간 긴 90초간 실시하면 충분하다고 판단된다.

Fig. 3은 전해연마를 90초간 실시한 전후의 표면 변화를 광학 현미경을 이용하여 관찰한 사진이다. Fig. 3(a)의 전해연마 이전에는 표면이 거칠음을 알 수 있으나, Fig. 3(b)의 전해연마 이후에는 매끈해진 표면을 확인할 수 있다. 전해연마에 의해 표면 산화층이 완벽하게 제거 되었음을 알 수 있다.

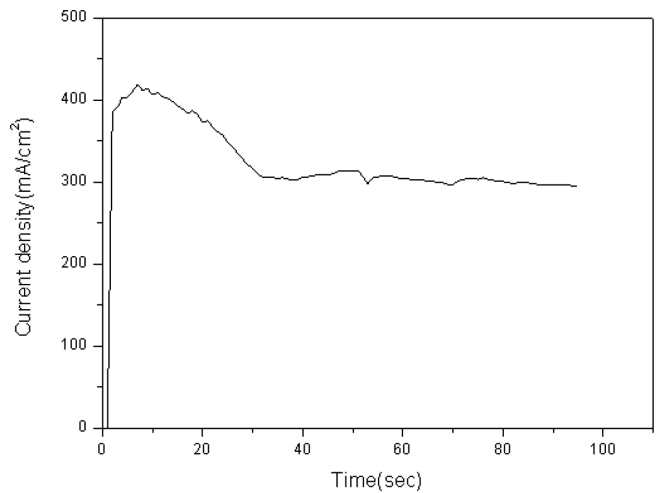


Fig. 2. Change of current density according to electropolishing time.

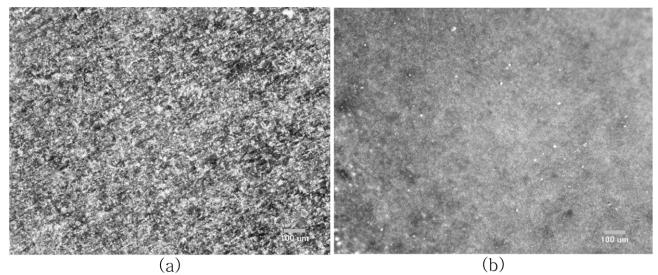


Fig. 3. Optical microscope images of the nickel surface (a) before electropolishing, (b) after electropolishing.

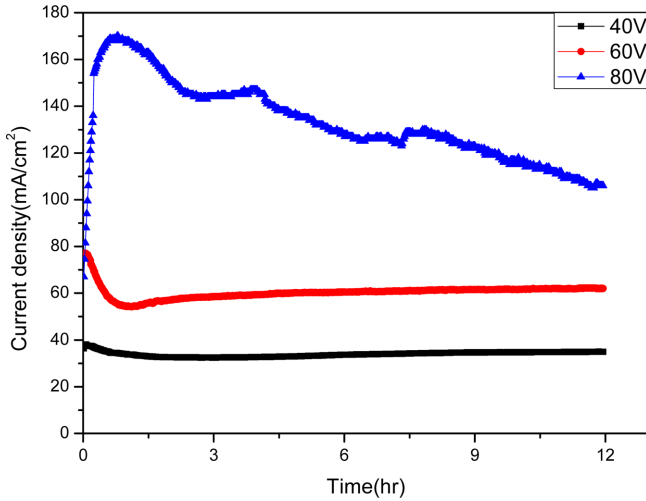


Fig. 4. Change of current density according to anodizing time and voltage.

3-2. 양극산화 시간에 따른 전류밀도의 변화

알루미늄이나 티타늄을 포함한 대부분의 금속에 대한 양극산화의 경우 양극산화를 진행함에 따라 전류밀도는 감소-증가-감소의 경향을 나타낸다. 첫 단계에서 금속 표면에서 치밀한 산화층이 형성되면서 저항이 급격하게 증가함에 따라 급격한 전류밀도의 감소가 나타나고, 두 번째 단계에서는 치밀한 구조에 기공이 형성되면서 저항이 감소되어 전류밀도의 상승이 일어나며, 세 번째 단계에서 산화층이 성장하며 두께가 늘어나면서 저항이 점차 증가함에 따라 전류밀도는 지속적으로 감소하게 된다[31].

Fig. 4에 각 전압에서 12시간까지 양극산화를 진행하였을 때의 전류의 변화를 나타내었다. 양극산화에 의해 산화니켈 박막이 형성되는 과정에서 전류밀도의 변화는 일반적인 양극산화에서 나타나는 경향과는 반대로 증가-감소-증가의 패턴을 나타내었다. 이러한 반대 패턴을 보이는 이유는 대부분의 금속 산화물과는 달리 산화니켈이 니켈보다 전기 전도도가 오히려 높기 때문이다. 즉 양극산화가 진행되어 산화니켈 층이 두꺼워질수록 전류밀도가 증가한다. 첫 번째 단계에서는 표면에서 산화니켈 층이 빠르게 성장함에 따라 전류밀도가 순간적으로 상승하였고, 두 번째 단계에서는 첫 번째 단계에서 만들어진 치밀한 산화니켈 구조에 기공이 형성되면서 저항이 커져 전기 전도도가 낮아지고 전류밀도가 감소되었다. 세 번째 단계에서는 산화니켈 층이 계속하여 두꺼워짐에 따라 저항이 감소하고 전류밀도도 서서히 함께 증가하고 있다[32].

Fig. 4의 40 V와 60 V 전압에서는 반응 전 범위에 걸쳐 전류밀도가 증가-감소-증가의 패턴을 잘 따르고 있고 따라서 니켈 표면에 산화니켈 층이 정상적으로 성장되고 있다고 판단된다. Fig. 4의 80 V 전압의 경우에는 약 4시간까지는 전류밀도가 전형적인 증가-감소-증가의 패턴을 나타내나 4시간 이후부터는 평형이 깨어지면서 증가와 감소가 불안정하게 반복되고 전체적으로는 감소하는 경향을 나타낸다. 전체적으로 전류밀도가 감소하는 이유는 앞의 두 번째 단계에서 기공이 생성되면서 전류밀도가 감소한 것처럼 80 V에서 생성된 산화니켈 층이 40, 60 V에서 생성된 산화니켈 층과 비교해 치밀하지 못한 다공성이기 때문에 산화층이 두꺼워 짐에도 불구하고 전기전도도는 오히려 낮아졌다. 전류밀도의 증가와 감소가 불안정하게 반복되는 이유는 높은 전압으로 인해 평형상태가 유지되지 못하고 산화

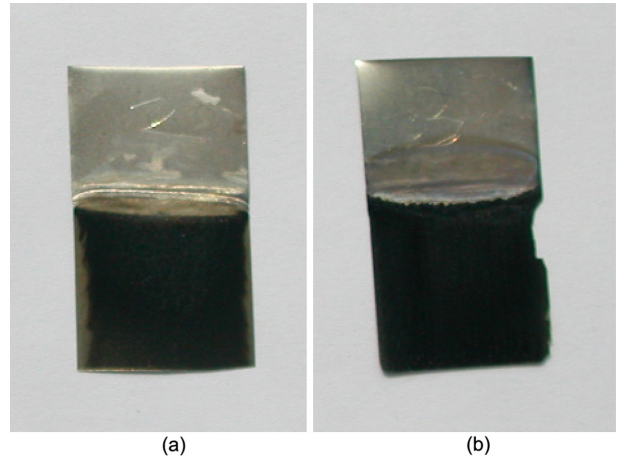


Fig. 5. Anodized nickel foil after (a) 3hr reaction, (b) 6hr reaction.

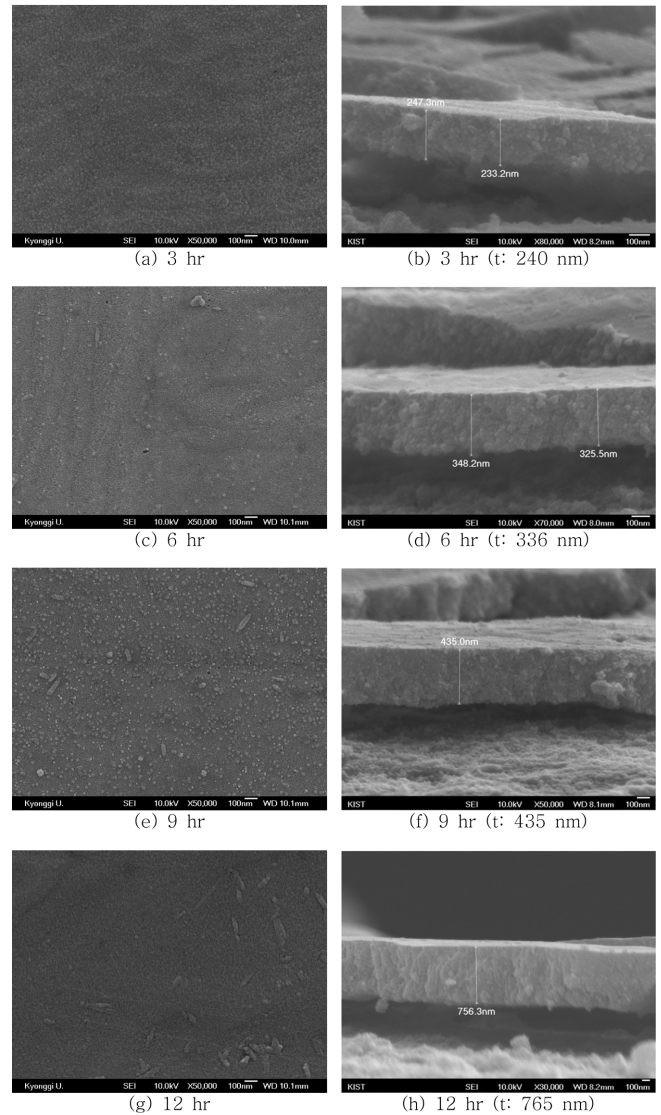


Fig. 6. FE-SEM images and thickness of the nickel oxide prepared by anodizing at 40V in ethylene glycol +0.3 wt.% NH<sub>4</sub>F electrolyte. (a), (c), (e), (g) surface view; (b), (d), (f), (h) cross sectional view.

니켈 층의 생성과 이탈이 반복되기 때문이며, 4시간과 8시간 근처에서 나타난 전류밀도의 증가는 생성된 산화니켈이 니켈표면에서 떨어져 나가면서 순간적으로 저항이 감소하기 때문에 나타난 현상이다[33].

Fig. 5(a)는 80 V에서 3시간 동안 양극산화시킨 니켈의 사진이며, Fig. 5(b)는 6시간 동안 양극산화시킨 니켈의 사진이다. 양극산화가 3시간 진행된 경우 온전한 모습이나, 양극산화가 6시간 동안 진행된 경우 모서리가 일부 떨어져 나갔음을 알 수 있다. 이러한 현상이 나타난 원인은 높은 전압으로 인해 발생하는 반응열에 의해 니켈 및 산화니켈 층의 파괴가 일어나기 때문이다.

3-3. 전자현미경 분석

Fig. 6은 40 V 조건에서 시간에 따른 산화니켈의 표면 및 단면을 FE-SEM으로 분석한 결과이다. 1시간 이후부터 전류밀도가 지속적으로 증가함에 따라 알 수 있듯 두께 또한 시간에 따라 증가하여 12시간 동안 양극 산화시킨 니켈의 경우 최대 765 nm의 산화니켈 층이 생성되었음을 알 수 있다. 특히 9시간에서 12시간 사이에 산화층 두께

가 많이 증가하였으며 생성된 산화니켈 단면은 다른 전압에서 생성된 것에 비해 상대적으로 치밀하였다.

Fig. 7은 60 V 조건에서 시간에 따른 산화니켈의 표면 및 단면을 분석한 결과이다. 시간에 따른 산화층의 두께 변화는 앞의 40 V와 비슷하게 시간에 따라 지속적으로 증가하였다. 그러나 가해진 전압이 증가하면서 산화니켈 층의 두께는 40 V에 비해 약 두 배로 증가하여 12시간 양극산화시킨 경우 최대 1,660 nm를 나타내었다. Fig. 4에서 전압이 40 V에서 60 V로 50% 증가할 때 전류밀도는 약 100% 증가한 것은 60 V 산화니켈 층의 두께가 상대적으로 두꺼워 저항이 작다는 것을 의미하며, 이는 실제 40 V와 60 V에서 산화니켈 층의 두께 차이로 확인된다.

Fig. 8은 80 V 조건에서 시간에 따른 산화니켈의 표면 및 단면을 분석한 결과이다. 단면을 관찰해 보면 산화니켈 층이 40, 60 V에 비해 치밀하지 못하고 거칠며 다공성인 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 80 V에서 생성된 산화니켈 층이 상대적으로 저항이 높고 전기전도도는 낮을 것을 예상할 수 있으며, 이는 앞의 전류밀도 실험결과

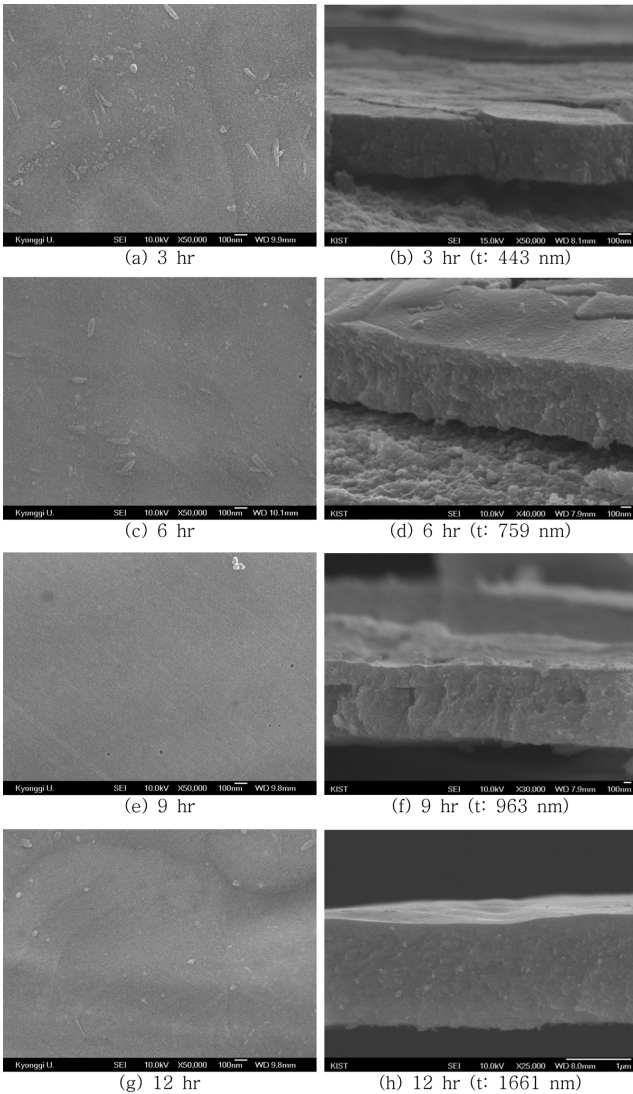


Fig. 7. FE-SEM images and thickness of the nickel oxide prepared by anodizing at 60 V in ethylene glycol +0.3 wt.% NH<sub>4</sub>F electrolyte. (a), (c), (e), (g) surface view; (b), (d), (f), (h) cross sectional view.

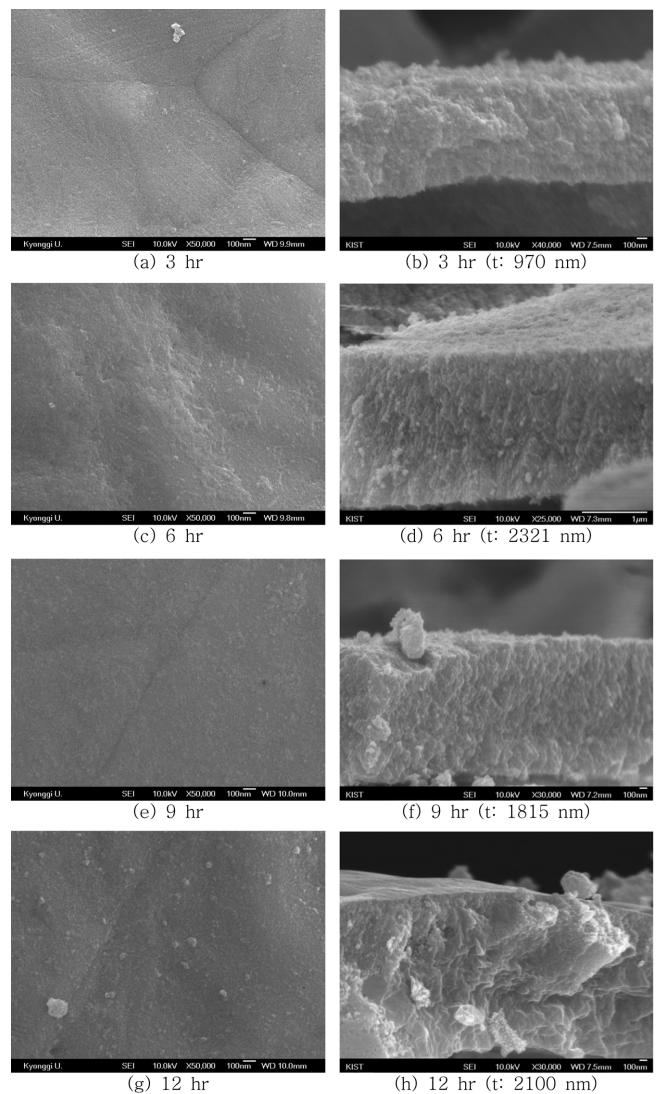


Fig. 8. FE-SEM images and thickness of the nickel oxide prepared by anodizing at 80 V in ethylene glycol +0.3 wt.% NH<sub>4</sub>F electrolyte. (a), (c), (e), (g) surface view; (b), (d), (f), (h) cross sectional view.

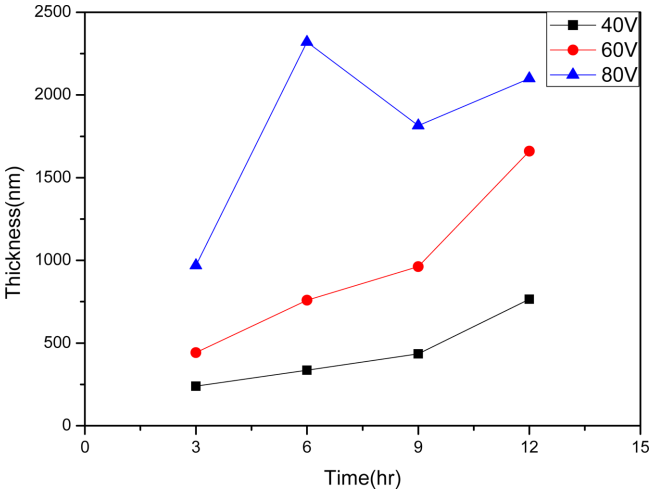


Fig. 9. Change of thickness of nickel oxide according to anodizing time and voltage.

와도 일치한다. 80 V에서 3시간 반응한 경우 60 V 전압을 가해준 것에 비해 산화층의 두께가 약 2배인 970 nm가 되었으며, 6시간 반응시킨 경우는 산화니켈 층의 두께가 크게 증가되어 2,321 nm가 되었다. 그러나 6시간에서 9시간으로 반응이 진행됨에 따라 산화니켈의 두께는 오히려 1,815 nm로 감소하였으며, 12시간 반응시킨 경우는 약 2,100 nm로 다시 약간 성장하였다. 이는 앞의 전류밀도 측정 결과에서 알 수 있듯이 계속 성장해야 할 산화니켈 층이 4시간과 8시간 부근에서 탈락되고 다시 양극산화가 시작되었다. 따라서 6시간에 비해 9시간 반응시킨 산화니켈 층이 탈락 후 성장할 시간이 부족했기 때문에 층의 두께가 상대적으로 얇았다. 전류밀도 측정결과와 전자현미경 관찰 결과를 종합해 보면 탈락이 일어나기 전인 양극산화 7시간이 조금 지난 시점에 최대 두께의 산화니켈 층을 얻을 수 있으리라 예상된다.

Fig. 9는 각 전압에서 시간에 따른 산화층 두께를 그림으로 나타낸 것이다. 전반적으로 양극산화 시간과 전압이 증가함에 따라 산화니켈의 두께도 증가함을 알 수 있으며 최대 약 2,320 nm 길이의 산화니켈 막을 형성시킬 수 있었다.

산염기 전해질에서의 양극산화는 수용액에 의한 이온으로의 용해가 손쉽게 이루어져 격렬한 산화가 이루어지지만 그와 동시에 산염기에 의한 산화층의 탈락 및 용해가 빠르게 이루어지기 때문에 두꺼운 산화막보다는 치밀하고 얇은 산화막이 형성된다. 그에 반하여 유기용매에서는 수용액에 비하여 높은 저항이 발생하며, 이온으로의 용해가 원활하지 못하지만 산화층의 탈락 및 용해가 매우 느리게 진행되기 때문에 산화반응의 속도가 더 우세하여 다공성 구조의 길이가 긴 산화층을 형성할 수 있게 된다[34,35]. 본 연구에도 에틸렌글리콜과 같은 유기 용매를 사용함으로써 수  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 니켈 산화층을 얻을 수 있었으며, 이는 산화니켈 막의 표면적을 증가시켜 촉매 및 다양한 분야에 적용할 수 있을 것이다.

3-4. XRD 및 EDS 분석

Table 1은 60 V에서 12시간 반응시켜 생성된 시료의 EDS 분석결과이다. Table 1에 니켈과 산소가 동시에 존재하는 것으로부터 표면에 산화니켈이 형성되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 10은 60 V에서 3, 6, 9 그리고 12시간 반응시킨 시료의 X

Table 1. EDS result of nickel oxide at 60V for 12hr anodization

Element	Weight(%)	Atomic(%)
O	31.42	62.70
Ni	68.58	37.30
Total	100.00	100.00

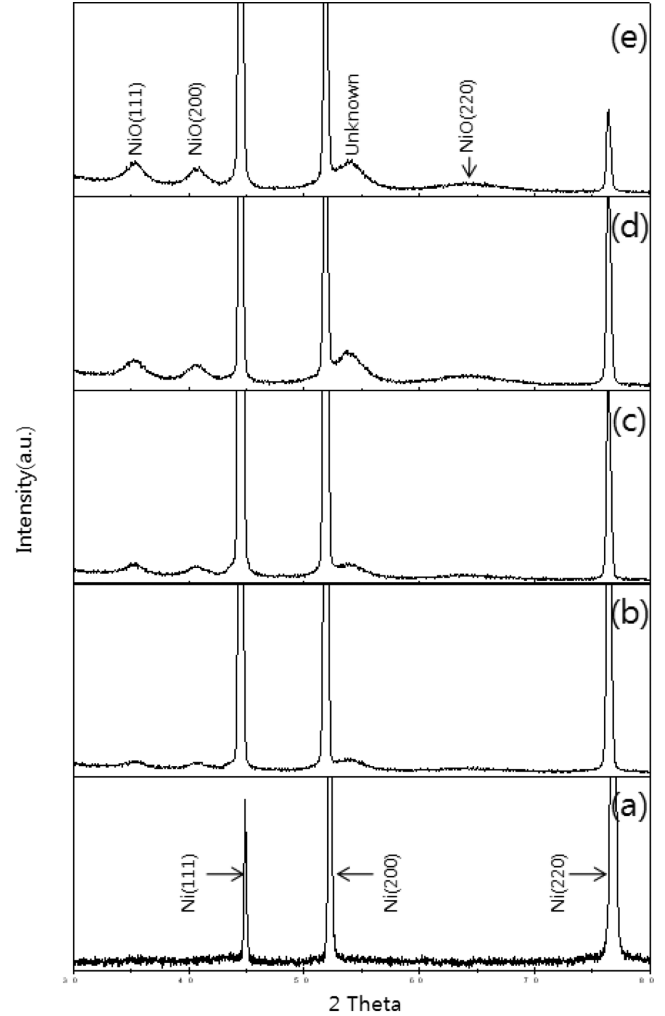


Fig. 10. XRD patterns of (a) nickel, (b) 3hr anodizing, (c) 6hr anodizing, (d) 9hr anodizing and (e) 12hr anodizing at 60V in EG +0.3 wt.% NH<sub>4</sub>F electrolyte.

선 회절분석 결과이다. 44.6, 51.8° 그리고 76.4°는 니켈(JCPDS 04-0850)의 주 피크이다. 니켈의 피크는 시간에 따라 연속적으로 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 양극산화에 의해 표면의 니켈이 점차 니켈 산화물로 변화하면서 나타나는 현상이다. 36.8, 40.2, 63.7°에서 나타난 피크는 NiO(JCPDS 47-1049)의 피크와 일치하며 이로부터 생성된 산화니켈 층은 NiO 결정임을 확인하였다.

4. 결 론

양극산화법을 이용하여 에틸렌글리콜에 NH<sub>4</sub>F를 첨가한 전해질 상에서 전압과 시간을 변화하며 산화니켈 박막을 제조하였다. 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 유기전해질인 에틸렌글리콜을 이용하여 최대 2.3  $\mu\text{m}$ 의 두께의 산화니켈 막을 양극산화법으로 제조하였다.

(2) 40 V와 60 V 전압 하에서는 양극산화 시간과 가해진 전압에 비례하여 산화니켈 층의 두께가 증가하였다. 그러나 80 V의 전압 하에서는 고열이 발생되어 약 4시간, 8시간 부근에서 산화니켈 층의 탈락이 발생되었으며, 따라서 산화니켈 층의 두께는 시간에 따라 계속 성장하지 못했다. 이러한 현상은 전류밀도의 변화로 예측할 수 있었으며 전자현미경 분석을 통해 확인하였다.

(3) 양극산화에 의해 생성된 산화니켈 막은 36.8, 40.2, 63.7° 피크의 XRD 분석을 통해 NiO 결정임을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2008-C-CD11-P-09-0-0000)으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Abdel-Aal, E. A. and Rashad, M. M., "Kinetic Study on the Leaching of Spent Nickel Oxide Catalyst with Sulfuric Acid," *Hydrometallurgy*, **74**, 189-194(2004).
- Fish, R. H., Michaels, J. N, Moore, R. S. and Heinemann, H., "Gas-phase Hydro- Denitrogenation Reactions of Polynuclear Heteroaromatic Nitrogen Compounds and Selected Intermediates with a 50% Nickel Oxide/aluminate Supported on s Silica-alumina Catalyst," *J. Catal.*, **123**(1), 4-85(1990).
- Park, S. H., Yoo, S. J., Lim, J. W., Yun, S. U., Cha, I. Y. and Sung, Y. E., "Fabrication of Nickel Oxide Thin Film for Lithium Based Electrolyte by Sol-Gel Method and Electrochromic Properties in Lithium Based Electrolyte," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**(3), 251-257(2009).
- Kim, D. C., Seo, S., Ahn, S. E., Suh, D. S., Lee, M. J., Park, B. H., Yoo, I. K., Baek, I. G., Kim, H. J., Yim, E. K., Lee, J. E., Park, S. O., Kim, H. S., Chung, U-In., Moon, J. T. and Ryu, B. I., "Electrical Observations of Filamentary Conductions for the Resistive Memory Switching in NiO Films," *Appl. Phys. Lett.*, **88**(20), 202102-202102-3(2009).
- Brenscheidt, T., Nitschke, F., Sollner, O. and Wendt, H., "Molten Carbonate Fuel Cell Research II. Comparing the Solubility and the in-cell Mobility of the Nickel Oxide Cathode Material in Lithium:potassium and Lithium:sodium Carbonate Melts," *Electrochim. Acta*, **46**, 783-797(2001).
- Lee, J. B., Lee, S. C., Lee, S. M., Lee, S. Y. and Kim, H. J., "H<sub>2</sub> Uptake of the Li Dispersed Nickel Oxide Nanotubes," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **17**(1), 39-46(2006).
- Yuan, Y. F., Xi, X. H., Wu, J. B., Chen, Y. B., Yanga, J. L. and Guo, S. Y., "Enhanced Electrochromic Properties of Ordered Porous Nickel Oxide Thin Film Prepared by Self-assembled Colloidal Crystal Template-assisted Electrodeposition," *Electrochim. Acta*, **56**, 1208-1212(2011).
- Dalavi, D. S., Suryavanshi, M. J., Patil, D. S., Mali, S. S., Moholkar, A. V., Kalagi, S. S., Vanalkar, S. A., Kang, S. R., Kim, J. H. and Pati, P. S., "Nanoporous Nickel Oxide Thin Films and Its Improved Electrochromic Performance: Effect of Thickness," *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2647-2656(2011).
- Seo, S., Lee, M. J., Seo, D. H., Jeoung, E. J., Yoo, I. K., Hwang, I. R., Kim, S. H., Byun, I. S., Kim, J. S., Choi, J. S. and Park, H. B., "Reproducible Resistance Switching in Polycrystalline NiO Films," *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5655-5567(2004).
- Irwin, M. D., Buchholz, D. B., Hains, A. W., Chang, R. P. H. and Marks, T. J., "p-Type Semiconducting Nickel Oxide as an Efficiency-enhancing Anode Interfacial Layer in Polymer Bulk-heterojunction Solar Cells," *PNAS*, **105**(8), 2783-2787(2008).
- Tsu, R., Esaki, L. and Ludeke, R., "Photoconductivity in Disordered Nickel-Oxide Films," *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 977-979(1969).
- Seikea, T. and Nagaia, J., "Electrochromism of 3d Transition Metal Oxides," *Sol. Energy Mater.*, **22**(2-3), 107-117(1991).
- Sato, H., Minamia, T., Takata, S. and Yamada, T., "Transparent Conducting p-type NiO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **236**(1-2), 27-31(1993).
- Hotovy, I., Blue, D., Hock, S. and Bennewitz, O., "Characterization of NiO Thin Films Deposited by Reactive Sputtering," *Vacuum*, **50**, 41(1998).
- Lampert, C. M., Omstead, T. R. and Yu, P. C., "Chemical and Optical Properties of Electrochromic Nickel Oxide Films," *Sol. Energy Mater.*, **14**(3-5), 161-174(1986).
- Pramanik, P. and Bhattacharya, S., "A Chemical Method for the Deposition of Nickel Oxide Thin Films," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(12), 3869-3870(1990).
- Varkey, A. J. and Fort, A. F., "Solution Growth Technique for Deposition of Nickel Oxide Thin Films," *Thin Solid Films*, **235**(1-2), 47-50(1993).
- Chigane, M. and Ishikawa, M., "XRD and XPS Characterization of Electrochromic Nickel Oxide Thin Films Prepared by Electrolysis-chemical Deposition," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**(24), 3665-3670(1998).
- Utriainen, M., Kroger-Laukkanen, M. and Niinisto, L., "Studies of NiO Thin Film Formation by Atomic Layer Epitaxy," *Mater. Sci. Eng., B*, **54**, 98-103(1998).
- Surca, A., Orel, B., Pilhar, B. and Bwkovec, P., "Optical, Spectroelectrochemical and Structural Properties of Sol-gel Derived Ni-oxide Electrochromic Film," *J. Electroanal. Chem.*, **408**(1-2), 83-100(1996).
- Xie, Y., Wang, W., Qian, Y., Yang, L. and Chen, Z., "Deposition and Microstructural Characterization of NiO Thin Films by a Spray Pyrolysis Method," *J. Cryst. Growth*, **167**, 656-659(1996).
- Misho, R. H., Murad, W. A., Fatahalah, G. H., Abdul-Aziz, I. M. and Al-Doori, H. M., "Preparation and Optical Properties of Thin Nickel Oxide Solid Films," *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, **109**(2), K101-K104(1988).
- Kadam, L. D., Bhosale, C. H. and Patil, P. S., "On Spray Pyrolyzed Nickel Oxide Thin Films," *Tr. J. Phys.*, **21**(10), 1037-1042(1997).
- Lee, Y. R. and Jung, J. H., "Preparation of Titania nanotube Thin films by Anodizing," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONG-HAK)*, **49**(1), 28-34(2011).
- MacDougall, B. and Cohen, M., "Anodic Oxidation of Nickel in Neutral Sulfate Solution," *J. Electrochem. Soc.*, **121**(9), 1152-1159(1974).
- Zamin, M. and Ives, M. B., "The Anodic Oxidation of Nickel in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution," *J. Electrochem. Soc.*, **126**(3), 470-474(1979).
- MacDougall, B., Mitchell, D. F. and Graham, M. J., "Galvano-

- static Oxidation of Nickel in Borate Buffer Solution," *J. Electrochem. Soc.*, **127**(6), 1248-1252(1980).
28. Visscher, W. and Barendrecht, E., "Absorption of Hydrogen in Reduced Nickel Oxide," *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 269-274(1980).
  29. Chukalovskaya, T. V., Karichev, Z. R. and Vostryakova, L. A., "Oxidation of a Thin Porous Nickel Electrode in Anodic Polarization in an Alkaline Electrolyte," *Protection of metals*, **13**(2), 185-187(1977).
  30. Jeong, S. H., Jung, S. H. and Lee, K. H., "Preparation of Anodic Alumina Nanotemplate and its Applications," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(4), 461-473(2005).
  31. Park, I. H., Lee, J. W., Shin, B. and Chung, C. W., "Formation of NbOx Nanopillar Using Anodic Aluminum Oxide Process," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **11**(1), 935-938(2005).
  32. Lalauze, R. L. and Meunier, J. H., "Experimental Study of NiO Electrical Conductivity Changes Under Low Oxygen Pressures," *Oxid. Met.*, **12**(2), 183-190(1978).
  33. Kim, H., Chang, Y. H. and Hahm, Y. M., "Study on the Synthesis of Alumina Membrane by anodization in Sulfuric Acid," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(5), 756-762(1997).
  34. Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. and Grimes, C. A., "A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications," *Sol. Energy: Mater. Sol. Cells*, **90**, 2011-2075(2006).
  35. Foll, H., Christophersen, M., Carstensen, J. and Hasse, G., "Formation and Application of Porous Silicon," *Mat. Sci. Eng. Rep.*, **39**, 93-141(2002).