



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА»

Синтез, будова та електрохімічні властивості наночастинок оксидів титану, магнію і їх гідратованих форм

Доповідач :

Миронюк Іван Федорович





Синтез, будова та електрохімічні властивості наночастинок оксидів титану, магнію і їх гідратованих форм

Предмет дослідження:

процеси утворення кристалічних фаз при рідкофазному синтезі оксидних, гідроксидних матеріалів за участю базових прекурсорів – $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{4+}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та струмоутворюючі реакції в ЛДС з катодами на основі нанокристалітів рутилу, анатазу та $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Об'єкт дослідження:

структурні та морфологічні особливості наночастинок оксидів титану, магнію і їх гідратованих форм; електрохімічні характеристики літєвих джерел струму з катодами на їх основі.

Мета дослідження – з'ясувати вплив кристалохімічних і морфологічних характеристик ультрадисперсних оксидів Ti, Mg та їх гідратованих форм на електрохімічні властивості катодів ЛДС на їх основі.



Одержання титановмісного аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{4+}$



Відновлення чотирьохвалентних атомів титану в прекурсорі до трьохвалентного стану Ti^{3+} у гідрокомплексах $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ є проявом каталітичної дії атомів титану на процес дисоціації молекул води та утворення радикальних групувань $\text{HO}^\bullet$:



При зростанні рН реакційного середовища до $0 \div 0,5$ атоми Ti^{3+} у гідроксо(аква)комплексах самочинно окислюються – віддають електрон одній з оточуючих молекул води. Це теж приводить до їх дисоціації. У даному випадку процес супроводжується утворенням молекулярного водню та аніонів OH^- :

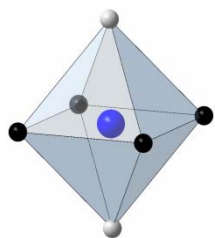




Таблиця 1.

Залежність хімічного складу
розчинів титановмісних
гідроксо(аква)комплексів від
рН реакційного середовища [7]

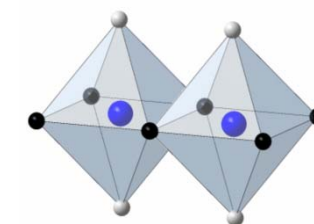
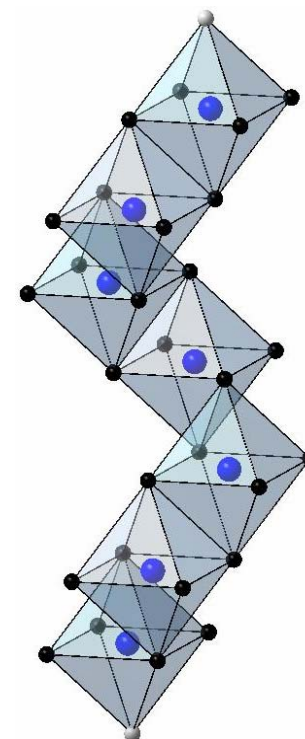
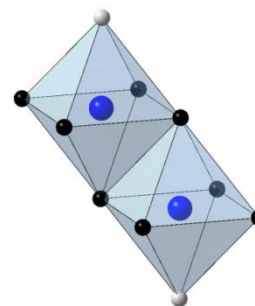
рН	Хімічна формула
-1,3	$[\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{3+}$
1,0	$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$
3,7	$[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^+$
6,7	$[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^0$
10,2	$[\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{OH}_2)]^-$
14,3	$[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$



$1 \leq m \leq 6$

анатаз

рутил



Схематичне зображення шляхів формування TiO_2 через октаедри TiO_6



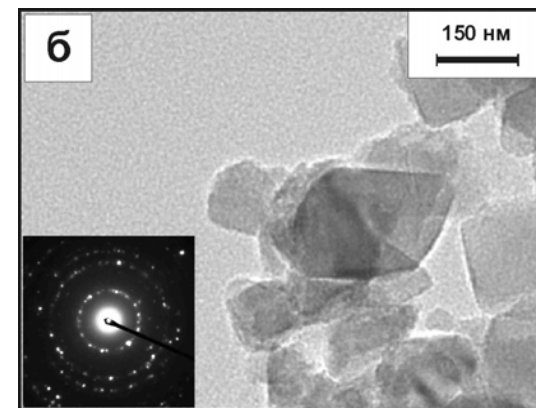
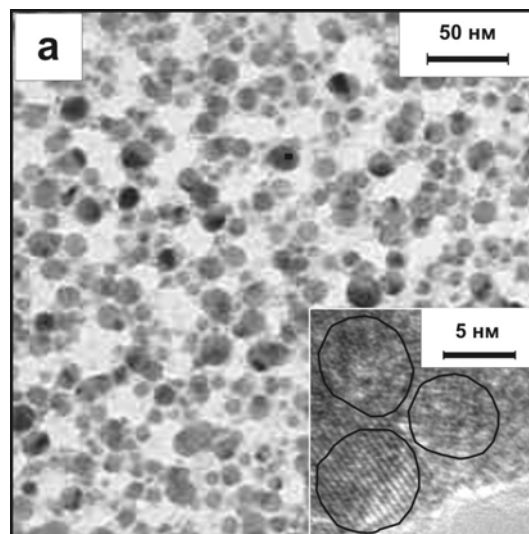
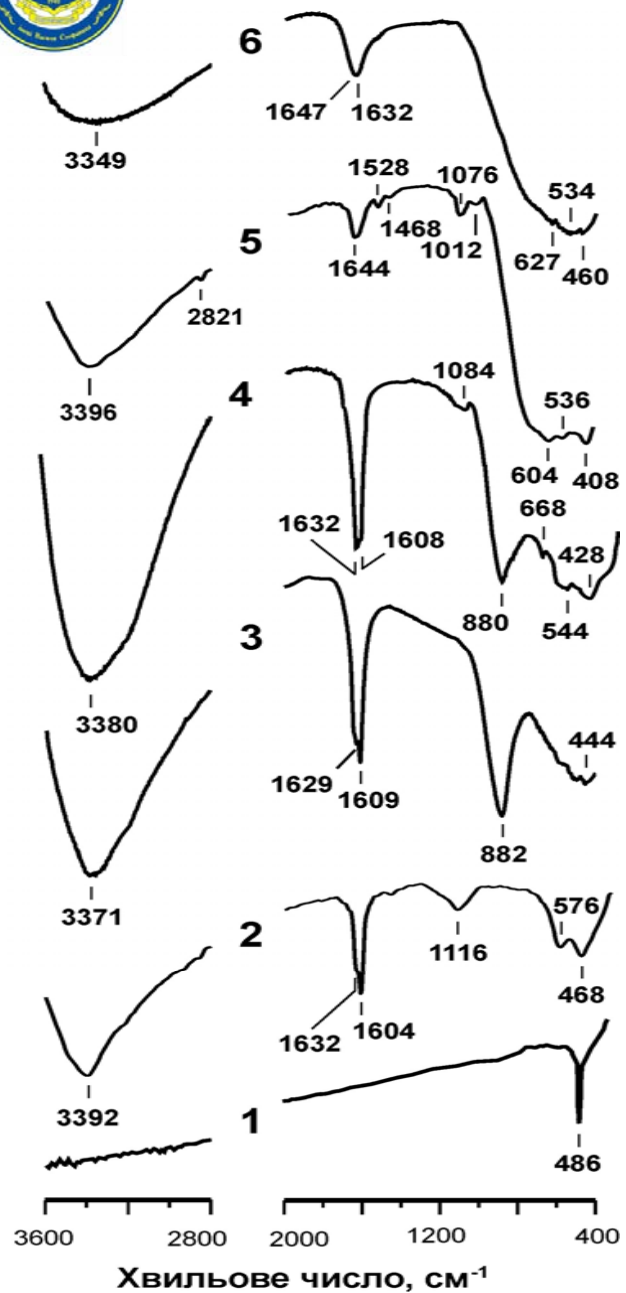
Таблиця 2.

Умови одержання дослідних зразків TiO_2 та їх фізико-хімічні властивості

№ зразка	Розкислювач	pH реакційного середовища	Хімічний стан прекурсора	Фазовий склад, %	Форма та розміри кристалітів, нм	Узагальнена формула матеріалу
1	H_2O	1,0	$[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$	рутил – 100	стрижень; 12×6	$TiO_2 \cdot 0,46H_2O$
2	H_2O_2	1,5		рутил – 100	стрижень; 13×4	$TiO_2 \cdot 0,24H_2O$
3	H_2O	2,0		рутил – 100	голка; 8×3	$TiO_2 \cdot 0,13H_2O$
4	$NaOH$	3,7	$[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$	анатаз – 97 брукіт – 3	еліпсоїд; 5×3 еліпсоїд; 7×4	$TiO_2 \cdot 0,15H_2O$
5	$NaHCO_3$	4,4		анатаз – 43 брукіт – 57	еліпсоїд; 6×3 еліпсоїд; 4×3	$TiO_2 \cdot 0,21H_2O$
6*	$NaHCO_3$	11,0 / 5,0	$[Ti(OH)_5(OH_2)]^-$	анатаз – 100	еліпсоїд; 20×15	$TiO_2 \cdot 0,32H_2O$
7**	-	-		анатаз – 100	призма; 130	$TiO_2 \cdot 0,02H_2O$

* – на початковому етапі синтезу проточастинки TiO_2 відділяли від реакційного середовища з $pH \sim 11,0 \div 11,5$ і подальшу їх кристалізацію вели у середовищі при $pH \sim 5,0$.

** – дослідний зразок 6 прожарювали впродовж 3 годин при температурі $400^\circ C$.



Зображення частинок
рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$ (в),
анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ до (а)
та після прожарювання (б) за
температури 400°C (зразок 7).

ІЧ-спектри TiCl_4 (1), хлористоводневої кислоти (2),
розчинів титановмісних аквакомплексів $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{4+}$ (3),
гідроксо(аква)комплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ (4) та
діоксиду титану: зразок 1(5), зразок 6 (6).



Фазовий склад та структурні характеристики дослідних зразків TiO_2

№ зразка	Фазовий склад, об'ємн. %	Форма та розміри ОКР, нм	Параметри комірки, Å	Похибка вимірювання параметрів комірки	Параметри групування TiO_6		
					Відстань Ti–O (екваторіальна), Å	Відстань Ti–O (аксіальна), Å	Середня відстань Ti–O, Å
1	рутил – 100	стержень; 8×3	a=4,6266 c=2,9540	$\Delta a = \pm 0,0033$ $\Delta c = \pm 0,0017$	4 × 1,9517	2 × 1,9956	1,9663
2	рутил – 100	стержень; 13×4	a=4,6069 c=2,9504	$\Delta a = \pm 0,0021$ $\Delta c = \pm 0,0012$	4 × 1,9469	2 × 1,9871	1,9670
3	рутил – 100	стержень; 20×12	a=4,6143 c=2,9538	$\Delta a = \pm 0,0005$ $\Delta c = \pm 0,0003$	4 × 1,9495	2 × 1,9903	1,9631
4	анатаз – 97 брукіт – 3	еліпсоїд; 5×3 еліпсоїд; 7×4	a=3,8142 c=9,5275	$\Delta a = \pm 0,0017$ $\Delta c = \pm 0,0045$	4 × 1,9508	2 × 1,9744	1,9586
			a=9,2730 b=5,4194 c=5,2645	$\Delta a = \pm 0,0100$ $\Delta b = \pm 0,0026$ $\Delta c = \pm 0,0129$	2,0034 1,9754 2,0048 1,9547	2,0544 1,8968	1,9597* 1,9815
5	анатаз – 43 брукіт – 57	сфероїд; 5,2 сфероїд; 4,5	a=3,8174 c=9,5104	$\Delta a = \pm 0,0002$ $\Delta c = \pm 0,0045$	4 × 1,9555	2 × 1,9667	1,9592
			a=9,5230 b=5,4431 c=5,1390	$\Delta a = \pm 0,0002$ $\Delta b = \pm 0,0011$ $\Delta c = \pm 0,0024$	1,9965 1,9479 2,0020 1,9289	2,0210 1,8661	1,9580* 1,9604
6	анатаз – 100	еліпсоїд; 10×15	a=3,7840 c=9,5070	$\Delta a = \pm 0,0006$ $\Delta c = \pm 0,0013$	4 × 1,9344	2 × 1,9737	1,9475

* – відстань від атомів кисню до центру октаєдрів TiO_6 .

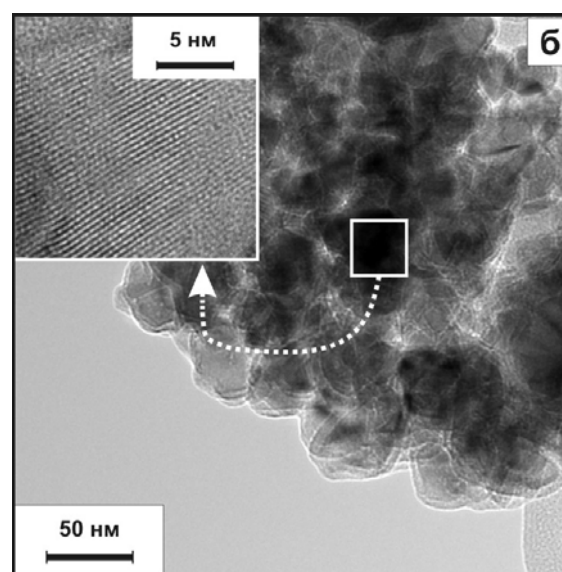
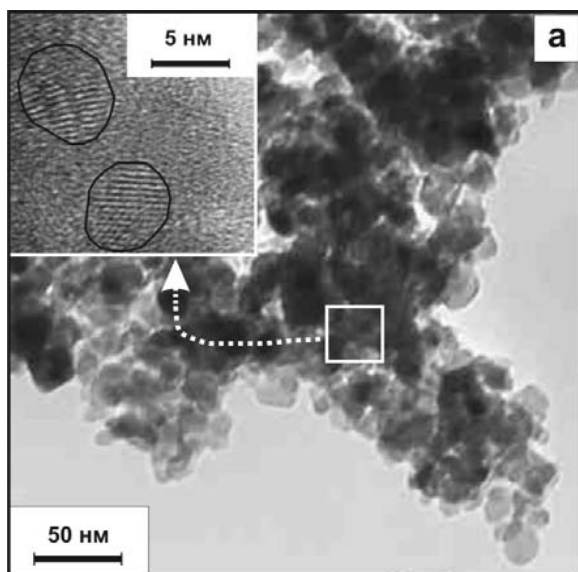
Рентгенофазовий аналіз досліджуваних матеріалів проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

У якості базового зразка використали діоксид титану з розмірами кристалітів 3 ÷ 10 мкм (фірма SIGMA-ALDRICH, США). Повна ширина на половині висоти його дифракційного рефлексу для кута $2\theta = 26,634^\circ$ становила 0,367.

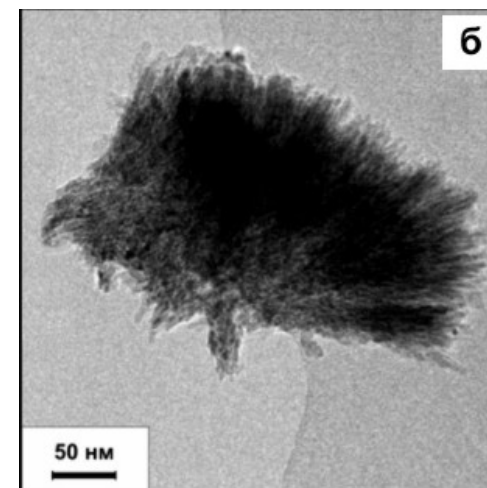
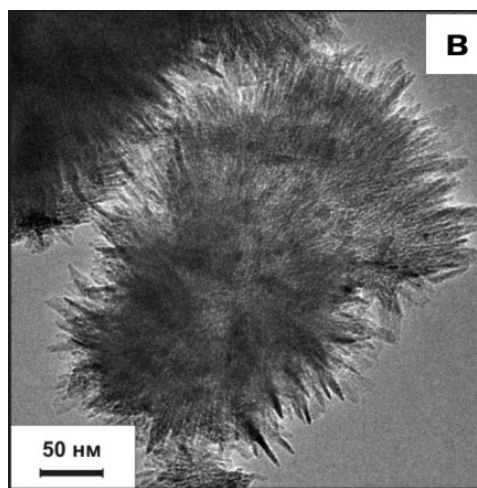
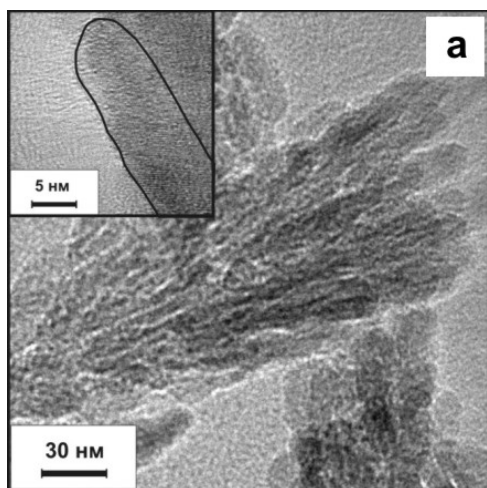
Повнопрофільна рітвелдівська аналіза отриманих дифрактограм TiO_2 виконувалася з використанням програмного забезпечення FULLPROF, в якому симуляційне відтворення форми ОКР здійснювали за методикою Рітвелда.

Апроксимацію дифракційного профілю рефлексів здійснювали суперпозицією псевдо-Войтівських функцій за методикою Томсона-Кокса-Хастінга [47].

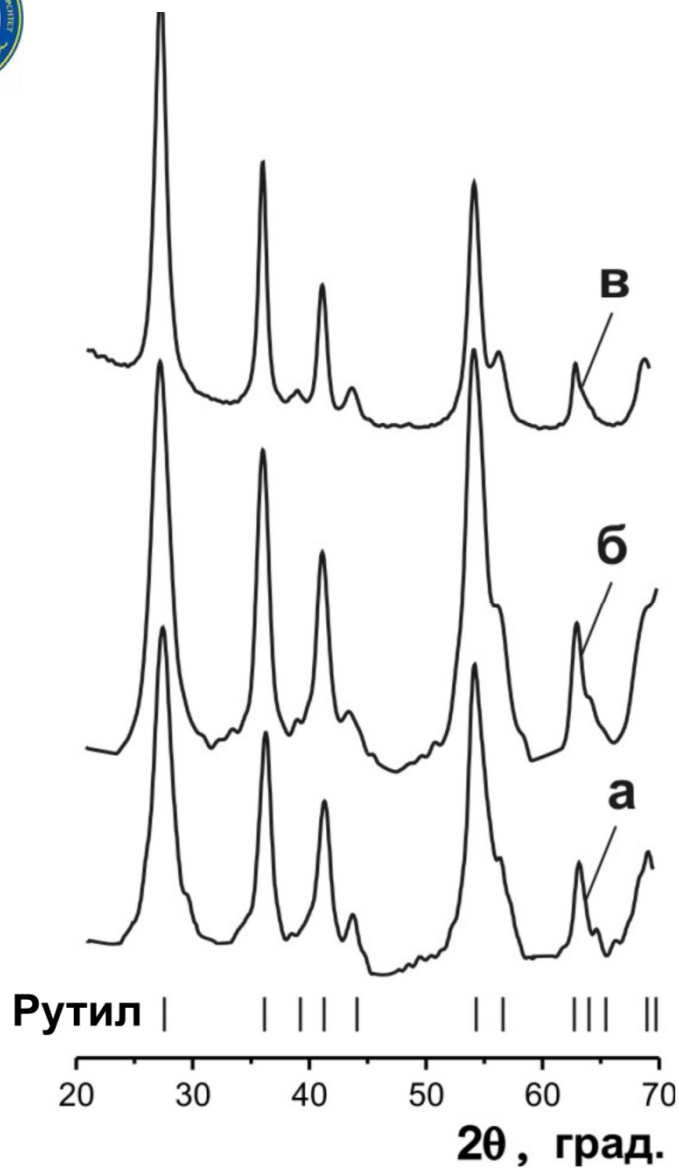
Основні параметри групування TiO_6 , а саме: відстань Ti–O в екваторіальній і аксіальній площині та відповідно середня відстань між атомами кисню й титану, розраховані прямим методом і уточнені методом найменших квадратів у повно-матричному анізотропному наближенні з допомогою комплексу програм SHELXL-97 [3].



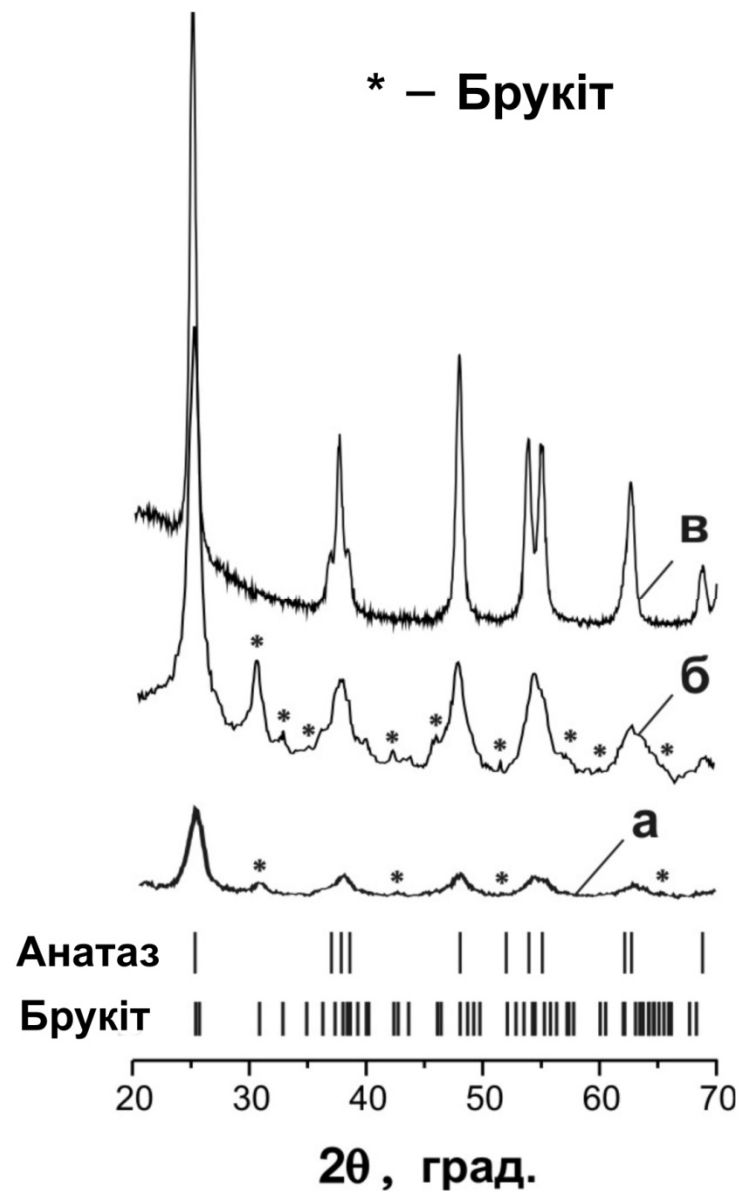
Зображення асоціатів, сформованих із еліпсоїдних проточастинок анатазу перед прожарюванням (а) та після прожарювання TiO_2 при температурі 260°C (б).



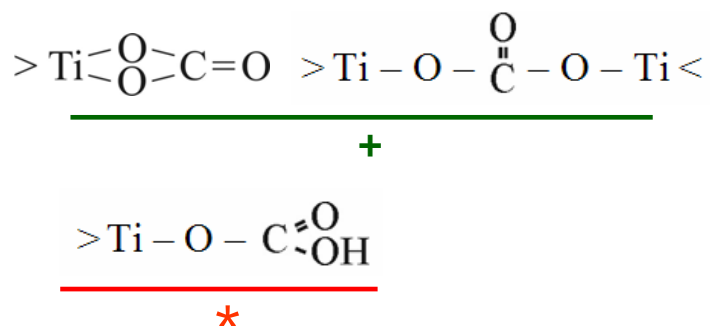
Зображення стрижнеподібних проточастинок рутилу (а) та сформованих з них снопоподібних (б) чи квіткоподібних (в) асоціатів.



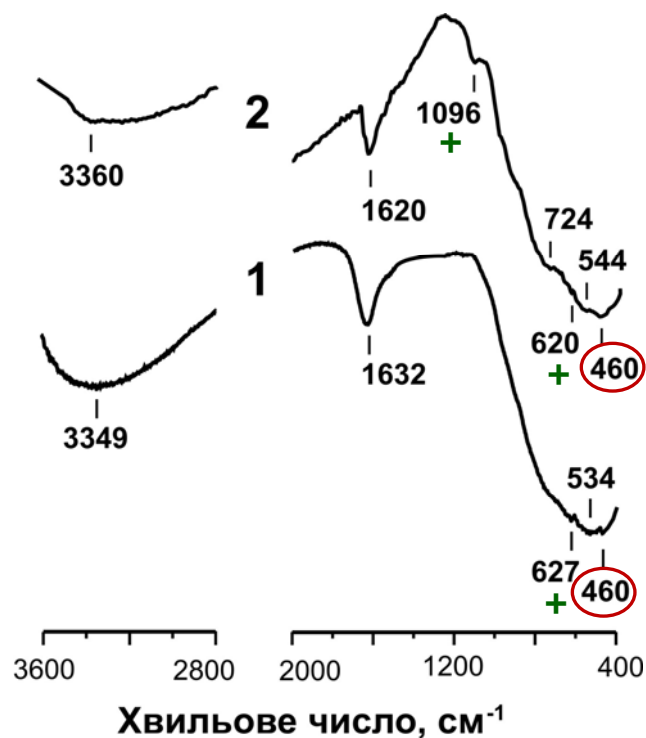
Дифрактограми дослідних зразків TiO_2 одержаних за різних умов синтезу: 1 (а), 2 (б) та 3 (в).



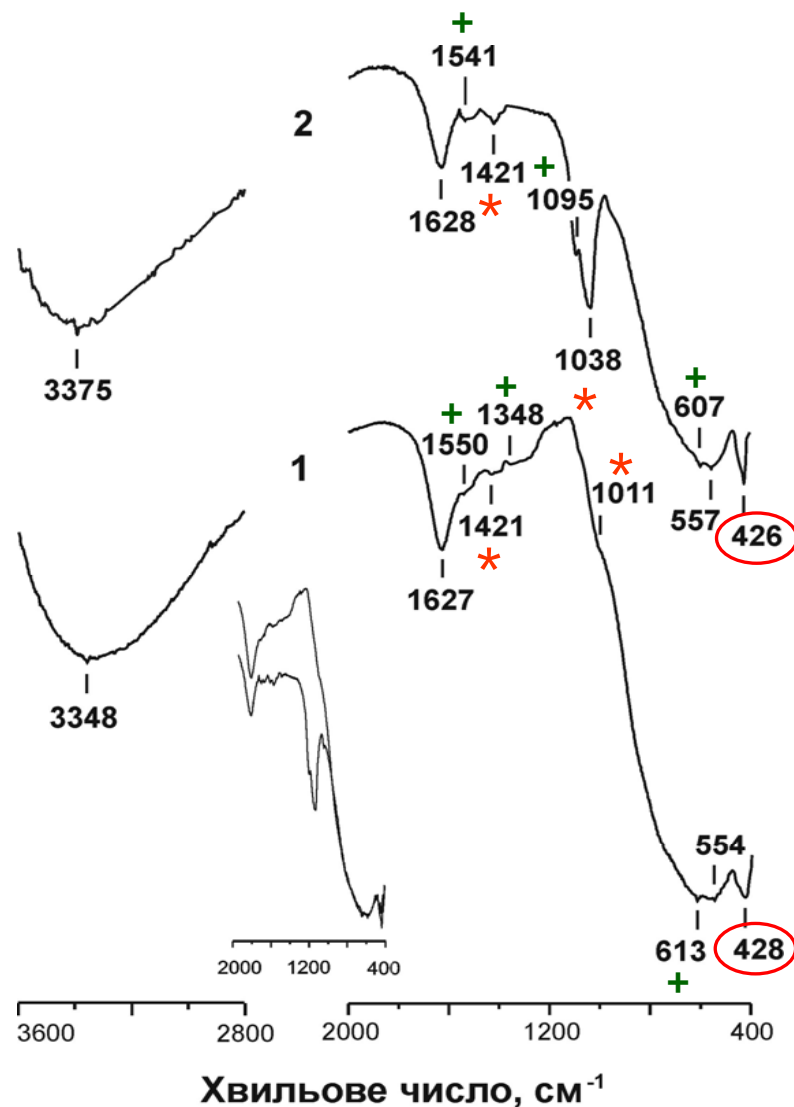
Дифрактограми дослідних зразків TiO_2 одержаних за різних умов синтезу: 4 (а), 5 (б) та 6 (в).



Карбонатні групування на поверхні TiO_2



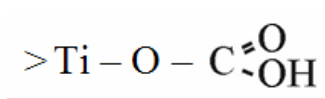
ІЧ-спектри анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$, одержаного за умов синтезу зразка 6(1) та після його прожарювання за температури 260°C (2).



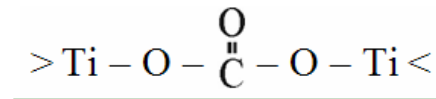
ІЧ-спектри рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$, одержаного за умов синтезу зразка 2(1) та після його прожарювання при температурі 260°C (2).



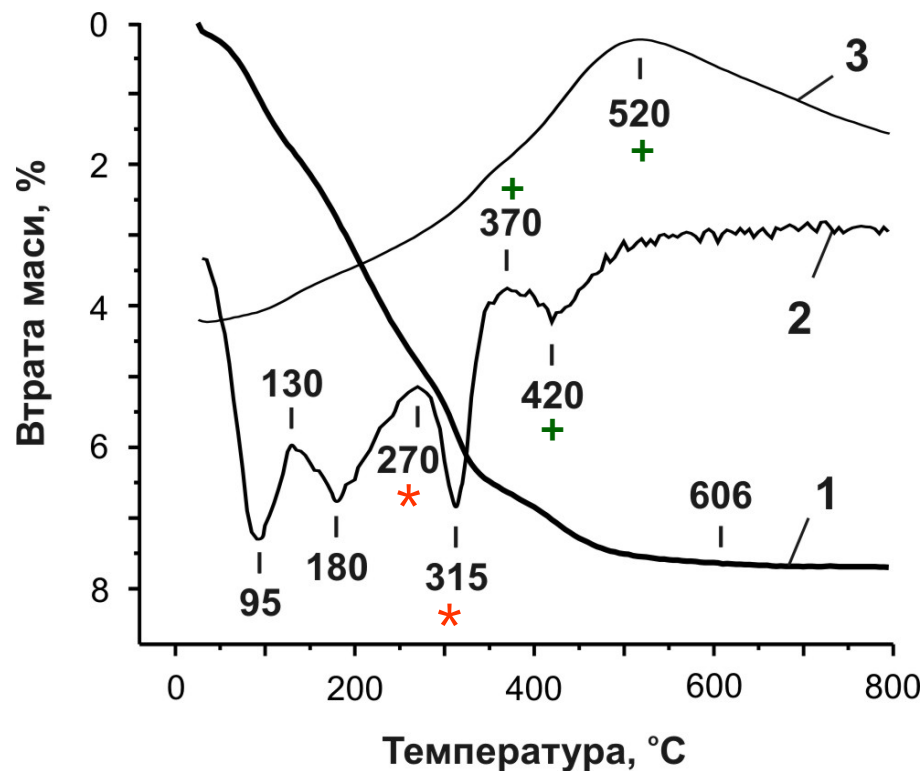
Карбонатні групування на поверхні TiO_2



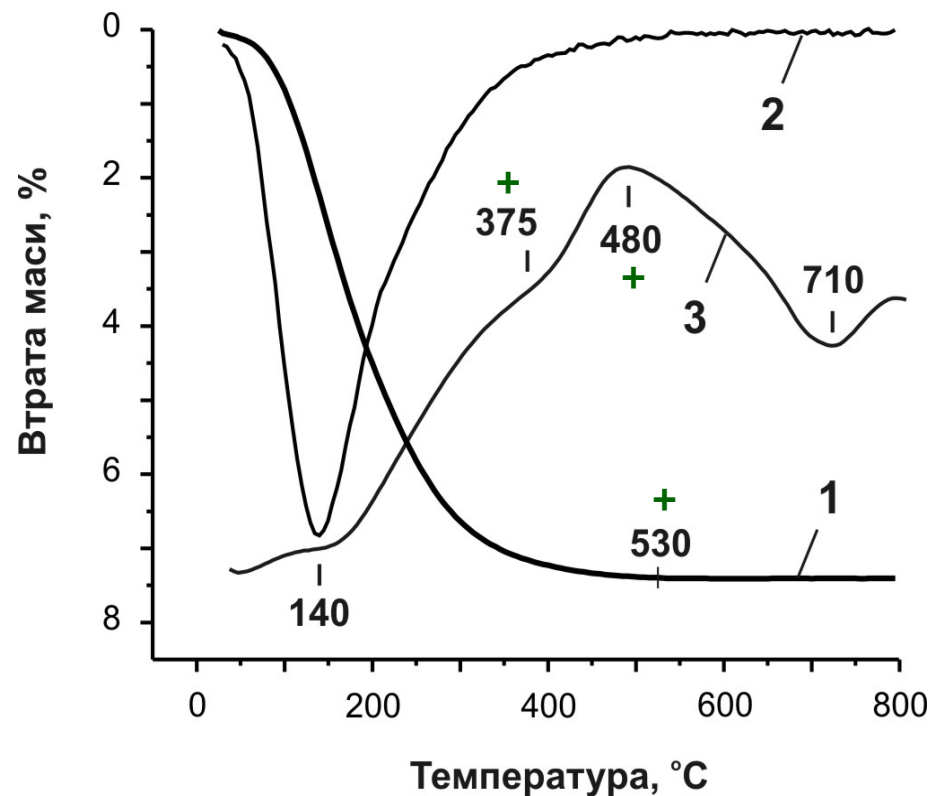
*



+



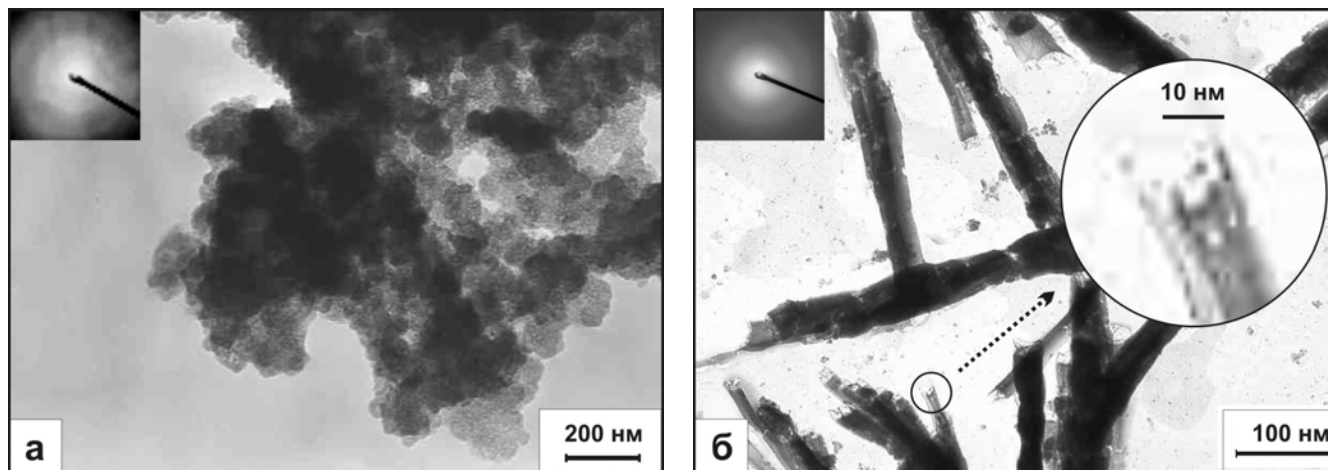
Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна (3) залежності дериватографічного аналізу рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$.



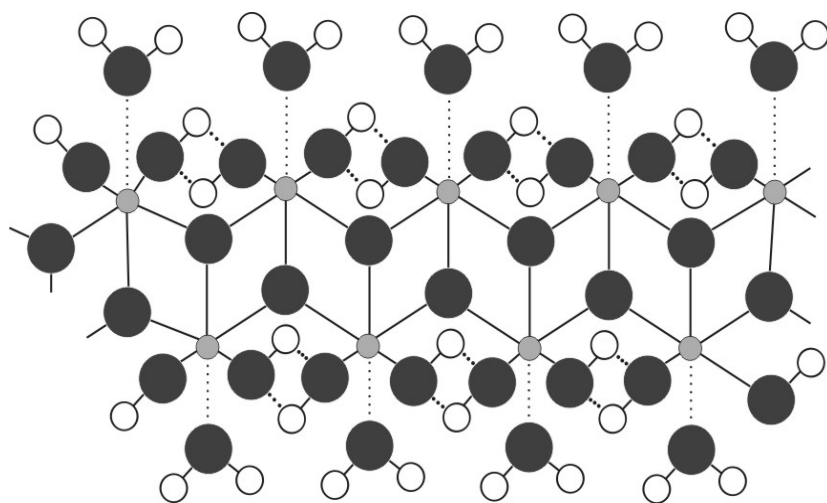
Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна (3) залежності дериватографічного аналізу анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$.



Аморфні політитанатні кислоти



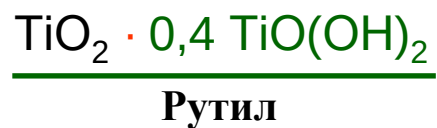
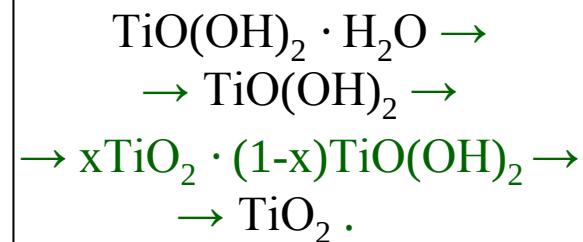
Зображення частинок $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (а) та $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б).

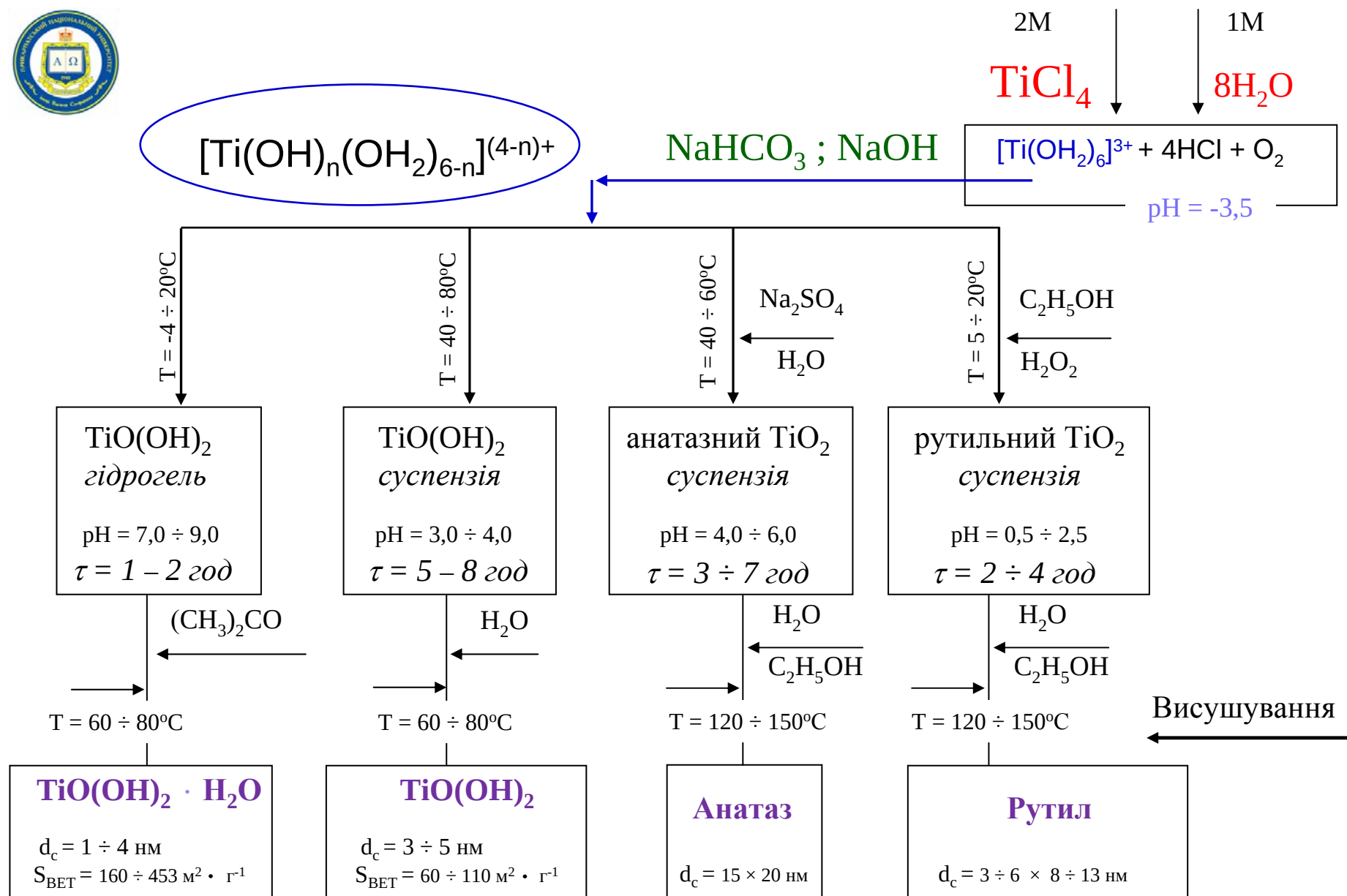


Модель будови $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- атом кисню
- атом титану
- атом гідрогену

Схема старіння аморфної
політитанатної кислоти
до
діоксиду титану :





Технологічна схема умов приготування рентгеноаморфних та кристалічних форм TiO_2 :
t – тривалість синтезу, d_c – середній розмір частинки.



При виготовленні катоду суміш досліджуваного матеріалу (90 мас.%), ацетиленової сажі (8 мас.%) та тефлонового зв'язуючого (2 мас.%) впресовували у нікелеву сітку (струмознімач). Як електроліт використовувався 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні.

Розряд гальванічних комірок здійснювали у гальваностатичному режимі при густині струму 20–100 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Електрохімічне впровадження йонів Li^+ у кристалічну ґратку діоксиду титану:



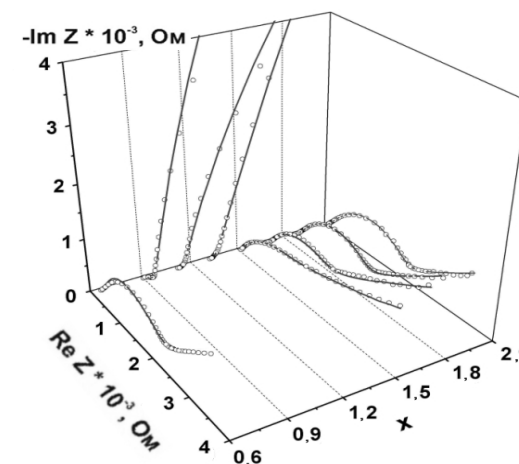
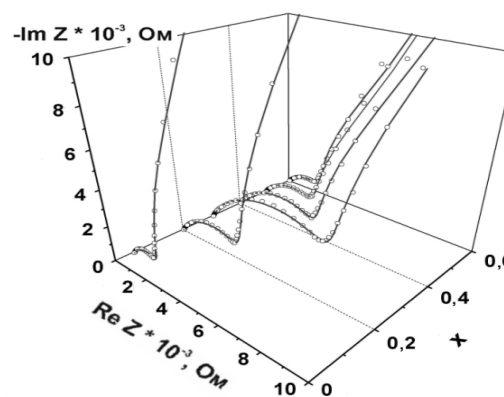
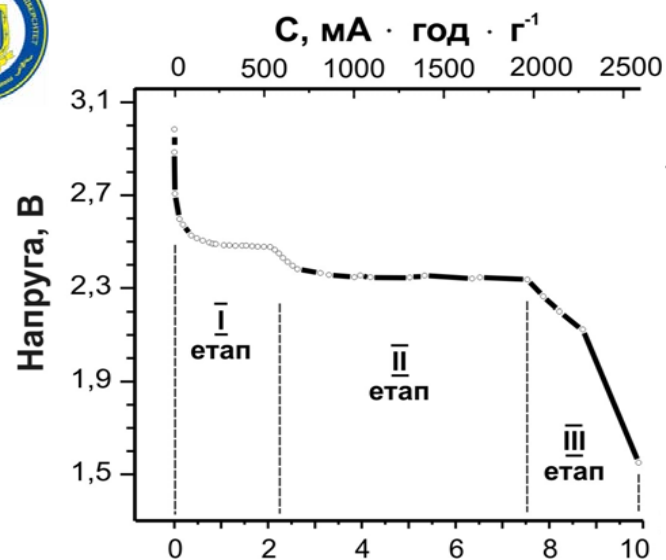
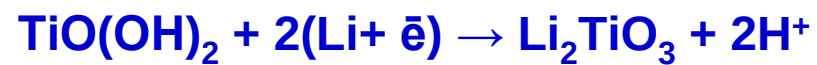
Витрати йонів літію в електрохімічному процесі (кількість хімічних еквівалентів літію, що задіяні в реакції струмоутворення визначали за рівнянням:

$$x = (nF)^{-1} \frac{MIt}{m}, \quad (\text{II})$$

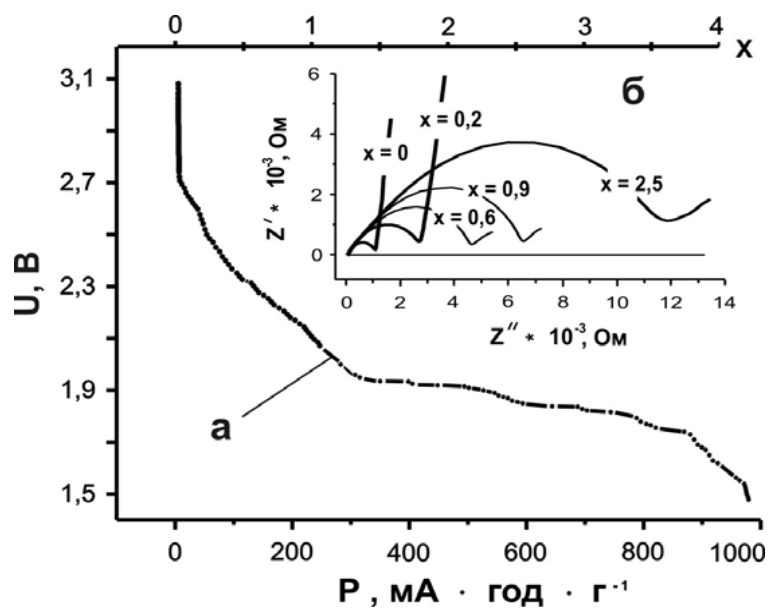
де n – кількість електронів, що задіяна в окисно-відновних реакціях;
 F – стала Фарадея (96484,56 Кл/моль); M – молярна маса
активної основи катоду; m – маса активної основи катоду; I – струм;
 t – час розрядження джерела.

Питому електричну ємність катодного матеріалу (P) розраховували за формулою:

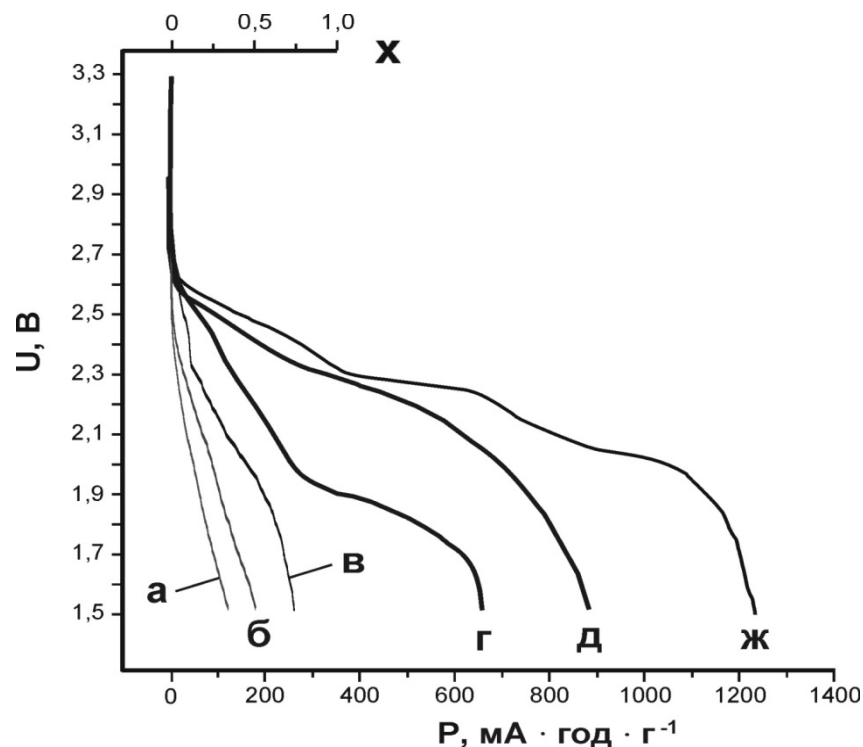
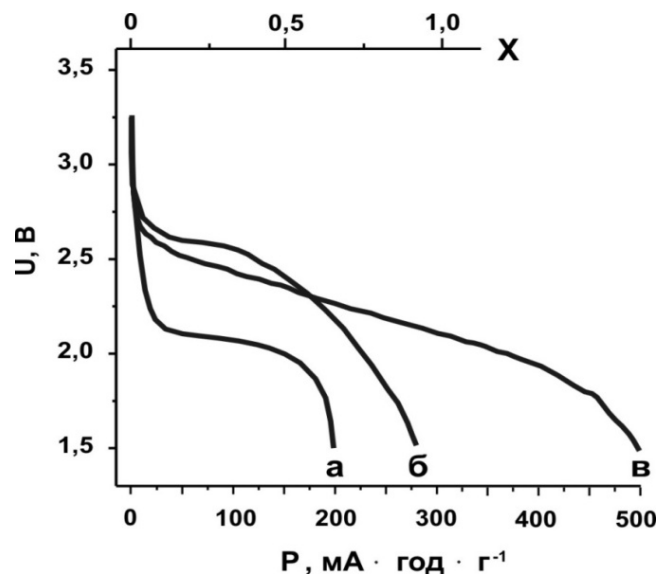
$$P = nF \frac{x}{M}, \quad (\text{III})$$



Розрядна крива ЛДС з катодом на основі аморфної $\text{TiO}(\text{OH})_2$ шаруватой будови та його діаграми Найквіста (б).

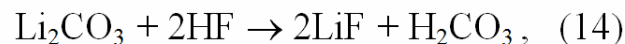
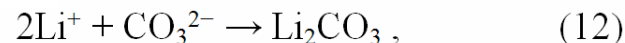
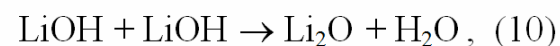
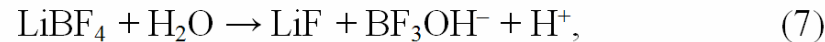
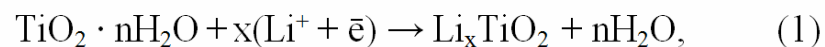


Розрядна крива ЛДС з катодом на основі $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) і вигляд характерних діаграм Найквіста (б).

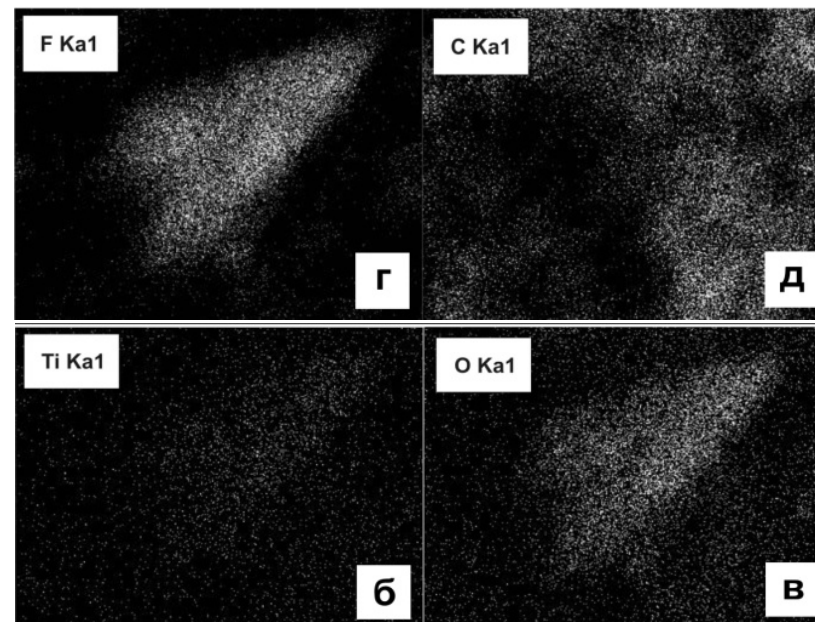
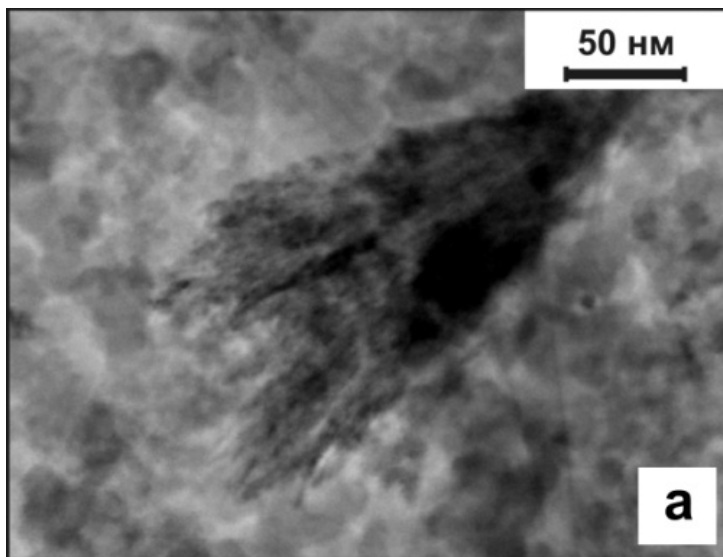


Розрядження джерел з катодом сформованих на основі анатазних зразків $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (а, в), $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ (б) густинами струму $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (б,в) та $100 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (а).

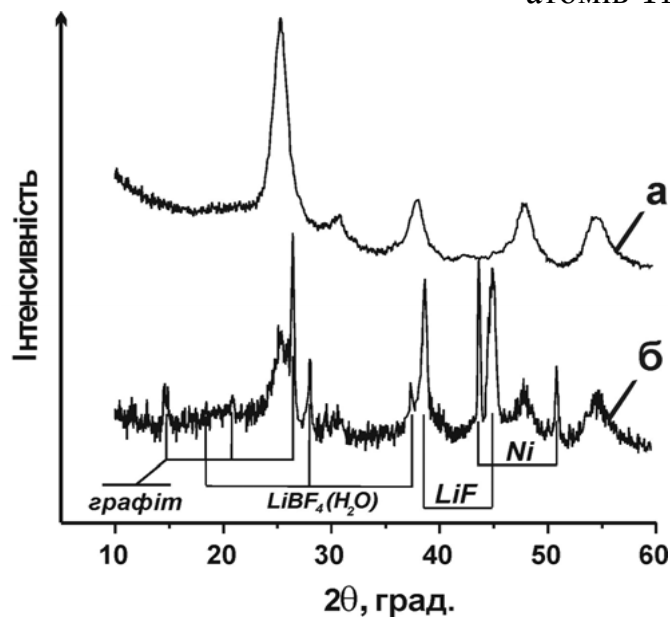
Реакції струмоутворення ЛДС з катодом на основі TiO_2 при електрохімічному впровадженні Li^+



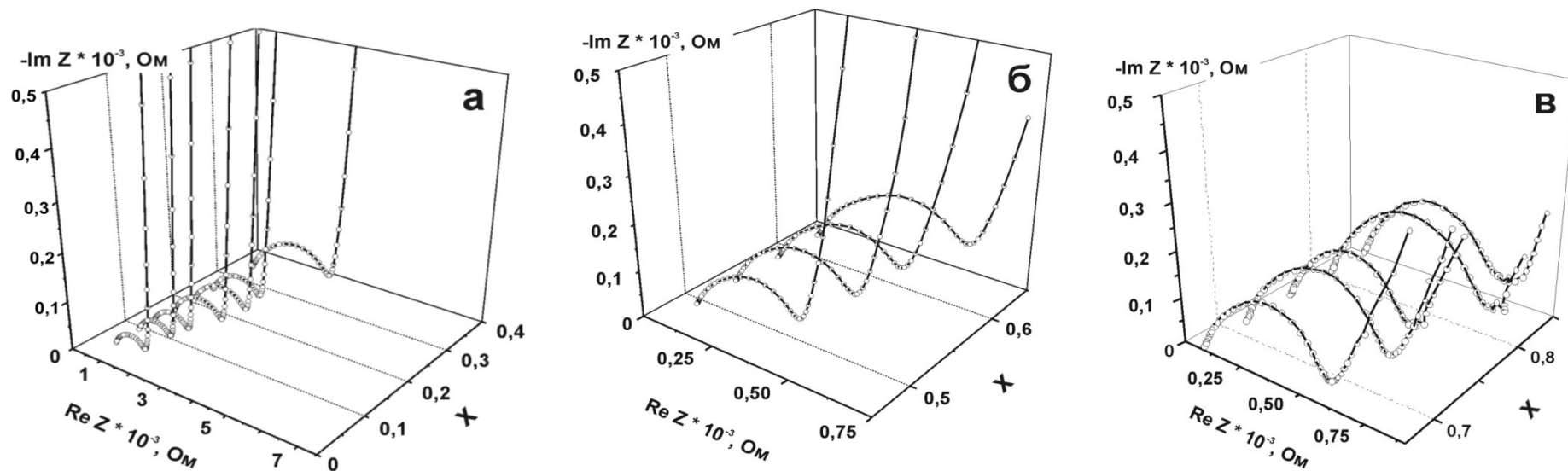
Розрядження джерел з катодами на основі рутильних зразків $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ (а, г), $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$ (б, д), $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ (в, ж) густинами струму $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (г, д, ж) та $100 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (а, б, в).



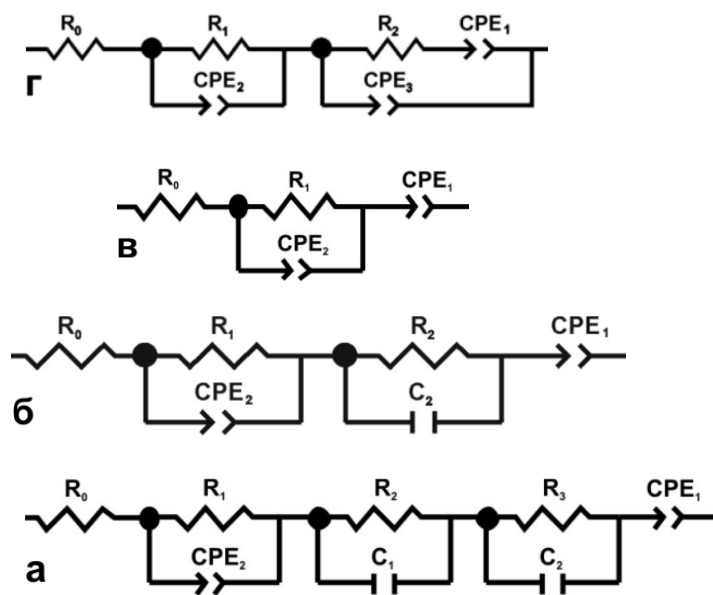
Зображення частинок рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ у катодному матеріалі ЛДС після його розрядження ($x = 0,62$), сформованого електронним променем (а) та власним рентгенівським Ka1 випромінюванням атомів Ti (б), O (в), F (г) та C (д).



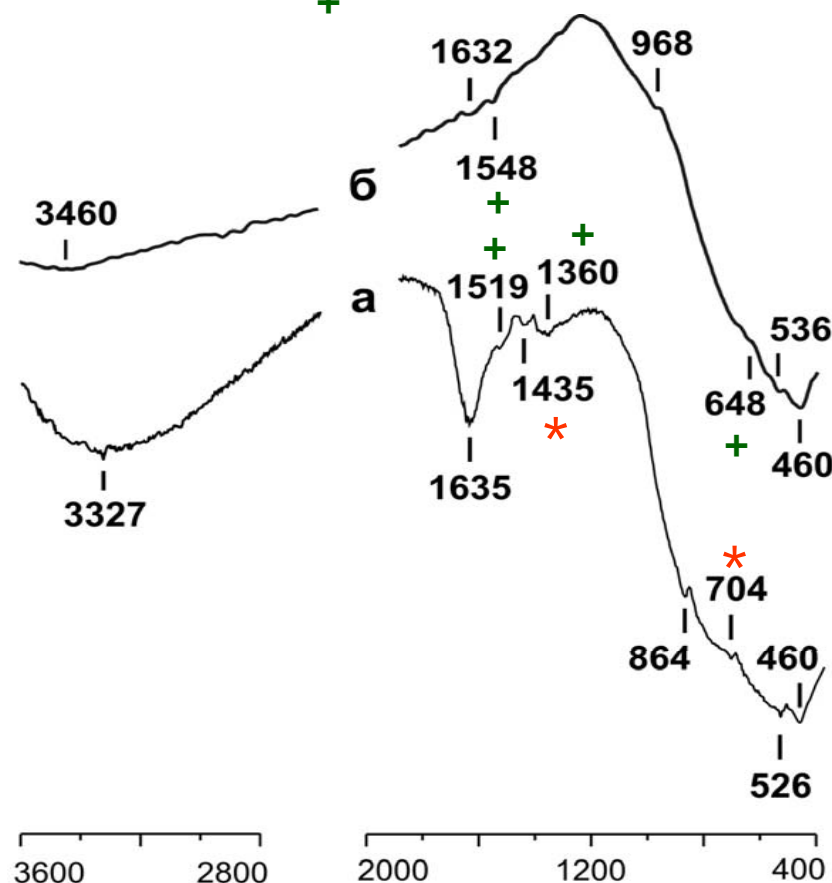
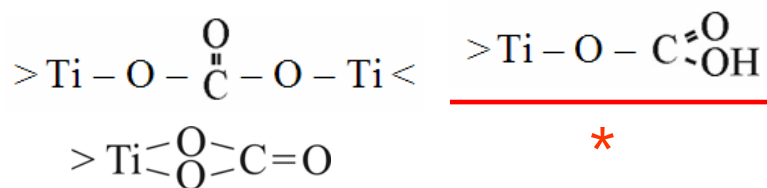
Дифрактограма анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (а) та катодного матеріалу на його основі після розрядження ЛДС до $x = 0,75$ (б).



Діаграми Найквіста літієвого джерела струму з катодом на основі рутильного зразка $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ при його розрядженні в межах $0 \leq x \leq 0,45$ (а), $0,5 \leq x \leq 0,65$ (б) та $0,7 \leq x \leq 0,9$ (в):
порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

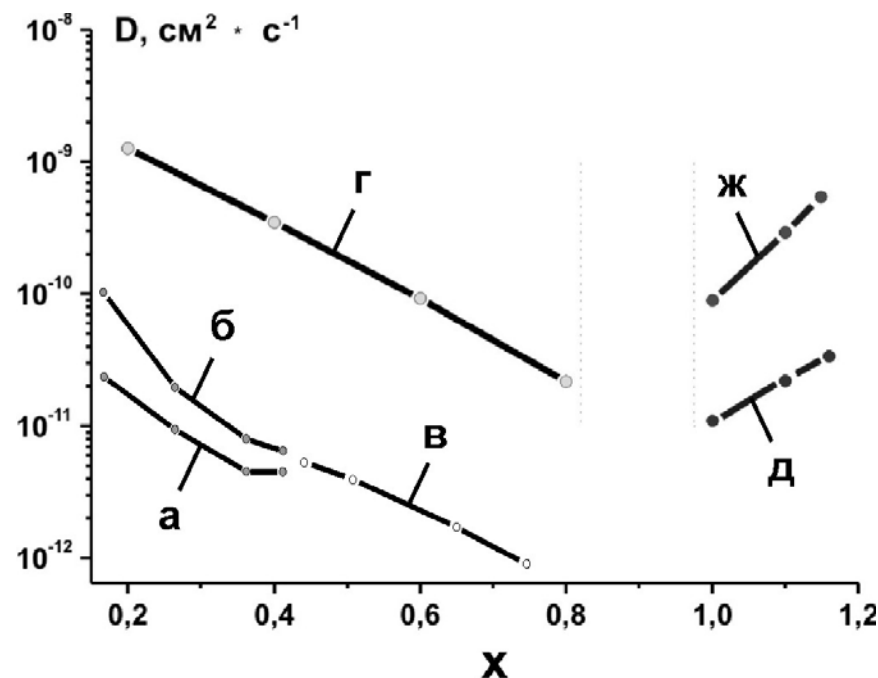


Еквівалентні електричні схеми, що моделюють процеси перенесення йонів Li^+ у джерелі з катодом на основі рутильного зразка $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ при різних витратах літію: $0 < x < 0,2$ (а); $x = 0,2$ (б); $0,25 \leq x \leq 0,45$ (в) та $0,5 < x \leq 0,85$ (г).



Хвильове число, см⁻¹

ІЧ-спектри анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,21\text{H}_2\text{O}$ до прожарювання (а) та після прожарювання за температури 400°C (б).



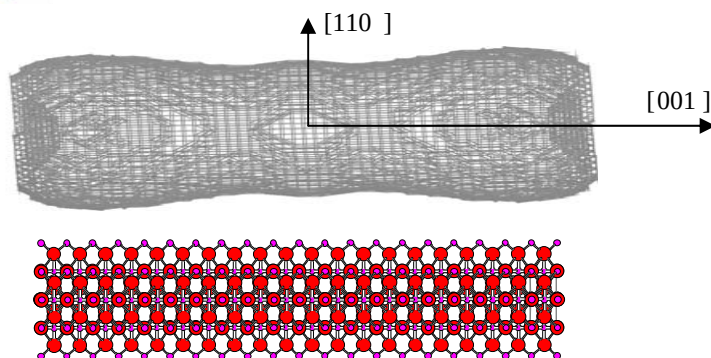
Залежність коефіцієнтів дифузії Li^+ під час їх вкорінення через електропровідні фази LiF та Li_2CO_3 (а), при інтеркаляції літію у гостьові позиції анатазу в катодному матеріалі на основі зразка б(б) чи 7(г) і фази LiOH (ж) та Li_2O (в, д) від витрати літію на струмоутворення ЛДС.

Зразок 6 - $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$

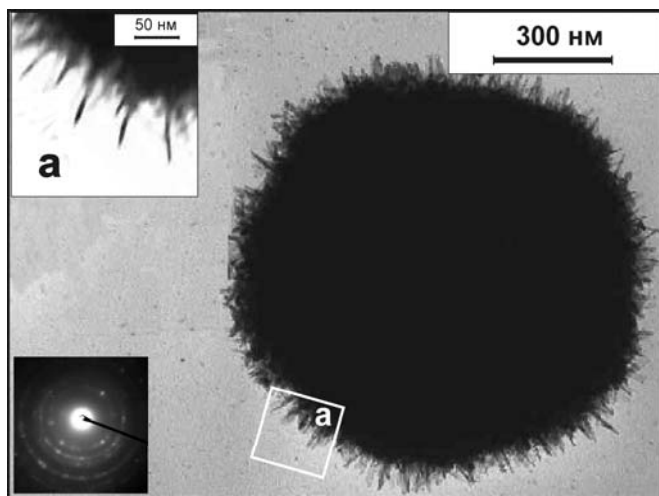
Зразок 7 - $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$



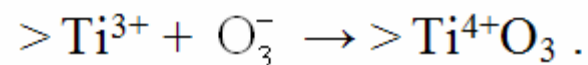
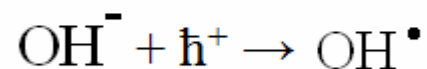
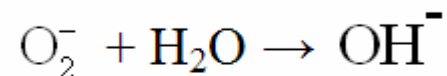
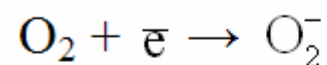
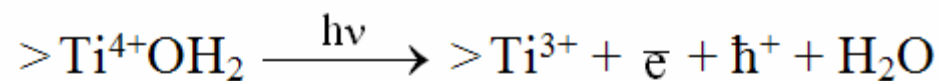
Фотоактивність поверхні наночастинок рутилу



Схематичне зображення каналної будови проточастинки рутилу

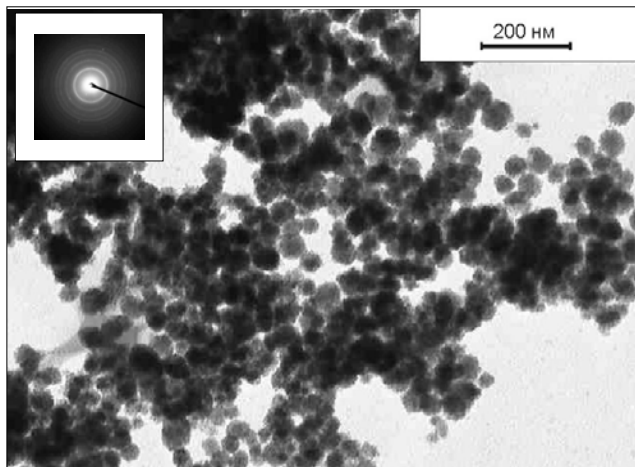


Зображення частинок голкоподібного TiO_2 рутильної модифікації (діаметр 3-7 нм, довжина 136-324 нм).





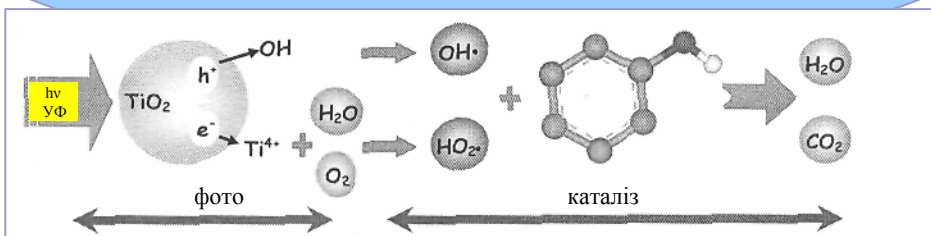
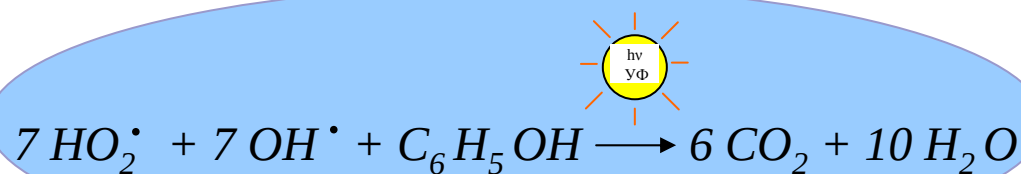
Деструкція токсичних речовин на поверхні наночастинок TiO_2



Зображення наночастинок анатазного TiO_2 одержаного при використанні PO_4^{3-} іонів.

Механізм формування
реакційноактивних медіатів:

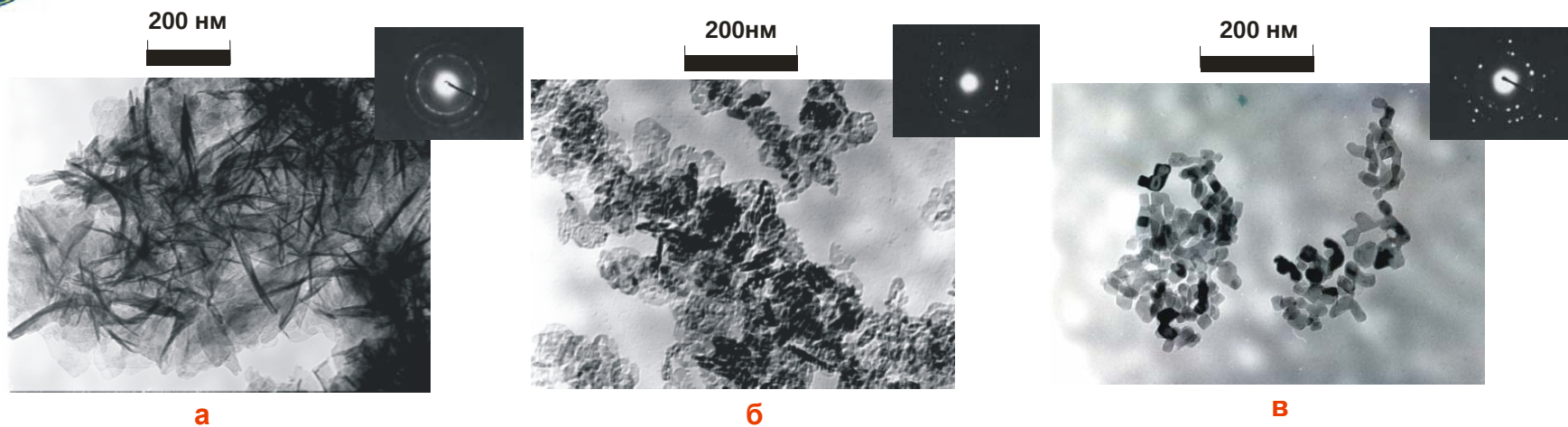
1. $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \bar{e} + h^+$
2. $\text{O}_{2(\text{ads.})} + \bar{e} \rightarrow \text{O}_2^-$
3. $(\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-)_{(\text{ads.})} + h^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$
4. $\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$
5. $2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
6. $\text{H}_2\text{O}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^-$
7. $\text{R}'_{(\text{ads.})} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{деградація продуктів реакції}$
8. $\text{R}'_{(\text{ads.})} + h^+ \rightarrow \text{деградація продуктів реакції}$



Фотокаталітичні реакції на поверхні діоксиду титану

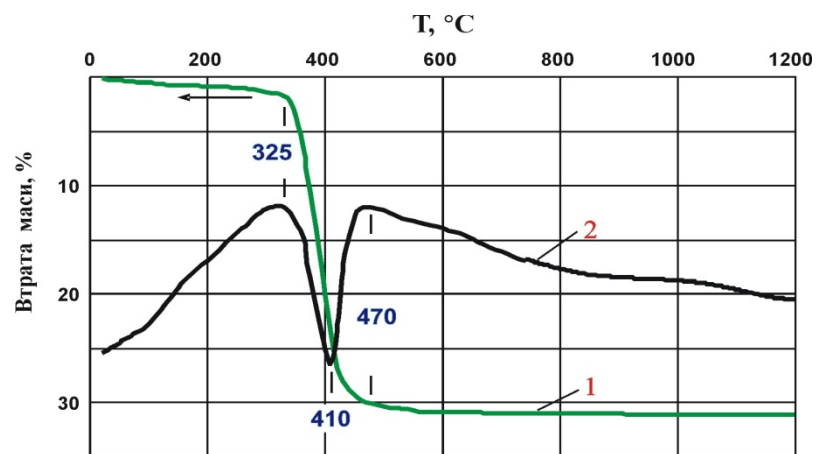


Нові аспекти термічної дегідратації $\text{Mg}(\text{OH})_2$

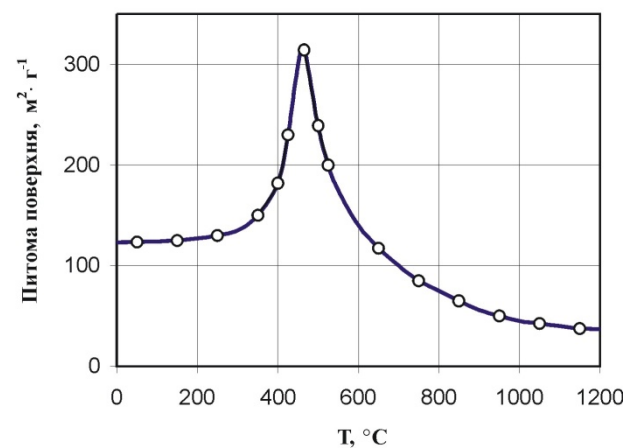


Фотографії частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (**а**), а також MgO , що утворилися після прожарювання при температурі 600 °C (**б**) і 900 °C (**в**).

У правому верхньому куті приведена електроннограма матеріалу.



Криві термогравіметричного (1) і диференціально-термічного аналізу (2) гідроксиду магнію.



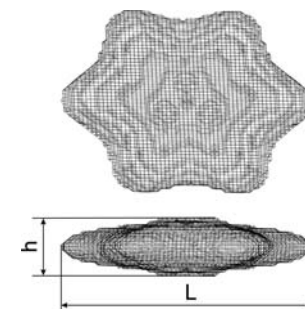
Залежність питомої поверхні утворених наночастинок від температури прожарювання $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



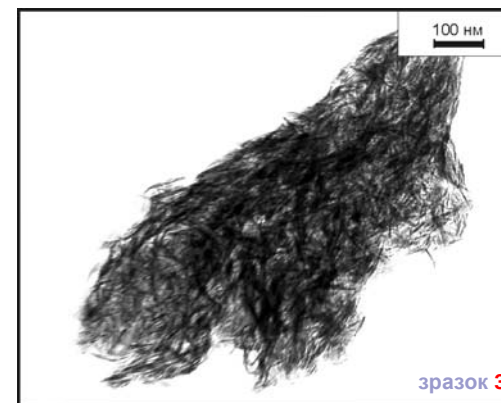
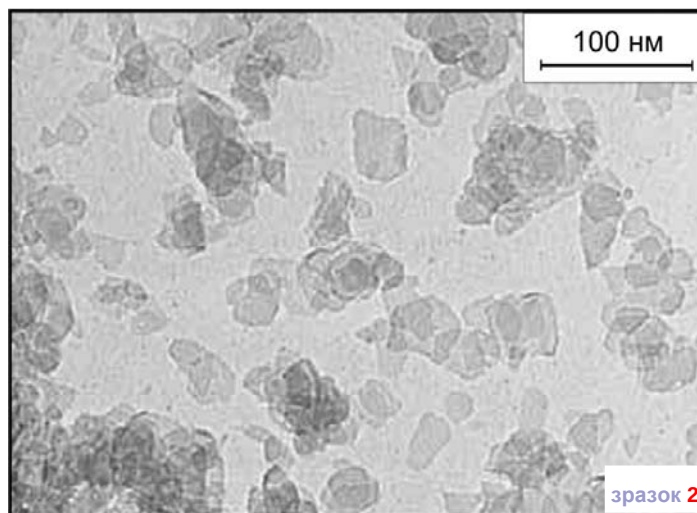
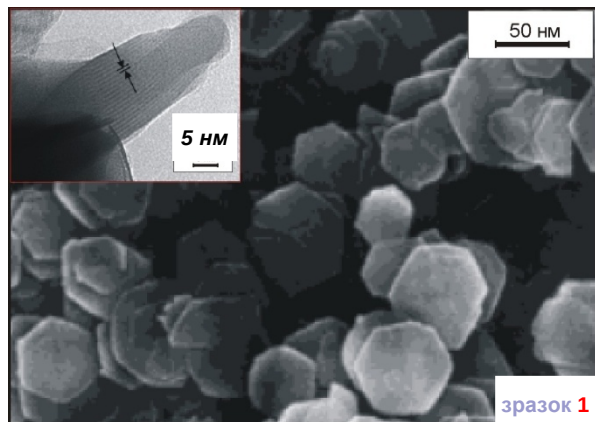
Вплив умов одержання $Mg(OH)_2$ на будову його наночастинок

Структурні та морфологічні параметри дослідних зразків

№ зразка	Вміст основної фази в матеріалі, %	Форма частинок	Просторова група кристалу	Параметри комірки, Å		Розміри частинок, нм			
				a	c	L	h	l	d
1	$Mg(OH)_2$ - 100	пластинчаста	$R\bar{3}m1$	3,1436	4,7710	40÷50	13÷18	-	-
2	$Mg(OH)_2$ - 85,5	пластівчаста	$R\bar{3}m1$	3,1153	4,7568	20-80	3,6	-	-
3	$Mg(OH)_2$ - 99,4	трубчаста	$R\bar{3}m1$	3,1441	4,7854	-	-	80-150	8÷15
4	MgO - 100	кубічна	$Fm\bar{3}m$	4,2225	-	30÷50	30÷50	-	-



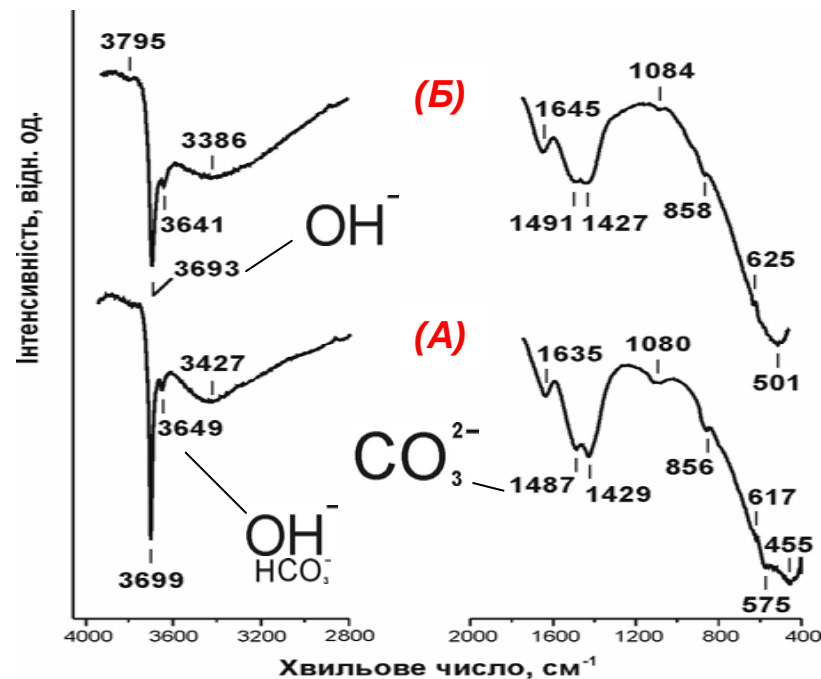
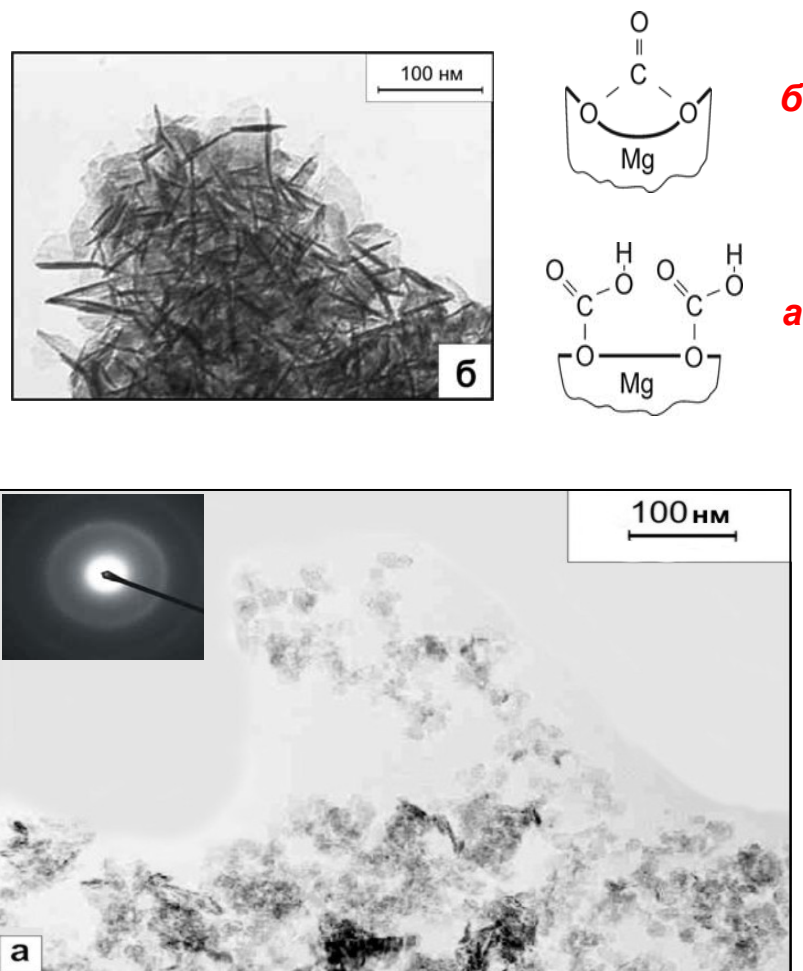
Об'ємно усереднена форма частинки $Mg(OH)_2$, отримана методом апроксимації дифракційного профілю рефлексів на дифрактограмі зразка.



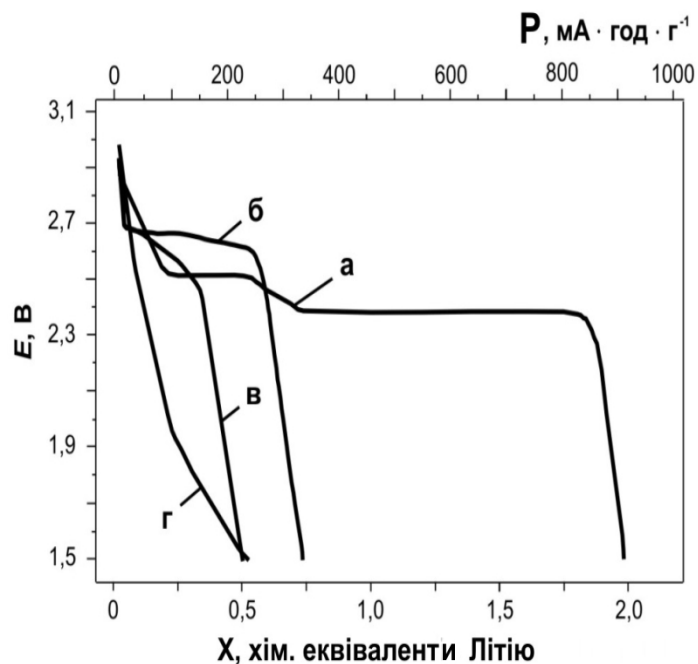
Фотографічні зображення гідроксиду магнію у формі пластинок (зразок 1), пластівців (зразок 2) та трубок (зразок 3).



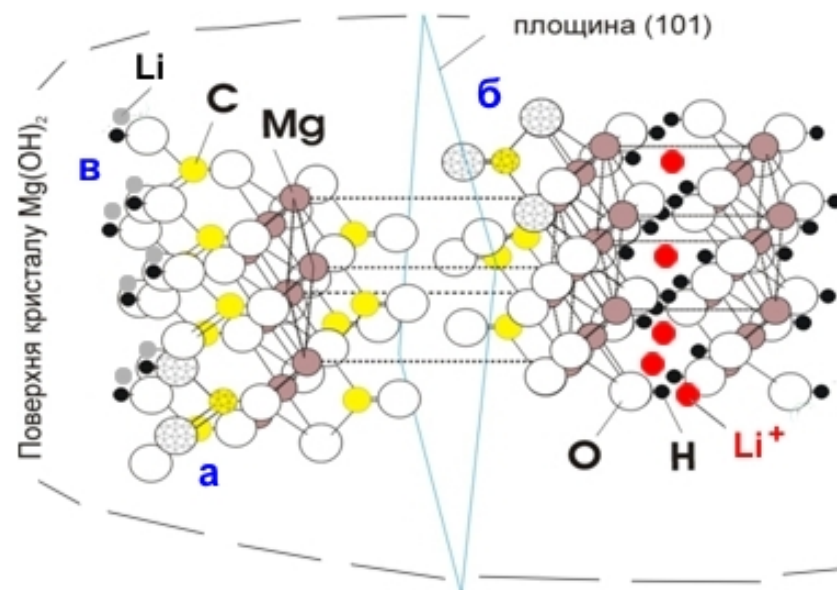
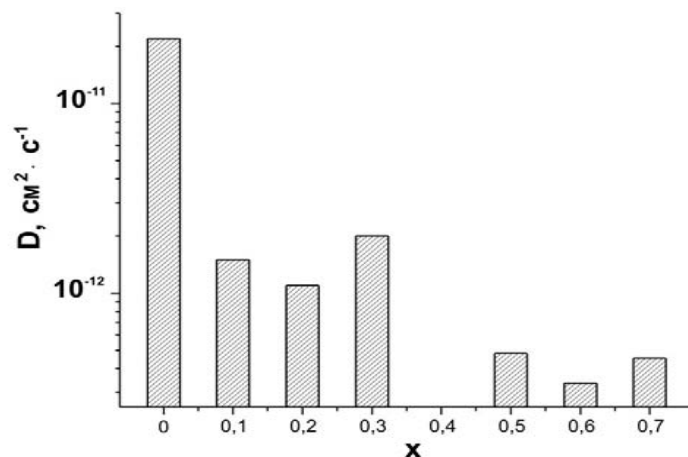
Зміна морфології частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ під впливом хемосорбованого поверхнею карбоксильного і карбонатного покриття



ІЧ-спектри гідроксиду магнію одержаного за різних технологічних умов (зразок 1 (А) та 2 (Б)).



Розрядження ЛДС з катодом на основі
призматичних (а), пластинчастих (б) і пластівчастих (в)
частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та MgO (г).



Модель структури $\text{Mg}(\text{OH})_2$ із інтеркальованими
атомами літію у хемосорбовані групування з
утворенням пасиваційної плівки LiHCO_3 (а,б)
та LiOH (в).

Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію
від кількості літію задіяного в струмоутворюючих
процесах джерела з катодом
на основі пластинчастих $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



Публікації:

- 1. Спосіб одержання діоксиду титану анатазної модифікації з високою питомою поверхнею: Деклараційний патент №6353 (Україна), C01G23/04 / І.Ф. МIRONЮК, В.Л. ЧЕЛЯДИН, Б.М. ЯРЕМЧУК, Б.В. СЕРЕДЮК. (Україна). – №20040604896; заявлено 21.06.04; опубл. 16.05.05; бюл. № 5.**
- 2. Гальванічний елемент та спосіб одержання для нього катодного матеріалу. Патент на винахід №85677 (Україна), H01M 4/06 / І.Ф. МIRONЮК, Б.К. ОСТАФІЙЧУК, В.Л. ЧЕЛЯДИН, Б.М. ЯРЕМЧУК, І.М. БУДЗУЛЯК, Р.В. ІЛЬНИЦЬКИЙ; (Україна). – № а200512239; Заявлено 19.12.05; Опубл. 25.02.09, Бюл. № 4.**
- 3. І.Ф. МIRONЮК, В.Л. ЧЕЛЯДИН, В.О. КОЦЮБИНСЬКИЙ, У.Я. ДЖУРА. Спосіб одержання ортотитанової кислоти // Патент на винахід № 98142, C01G23/04, № а200912173; заявл. 26.11.09; опубл. 25.04.12, Бюл. №8.**



- 4. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, У.Я. Джура, Л.І. Миронюк. Одержання ортотитанової кислоти та дослідження її каталітичних властивостей // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. Т.10. – №2. С. 347-356.**
- 5. Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M., Myronyuk I.F., Chelyadyn V.L. et al. Morphological, structural and adsorption features of oxide composites with silica and titania matrices // Applied Surface Science, 256, pp. 5263–5269 (2010).**
- 6. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин. Електродні матеріали сучасних літєвих та літіййонних джерел електричної енергії (огляд) // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2010. Випуск XI. С. 8–21.**
- 7. В.Л. Челядин, О.С. Коваленко, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк, В.Г. Ільїн. Інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид титану // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. Т.11. - №4. С. 868–875.**
- 8. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин. Методи одержання діоксиду титану (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. Т.11. - №4. С. 815–831.**



- 9. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк. Будова та морфологія частинок TiO_2 , одержаних рідкофазним гідролізом TiCl_4 // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. –Т. 12. № 2. – С. 416–427.**
- 10. В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк. Струмоутворення у літійових джерелах з катодом на основі гідратованого діоксиду титану // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2011. Випуск XII. – С. 4–31.**
- 11. Л.І. Миронюк, В.Л. Челядин, І.Ф. Миронюк. Атомна будова та морфологія частинок політитанатних кислот, одержаних за різних умов рідкофазного синтезу // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 156–165.**



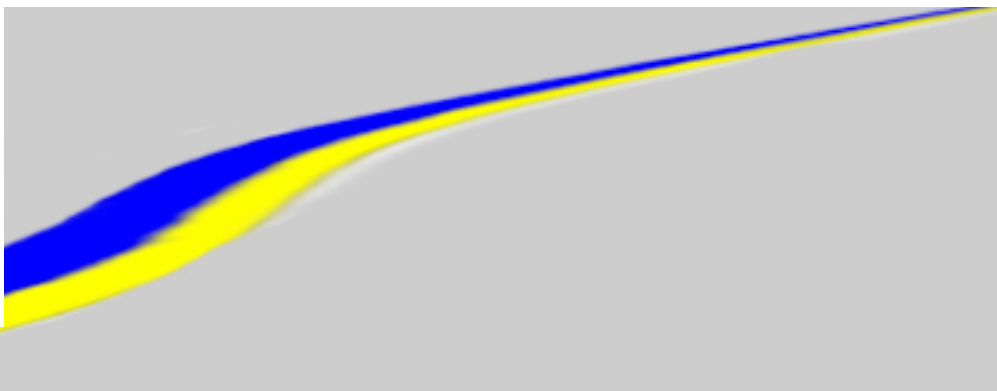
- 12. I.F. Muronyuk, V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, V.V. Mokliak, P.I. Kolkovsky. Structure of nanotitania doped by transition metals ions // Thesis of 8-th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-8), “Synyogora Residence”, Ivano-Frankivsk, May 17-22, 2010. P. 62-63.**
- 13. I.F. Muronyuk, V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn. Kinetics of lithium intercalation processes into amorphous hydrated titania // Thesis of 8-th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-8), “Synyogora Residence”, Ivano-Frankivsk, May 17-22, 2010. P. 68-69.**
- 14. В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядын, В.И. Мандзюк, В.И. Дмитрук, М.М. Дудидра. Интеркаляции ионов лития в ультрадисперсный рутил: структурные и электрохимические исследования / Тезисы II Международной научной конференции Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь-Россия-Украина, Киев, 19-22 октября 2010 года. С. 103.**



- 15. Lithium ions intercalation in nanodispersed rutile: structure and electrochemical properties / Volodymyr Kotsyubynsky, Ivan Myronyuk, Volodymyr Chelyadyn, Volodymyr Moklyak // Proceedings of the 2nd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications, 27–29 July 2011 y., Ottawa, Ontario, Canada: thesis reports. – Ottawa, 2011. – P. 343-1–343-5.**
- 16. Hydrated nanodispersed anatase as cathode material for lithium power sources / V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.V. Moklyak // Abstracts Book of 7th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation – NEET’2011”, 28 June–01 July 2011 y., Zakopane, Poland: thesis reports. – Zakopane, 2011. – P. 37.**
- 17. Синтез и свойства нанокompозитных материалов на основе диоксида титана и оксидов переходных металлов / В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядын, И.Ф. Миронюк, В.В. Мокляк, П.И. Колковский // Сборник VI Международного симпозиума «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» ФНС-2011, 14–17 июня 2011 г., Минск, Беларусь: науч. стат. – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2011. – С. 42–47. – 2011. Выпуск XII. – С. 39–43.**



- 18. Obtaining of titanium dioxide by TiCl_4 hydrochlorid-acid hydrolysis / V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.O. Kotsyubynsky, V.V. Dmytruk // Materials of the Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)”, 12–14 May 2011 y., Uzhgorod: meeting reports. – Uzhgorod, 2011. – P. 180–181.**
- 19. Electrochemical intercalation of Li^+ in the dehydrated anatase synthesized by the method of TiCl_4 hydrolysis / V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, R.V. Ilnytsky, V.V. Mokliak, V.V. Dmytruk // Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» МКФТТПН-XIII, 16–21 травня 2011 р., Івано-Франківськ: тез. доп. – Т. 2. – Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2011. – С. 144.**
- 20. И.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядын, Р.В. Ильницкий, В.В. Мокляк, П.И. Колковский. Кинетика электрохимической интеркаляции Li^+ в синтезированный золь-гель методом анатаз // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т.6, №2. – С. 185-196.**



Дякую за увагу!

