

УДК 620.22.001.5(477)

ББК 30.3

Н25

Сжато изложены результаты исследований и разработок, выполненных институтами НАН Украины в рамках Государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы» (2010–2014). 115 разделов монографии сгруппированы в шесть тематических глав: физика наноструктур, технологии полупроводниковых наноструктур, диагностика наноструктур, наноматериалы, нанобиотехнологии и нанохимия. Показано, что при дальнейшей государственной поддержке и создании благоприятного инновационного климата Украина может организовать собственные конкурентноспособные нанотехнологические производства.

Редакционная коллегия

А.Г. НАУМОВЕЦ (главный редактор),
акад. НАН Украины

В.Н. УВАРОВ (зам. главного редактора),
чл.-кор. НАН Украины

И.А. МАЛЬЧЕВСКИЙ (зам. главного редактора),
канд. техн. наук

А.Е. БЕЛЯЕВ, чл.-кор. НАН Украины

М.Я. ВАЛЯХ, чл.-кор. НАН Украины

Л.Б. ДРОБОТ, д-р биол. наук

С.В. КОМИСАРЕНКО, акад. НАН Украины

Т.Е. КОНСТАНТИНОВА, д-р физ.-мат. наук

В.А. КОЧЕЛАП, чл.-кор. НАН Украины

С.Я. КУЧМИЙ, чл.-кор. НАН Украины

В.Ф. МАЧУЛИН, акад. НАН Украины

В.Б. МОЛОДКИН, чл.-кор. НАН Украины

В.М. ПОРОШИН, д-р физ.-мат. наук

В.Д. ПОХОДЕНКО, акад. НАН Украины

А.В. РАГУЛЯ, чл.-кор. НАН Украины

В.В. СКОРОХОД, акад. НАН Украины

С.А. БЕСПАЛОВ (секретарь редколлегии),
канд. техн. наук

Электронный аналог печатного издания:

Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Редкол.: А.Г. Наумовец (глав. ред.) ; НАН Украины. — К. : Академперіодика, 2014. — 768 с., 4 с. ил. — ISBN 978-966-360-260-8

ISBN 978-966-360-261-5

© НАН Украины, 2014

© Академперіодика, оформление, 2014

НОВЫЕ ИОНПРОВОДЯЩИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СЕНСОРНЫХ И ЭНЕРГОПРЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

*С.В. Волков, А.Г. Белоус, Г.Я. Колбасов,
Т.А. Мирная, О.И. Вьюнов, Е.И. Болдырев,
И.А. Русецкий, Ю.С. Краснов, М.О. Данилов,
Г.Г. Яремчук, В.М. Асаула, С.Д. Кобилянская*

Проблемы в современной энергетике и оптоэлектронике побуждают к созданию новых источников энергии и компонентов оптоэлектронных систем. В частности, Li-ионные аккумуляторы применяются в передвижных электростанциях, гибридных электрических транспортных средствах и возобновляемых накопителях энергии [1]. Практическое их использование затруднено тем, что подавляющее количество литийпроводящих твердых электролитов характеризуется относительно низкими значениями ионной проводимости (10^{-5} – 10^{-7} См·см⁻¹) [2]. В то же время известны системы $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{(Nb, Ta)}_2\text{O}_6$ (где x — вакансия), которые имеют высокую проводимость по ионам Li (10^{-3} – 10^{-5} См·см⁻¹) [3]. Нанокмозиты на основе графена, оксидов металлов и полупроводниковых халькогенидных соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdSe) обладают высокими фото-, электрокаталитическими и нелинейно-оптическими свойствами, а потому являются перспективными материалами фотоанодов и катодов в фотоэлектрохимических ячейках для получения "солнечного" водорода [4–6] и компонентов оптической обработки информации [7].

Для улучшения характеристик твердых электролитов необходимо использовать наноразмерные частицы, что может способствовать росту скорости движения ионов за счет уменьшения длины диффузии в нанометровом масштабе [8]. Перспективными методами получения наноразмерных наночастиц являются золь-гель метод и темплатно-контролируемый синтез в жидких кристаллах.

Развивается также электрохимический способ, основное преимущество которого — возможность формирования нанопорошков оксидов и гидроксидов с заданной дисперсностью за счет регулирования параметров электролиза и состава электролита, а также получения пленок на основе этих соединений и управления их физико-химическими свойствами (ионной проводимостью, электрокаталитической активностью, подвижностью носителей заряда, оптическим поглощением и нелинейной рефракцией).

Недостатком литийпроводящих титанатов и ниобатов лантана является их нестабильность при контакте с металлическим литием, который используется в качестве анода, из-за восстановления титана и ниобия. Известно, что стабильными в контакте с металлическим литием являются литийпроводящие аморфные тонкие пленки фосфор-оксинитрида лития (LiPON), однако они имеют невысокую ионную проводимость ($\sim 10^{-6}$ См·см⁻¹) [9]. Поэтому важным является создание многослойных структур на основе высокопроводящего титаната лантана-лития, покрытого тонкой пленкой LiPON.

Целью данной работы было проведение фундаментальных исследований процессов химического и электрохимического синтеза новых ионпроводящих наноматериалов на основе оксидов переходных металлов, изучение их физико-химических и оптических свойств, а также возможности использования их в сенсорных, оптоэлектронных и энергопреобразующих системах.

Исследование природы проводимости литийпроводящих материалов

На основе наночастиц, синтезированных золь-гель методом [10], была получена высокоплотная керамика, которая использовалась для изучения природы проводимости, что необходимо для дальнейшего практического использования, в частности, как мембраны для фотоэлектрохимического элемента выделения водорода [4]. Ранее было показано, что механизм литиевой проводимости в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ описывается перколяционной моделью [11]. В системах $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-y}\text{Na}_y) \times \times_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-y}\text{Na}_y)_{4/3-2x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ показано, что крупные ионы Na^+ не участвуют в ионном транспорте. Ионная проводимость определяется только движением ионов Li^+ . Как видно из рис. 1, характер зависимости литиевой проводимости от концентрации натрия в этих системах различен [3]. В системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с увеличением y Li^+ -проводимость проходит через максимум вследствие двух конкурирующих факторов — увеличения объема элементарной ячейки, приводящего к росту мобильности ионов

Li^+ , и уменьшения их концентрации. А в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ с ростом y проводимость уменьшается, что обусловлено потерями лития при высокотемпературном синтезе и замещением ионов Li^+ ионами Na^+ [12, 13].

Многослойные структуры на основе литийпроводящих материалов

Для получения композиционного твердого электролита, который был бы стабильным в контакте с металлическим литием (анодом) и характеризовался относительно высокой проводимостью по ионам Li^+ при комнатной температуре, была получена многослойная структура на основе титаната лантана-лития, покрытого тонкой защитной пленкой фосфор-оксинитрида лития (LiPON). Изготовлена установка ВЧ магнетронного напыления, с помощью которой определены оптимальные параметры нанесения пленок LiPON, при которых получаются однородные, без трещин и островков, аморфные тонкие пленки, устойчивые на воздухе [14].

По результатам импедансной спектроскопии построена температурная зависимость проводимости пленки LiPON (рис. 2).

Чтобы выяснить, защищает ли пленка LiPON материал на основе дефектного перовскита $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO) от химического взаимодействия с металлическим литием, были исследованы электрофизические свойства двух систем: 1) Li/LLTO/Li, где к образцу с высокой проводимостью по ионам Li^+ с двух сторон прикладывали электроды из металлического лития и 2) Li/LiPON/LLTO/LiPON/Li, где на такой же высокопроводящий образец с двух сторон сначала наносили тонкую пленку LiPON, а после прикладывали электроды таким образом, что между металлическим Li и образцом LLTO находилась защитная пленка LiPON. Результаты исследования приведены на рис. 3. В системе Li/LLTO/Li наблюдается взаимодействие лития с LLTO, что сопровождается значительным ростом электронной проводимости. Это приводит к значительному падению сопротивления системы Li/LLTO/Li (рис. 3, кривая 1). Электрическое сопротивление системы Li/LiPON/LLTO/LiPON/Li в течение

долгого времени не изменяется (рис. 3, кривая 2). Полученные результаты указывают на то, что пленка LiPON защищает литиевый проводник LLTO от химического взаимодействия с металлическим литием [15].

Электрохимический синтез и свойства нанокомпозитов на основе оксидных соединений Cr, Co, Mn

Оксидные соединения Cr, Co, Mn и их композиты Cr–Co и Mn–Co синтезированы из водных фторсодержащих электролитов на основе MnSO_4 , CrO_3 и CoSO_4 [16]. Размеры кристаллитов составляли 6–10 нм. Общая проводимость оксидов была $(2\text{--}8) \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, в то время как для нанокомпозитов несколько выше $(1\text{--}2) \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а доля ионной проводимости составляла 18–22 %. По сравнению с отдельными компонентами, для нанокомпозитов характерно повышение их каталитической активности при разложении пероксида водорода и электрической ёмкости в литиевых источниках тока (230–240 мА · ч/г). Они перспективны как катодные материалы в химических источниках тока вследствие значительного уменьшения количества технологических операций при их получении. Нанокомпозит на основе оксидных соединений хрома и кобальта имеет высокое значение коэффициента поглощения солнечной радиации $A_s = 0,98 \%$, по сравнению с зарубежными аналогами, такими как THERMOSOL ($A_s = 0,94 \%$) и CROMOGEN ($A_s = 0,95 \%$), что даёт возможность использовать этот композитный материал как селективное покрытие для солнечных коллекторов.

Темплатно-контролируемый синтез и свойства оптических нанокомпозитов на основе ионных жидких кристаллов с полупроводниковыми квантовыми точками

Ионные жидкие кристаллы на основе алканоатов кадмия были использованы нами в качестве матрицы для создания оптических композитов с наночастицами полупроводниковых халькогенидов

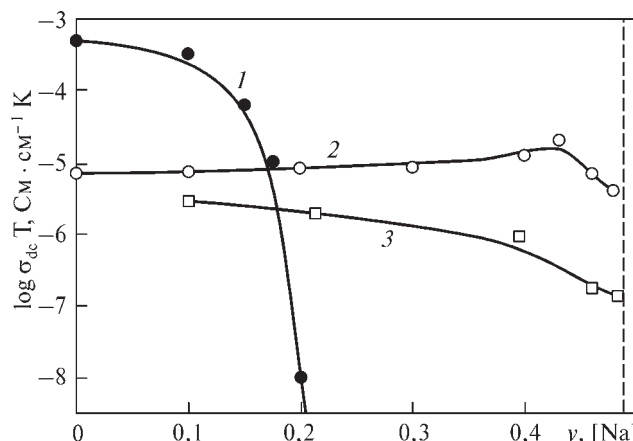


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности в зависимости от концентрации натрия в системах $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ (1), $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (2) и $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (3) при 290 К

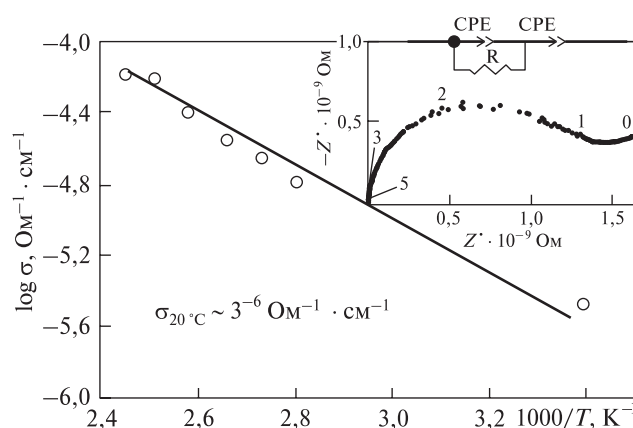


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости пленки LiPON. На вставке типичная диаграмма импеданса образца

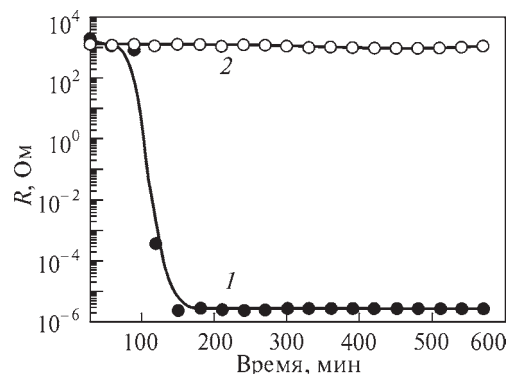


Рис. 3. Зависимость сопротивления зерен образцов времени: 1 – Li/LLTO/Li и 2 – Li/LiPON/LLTO/LiPON/Li

кадмия. Синтез наночастиц селенида или сульфида кадмия осуществлен в жидком кристалле на основе капроната кадмия путем выдержки реакционной смеси $(\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2 + \text{Chal}(\text{NH}_2)_2)$ в инертной атмосфере при различных температурах (100–250 °С) в диапазоне существования мезофазы в течение разного времени (от 10 мин до 2 ч) с последующим охлаждением жидко-кристаллического расплава до комнатной температуры. В результате получали желаемый по составу прозрачный стекловидный нанокомпозит, содержащий наночастицы CdS или CdSe [17–19]. Методом ПЭМ установлено, что наночастицы халькогенидов кадмия имеют размер 1–3 нм и равномерно распределены по объему матрицы. Показано, что их размер зависит от температуры мезофазы и практически не зависит от времени реакции.

Исследованы нелинейно-оптические свойства нанокомпозитов с квантовыми точками CdSe с размерами 1; 1,8 и 2,6 нм методом Z-сканирования в непрерывном и импульсных режимах накачки. Установлено, что нелинейный отклик образцов вызван присутствием полупроводниковых наночастиц. Нелинейное поглощение ослабляется при уменьшении размера наночастиц CdSe, при этом наибольшая интенсивность поглощения наблюдается для нанокомпозита с квантовыми точками с размером 1 нм. Большие значения индекса нелинейной рефракции (10^{-4} – 10^{-5} см²/Вт) композитов по сравнению с ориентационной нелинейностью нематических жидких кристаллов можно объяснить локальным тепловым переходом из стекла в смектическую мезофазу капроноата кадмия при возбуждении лазером.

Наноструктура, электрохромные и газохромные свойства пленок оксидов никеля, молибдена и вольфрама

Оксид никеля является электрохромным материалом, который обратимо окрашивается в коричневый цвет при анодной поляризации. В электрохромных индикаторах его целесообразно использовать вместе с катодным электрохромным материалом, таким как оксид вольфрама или мо-

либдена. Процессы окрашивания и обесцвечивания оксида никеля проходят за счет обратимой интеркаляции протонов или гидроксид-ионов с образованием окисленной формы оксида никеля NiOOH, окрашенной в темно-коричневый цвет и Ni(OH)₂ – восстановленной прозрачной формы. Осаждение пленок оксида никеля проводили из растворов нитрата никеля [20] с применением метода двухлучевой лазерной интерферометрии для контроля толщины пленок и показателя преломления света n в процессе их роста [21]. Электрохимическое осаждение электрохромных пленок оксида молибдена проводили из водного электролита на основе молибдата аммония. Композитные пленки MoO₃–WO₃ получали методом катодного осаждения из электролита на основе молибдата аммония и вольфрамата натрия. Найдено, что усредненное значение показателя преломления для пленок оксида никеля $n = 1,5$, которое намного меньше величины $n = 2,37$ для кристаллического оксида никеля. Это связано с тем, что катодно осажденные оксидно-никелевые пленки имеют пористую структуру и содержат химически связанную воду. Эти пленки состоят из нанокластеров размерами 70–90 нм и, по данным ИК спектроскопии, относятся к α -Ni(OH)₂. Кинетика процессов окрашивания и обесцвечивания электрохромных пленок гидроксида никеля определяется значением эффективного коэффициента диффузии ($D_{\text{эф}}$) носителей заряда (протонов и электронов в пленке), которое может зависеть от электрического поля в пленке. Показано, что значения $D_{\text{эф}}$ увеличиваются с ростом потенциала окрашивания пленки от $2,2 \cdot 10^{-13}$ до $3,1 \cdot 10^{-12}$ см²/с.

Электрохромным эффектом в катодной области потенциалов обладают пленки таких оксидов, как W и Mo. Как было показано ранее [21], спектр поглощения пленки WO₃ существенно зависит от ее наноструктуры и находится в ближней ИК области света. Пленка MoO₃ поглощает свет, начиная с 400 нм, поэтому композитная пленка MoO₃–WO₃ проявляла хорошо выраженный электрохромный эффект в видимой области спектра (рис. 4). Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования пленок MoO₃–WO₃ и Ni(OH)₂ как катодного и анодного

материалов в электрохромных устройствах. Исследование газохромных свойств пленок MoO_3 и композитных пленок $\text{MoO}_3\text{--WO}_3$ показали, что после нанесения на их поверхность тонкого полупрозрачного слоя катализаторов (Pt или Pd) они, как и пленки WO_3 , под действием молекулярного водорода интенсивно окрашиваются, что делает возможным их применение в оптических сенсорах водорода. Пленки NiOOH также обладают газохромным эффектом под влиянием оксида углерода, который, как восстановитель, обесцвечивает пленку согласно реакции $2\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} = 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{CO}_2$.

На базе этих пленок разработан оптический мультисенсор для определения основных компонент синтез-газа (H_2 и CO). Дистанционная схема регистрации показаний сенсора с использованием оптоволоконна полностью удовлетворяет условиям взрывобезопасности. Предельная чувствительность сенсора в газовой смеси с воздухом составляла 0,1 % H_2 и 0,5 % CO .

Получение "солнечного" водорода в фотоэлектрохимической ячейке с Li-проводящей мембраной

Для получения "солнечного" водорода перспективной является фотоэлектрохимическая ячейка с разделенными анодным и катодным пространствами [5], в которой используются электролиты с разными значениями pH для обеспечения эффективных и стабильных характеристик фотоанода и катода. Li-проводящая мембрана использована для разделения анодного и катодного пространств, в состав которых введены ионы лития [4]. Фотоанод такой ячейки состоял из композитной пленки на основе оксид-титановых нанотрубок, восстановленного оксида графена и CdSe (рис. 5, а). Восстановленный оксид графена получали из углеродных нанотрубок химическим методом [5]. Показано, что полученный материал содержал 8–10 графеновых слоев.

На таком фотоаноде наблюдалось существенное увеличение фотокаталитической активности и уменьшение плотности центров рекомбинации в полисульфидной системе, которая используется в таких ячейках. Характеристики композитного

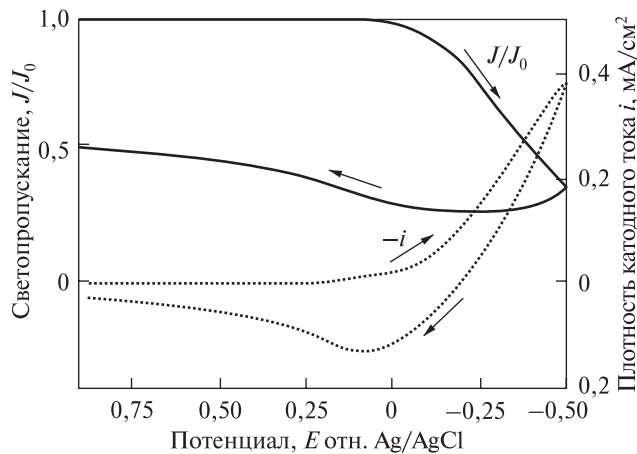


Рис. 4. Зависимость тока окрашивания – обесцвечивания пленки $\text{MoO}_3\text{--WO}_3$ и величины её светопропускания на 625 нм от потенциала

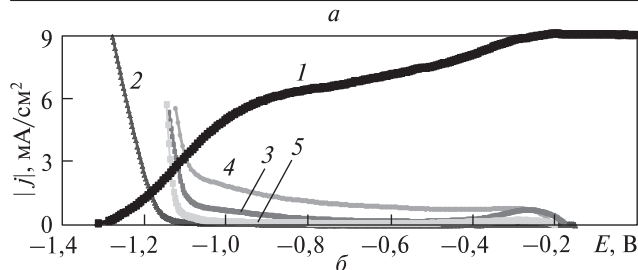
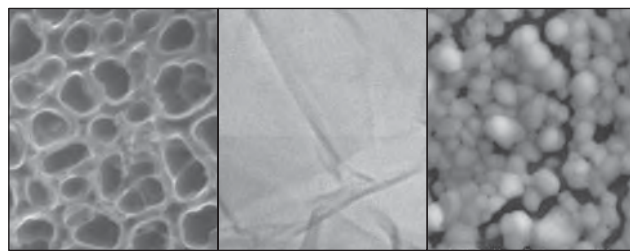


Рис. 5. Электроды фотоэлектрохимической ячейки для получения "солнечного" водорода: а – композитная пленка на основе оксид-титановых нанотрубок, восстановленного оксида графена и CdSe (слева направо); б – характеристики электродов: 1 – CdSe , модифицированный графеном; 2 – Pt -пластинка; 3 – многослойные углеродные нанотрубки с Pt ; 4 – композит графен- MnO_2 ; 5 – Pt , нанесенная на Ni сетку

фотоанода при мощности освещения 16 мВт/см² (рис. 5, б, кривая 1) свидетельствуют о его высокой эффективности. В качестве катодного материала также использовался графен, модифицированный наночастицами диоксида марганца. Сравнение характеристик разных материалов, исполь-

зованных в качестве катода для выделения водорода (рис. 5, б), свидетельствует, что фотоэлектрохимические ячейки с Li-проводящей мембраной при выделении водорода на Солнце имеют наиболее оптимальные характеристики для пары анод – катод, которые содержат графен. Таким образом, создан композиционный твердый электролит, включающий в себя материал с высокой проводимостью по ионам лития ($10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) LLTO, покрытый пленкой LiPON, которая не взаимодействует с металлическим литием, характеризуется относительно высокой литиевой проводимостью ($10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) и стабильностью в контакте с металлическим литием.

Полученные результаты указывают на перспективность разработки высокоэффективных многослойных твердых электролитов для твердотельных литиевых аккумуляторов.

Показано, что композиты на основе алканоев кадмия являются активными оптическими средами для систем обработки информации из-за быстрого самодифраксирования и нелинейного поглощения.

Оксидные соединения Cr, Co, Mn и их нанокompозиты Cr–Co и Mn–Co могут быть использованы в химических источниках тока и в качестве селективных покрытий для солнечных коллекторов; пленки оксидов Mo, W, Ni и нанокompозитов на основе восстановленного оксида графена эффективны как материалы в электрохромных устройствах, оптическом мультисенсоре компонентов синтез-газа и в фотоэлектрохимических системах для получения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lithium-air batteries*: Survey on the current status and perspectives towards automotive applications from a battery industry standpoint / Park M. [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – **2**, N 7. – P. 780–800.
2. *Knauth P.* Inorganic solid Li ion conductors: An overview // *Solid State Ionics.* – 2009. – **180**, N 14–16. – P. 911–916.
3. *Кобылянская С., Вьюнов О., Белоус А.* Исследование структурных особенностей и природы ионной проводимости в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ // *Укр. хим. журн.* – 2012. – **78**, № 9. – С. 7–15.
4. *Фотоэлектрохімічний елемент для виділення водню з Li-провідною мембраною* : пат. 73554 Україна : МПК (2012.09) H01M 6/36I / Слободянюк І., Русецький І., Колбасов Г., Кобылянская С., Білоус А. (Україна) ; заявник і власник ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України. – № у 2012 03810 ; заявл. 29.03.2012 ; опубл. 25.09.2012, Бюл. № 18. – 6 с.
5. *Фотоэлектрохимическая система для получения и аккумуляции водорода под действием солнечного света* / Русецкий И.А. [и др.] // *Вопр. хим. и хим. технологии.* – 2011. – № 4 (2). – С. 155–157.
6. *Reduced graphene oxide: a promising electrode material for oxygen electrodes* / Danilov M. [et al.] // *J. Nanosci. Chem.* – 2013. – **3**, N 1. – P. 49–53.
7. *Strong thermal optical nonlinearity caused by CdSe nanoparticles synthesised in smectic ionic liquid crystals* / Lyashchova A. [et al.] // *Liquid Crystals.* – 2013. – **40**, N 10. – P. 1377–1382.
8. *Lee K.T., Cho J.* Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries // *Nano Today.* – 2011. – **6**, N 1. – P. 28–41.
9. *Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries* / Bates J.B. [et al.] // *J. Power Sources.* – 1993. – **43**, N 1–3. – P. 103–110.
10. *Кобылянская С., Гавриленко О., Белоус А.* Синтез наноразмерных частиц $(\text{Li,L a})\{\text{Ti,Nb,Ta}\}\text{O}_3$ методом золь-гель // *Журн. неорг. хим.* – 2013. – **58**, № 6. – С. 725–732.
11. *Li mobility in $(\text{Li,Na})_y\text{La}_{0.66-y/3}\text{TiO}_3$ perovskites $(0.09 < y \leq 0.5)$. A model system for the percolation theory* / Sanz J. [et al.]. // *Mater. Res. Soc. Proc.* – 2003. – **756**. – P. EE2.31–EE2.36.
12. *Lithium ion conductors with perovskite structure* / Kobylanska S. [et al.] // *Solid State Phenomena.* – 2013. – **200**. – P. 279–285.
13. *Влияние изовалентного замещения на структурные особенности и ионную проводимость $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$* / Белоус А. [и др.] // *Неорган. материалы.* – 2011. – **47**, № 1. – С. 1–5.
14. *Спосіб синтезу плівок фосфор-оксинітриду літію (LiPON) для твердотільних літєвих акумуляторів методом високочастотного магнетронного напылення* : пат. 84897 Україна : МПК H01M 2/16 (2006.01) / Білоус А., Коваленко Л., В'юнов О. (Україна) ; заявник і власник Київ, ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. – № у 2013 03039 ; заявл. 12.03.2013 ; опубл. 11.11.2013, Бюл. № 21. – 4 с.
15. *Композиційний твердий електроліт для твердотільних літєвих акумуляторів* : пат. 82646 Україна : МПК H01M 2/16 (2006.01) / Білоус А., Коваленко Л., В'юнов О. (Україна) ; заявник і власник Київ, ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. – № у 2013 03142 ; заявл. 15.03.2013 ; опубл. 12.08.2013, Бюл. № 15. – 3 с.
16. *Композитные материалы на основе оксидных соединений хрома и кобальта* / Болдырев Е.И. [и др.] // *Укр. хим. журн.* – 2011. – **77**, № 9. – С. 38–41.

17. *Synthesis and optical properties of liquid-crystalline nano-composite cadmium octanoate – CdS quantum dots* / Mirnaya T. [et al.] // *Phys. Chem. Solid State.* – 2012. – **13**, N 1. – P. 131–136.
18. *Спосіб одержання рідкокристалічних скловидних нанокомпозитних матеріалів з наночастинками напівпровідникових сульфідів металів* : пат. 58140 Україна : МПК (2011.01), C01G9/00, C01G9/00, C01G21/00, B82B1/00 / Асаула В.Н., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Волков С.В. (Україна) ; заявник і власник ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України. – № u 201003708; заявл. 31.03.10; опубл. 11.04.2011, Бюл. № 7. – 8 с.
19. *Спосіб одержання рідкокристалічних нанокомпозитних матеріалів з напівпровідниковими наночастинками CdSe* : пат. 69609 Україна : МПК (2012.01), C01G11/00, C01B19/00, B82B1/00 / Асаула В.Н., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Волков С.В. (Україна) ; заявник і власник ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України. – № u 201111249 ; заявл. 22.09.11 ; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9. – 4 с.
20. *Fomanyuk S.S., Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya.* Kinetics of electrochromic process in thin films of cathodically deposited nickel hydroxide // *J. Solid State Electr.* – 2013 – **17**, N 10. – P. 2643–2649.
21. *Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya.* Electrochromism and reversible change in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO_3 // *Electrochim. Acta.* – 2004. – **49**, N 15. – P. 2425–2433.