

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИРОВАННЫХ НАНОВИСКЕРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

С. В. Балахонов¹, Д. С. Лучинкин², М. В. Ефремова¹, Б. Р. Чурагулов², Ю. Д. Третьяков^{1,2}

¹Факультет наук о материалах, Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

²Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
balakhonov@inorg.chem.msu.ru

PACS 81.07.Gf, 82.45.Yz

В настоящей работе гидротермальным методом получены «чистые» и литированные нановискеры на основе оксидов ванадия. Различными методами диагностики исследованы состав, морфология, электрохимические свойства полученных материалов. Высказано предположение о влиянии наличия катионов большого радиуса в кристаллической структуре соединения на стабильность его электрохимических показателей.

Ключевые слова: нановискеры, нанонити, наностержни, оксид ванадия, гидротермальный синтез, катодный материал, литий-ионные батареи, коэффициент диффузии.

1. Введение

В настоящее время исследования в области энергосберегающих технологий получили широкое развитие, в связи с чем большое внимание уделяется таким химическим источникам тока, как литиевые, литий-ионные и литий-воздушные аккумуляторы [1]. Каждый из них имеет свои особенности, однако имеются и общие проблемы, как например, достижение максимально больших емкостей и плотностей энергии [1]. Для решения этих проблем ведется активный поиск новых материалов, в том числе катодных. Одна из многообещающих кандидатур — это фазы на основе оксидов ванадия [2] с различной морфологией. В зависимости от условий получения данные фазы могут приобретать различную морфологию: одномерную (1D) [3], двумерную (2D) [4], трехмерную (3D) [2]. Оксиды ванадия с одномерной морфологией — нановискеры (наностержни, нанонити) представляют вполне определенный интерес. Применение «архитектурных» подходов к формированию электродов из 1D материалов позволяет существенно повысить производительность последних, по сравнению с показателями объемных материалов [5].

Ранее [6–9] нами были изучены нановискеры состава $Va_{0.25}V_2O_5$, которые, во-первых, благодаря большому аспект-фактору (соотношение длина / ширина) по простой методике образовывали бумагоподобное полотно, а, во-вторых, в процессе электрохимических испытаний имели достаточно высокое и постоянное значение разрядной емкости. Однако, несмотря на целый ряд преимуществ, методика приготовления таких вискероидов имела один определенный недостаток — наличие стадии ионного обмена протонов прекурсора на катионы бария в процессе длительного перемешивания (в течение 1–2 суток).

В настоящей работе нами были получены нановискеры, методика синтеза которых исключала длительную стадию ионного обмена. Кроме того, по такой же методике были получены «литированные» нановискеры и исследованы их электрохимические свойства. Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств полученных вискероидов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез образцов

Синтез прекурсора

В качестве прекурсора в данной работе использовали гель $V_2O_5 \cdot H_2O$, который получали согласно известной методике [6-9] с использованием кристаллического V_2O_5 (0.5 г) и 15%-го раствора H_2O_2 (30 мл). Порошок оксида ванадия насыпали в стеклянный лабораторный стаканчик, после чего туда добавляли раствор пероксида водорода, и закрывали стаканчик чашкой Петри. После протекания интенсивной экзотермической реакции и остывания в нормальных условиях образовывалась темно-коричневая гелеобразная масса, которая использовалась для дальнейших синтезов. Прекурсор для синтеза литированного образца нановискеров получали по той же методике, с тем лишь исключением, что к получившейся гелеобразной массе добавляли 2 мл насыщенного раствора LiOH. Об интеркаляции катионов лития структурой геля свидетельствовало мгновенное изменение окраски образца (темно-коричневый цвет менялся на темно-зеленый).

Синтез нановискеров

В настоящей работе нановискеры синтезировали гидротермальным методом на установке оригинальной сборки. Для этого прекурсор помещали в тефлоновую ячейку, добавляли воду (степень заполнения составляла 85-90 %) и герметично закрывали обтюратором. Ячейку помещали в стальной автоклав, который прочно закрывали крышкой, после чего автоклав помещали в печь. Для обработки был выбран изотермический режим (температура: 250°C; время выдержки: 24 ч; скорость нагрева печи: 5°C/мин). По окончании синтеза автоклав извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Далее автоклав вскрывали, образец извлекали из ячейки и фильтровали на бумажном фильтре с использованием воронки Бюхнера. Фильтр с образцом сушили в сушильном шкафу при 60°C, после чего образованную бумагоподобную пленку нановискеров вручную отделяли от фильтра и использовали в дальнейших исследованиях.

2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследования фазового состава проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Япония) с вращающимся анодом. Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $Cu_{K\alpha}$ излучения (ср. длина волны $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток трубки 250 мА. Съёмку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения. Для закрепления порошковых образцов использовали ацетон. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 3-70^\circ$, шаг по $2\theta - 0.02^\circ$, скорость регистрации спектров — 5°/мин.

Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных ICDD JCPDS PDF-2 в пакете программ Win XPOW.

2.3. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 5–20 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 100000× и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ.

2.4. Гальваностатическое циклирование

Активную массу рабочих электродов готовили смешением 75% активного материала, 20% электропроводящей добавки (ацетиленовой сажи) и 5% поливинилидендифторида (Aldrich), растворенного в ацетоне. Однородность электродной массы обеспечивали путем обработки ультразвуковым гомогенизатором Bandelin SONOPULS HD 3100 в течение 2-3 мин. Готовую массу при помощи дозатора наносили равномерным тонким слоем на обе стороны токоподвода, изготовленного из сетки нержавеющей стали (сетка толщиной 0.05 мм). Для удаления ацетона электроды сушили при температуре 70°C в течение 30 мин. Нанесение катодной массы и сушку повторяли 5-6 раз, после чего электроды сушили в вакууме при температуре 200°C в течение 8-12 часов для удаления следов воды. Количество активного вещества на электродах размером 1×1 см² составляло 3-5 мг. Вспомогательный электрод и электрод сравнения готовили путем накатки тонких литиевых полос (литий марки ЛЭ-1) на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги.

Испытания электродов (регистрацию зарядно-разрядных кривых) проводили в герметичных тefлоновых ячейках плоскопараллельной конструкции, содержащих один рабочий электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения.

Все операции по сборке макетов элементов проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона Labconco Protector SA. Содержание паров воды и кислорода в атмосфере бокса не превышало 5 миллионных долей.

В качестве электролита использовали 1 М раствор LiClO₄ (Aldrich, battery grade) в смеси пропиленкарбоната (Aldrich, anhydrous) и 1,2-диметоксиэтана (Aldrich, anhydrous) (7 : 3 по объему). Содержание воды в этих электролитах, измеренное по Фишеру (684 KFCoulometer, Metrohm), не превышало 10 ppm. Все электроды разделялись сепараторами из пористого полипропилена марки ПОРП (НПО «Уфим», Москва).

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью электрохимического комплекса: потенциостата Solartron EI 1287 / анализатора частот Solartron 1255B (Solartron, Великобритания). Ячейки циклировали при температуре 25°C в интервале потенциалов от 2.0 до 4.0 В током 200 мкА, что соответствовало 25 мА/г (С/10).

2.5. Импеданс-спектроскопия

Годограф импеданса регистрировали после 10-го цикла гальваностатического циклирования в состоянии полного заряда (потенциал 4.0 В). Измерения проводили с помощью частотного анализатора FRA2 в системе Autolab PGSTAT 302 (Ecochemie) в потенциостатическом режиме (амплитуда напряжения 10 мВ) в диапазоне частот 10⁵-10⁻² Гц.

2.6. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП)

Концентрацию ионов лития определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной Ag плазмой на масс-спектрометре Perkin Elmer Elan DRC II. Проба образца массой 0.0025 г растворялась в подогретой соляной кислоте. Для построения градуировочного графика использовался мультиэлементный стандарт PerkinElmer #N9300233 (10 мг/л Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Na, Ag, Sr, Tl, V, U, Zn в 5% HNO₃).

3. Результаты и обсуждение

В результате протекания экзотермической реакции оляции / оксоляции между кристаллическим оксидом ванадия (V) и пероксидом водорода образовался гель V₂O₅·nH₂O [4].

Структура данного соединения (с точки зрения морфологии) представляет собой одномерные ламелярные образования, состоящие из тетрагональных пирамид VO_5 , имеющих общие ребра, с противоположным направлением вершин [4]. Данные ламели соединяются между собой вершинами пирамид, образуя при этом пространственную сетку. Следует отметить, что природа данного соединения до сих пор не выяснена. Отмечается лишь только то, что, несмотря на формальную запись состава данного соединения, в структуру геля входят катионы ванадия как со степенью окисления $5+$, так и $4+$. В некоторых работах [10] указывается, что наличие катионов V^{4+} не только допустимо, но и необходимо для успешного протекания реакции гелеобразования. Данный факт смешанного состава геля иногда отображается авторами в виде формулы $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$, что, во-первых, символизирует частичное восстановление катионов ванадия, а, во-вторых, наличие в структуре протонов, которые могут быть заменены другими катионами. Действительно, существуют работы [11], в которых не только на качественном уровне показан факт замещения протонов катионами различного радиуса и заряда, но и это замещение доказано количественно.

В данной работе была проведена реакция замещения протонов катионами лития. Об успешном протекании данного процесса можно было судить по резкому изменению окраски геля: темно-коричневый цвет (что характерно для V^{5+}) сменялся темно-зеленым (характерным для V^{4+}). Это означает, что стабилизация катионов лития в структуре геля связана с частичным восстановлением ванадия. При использовании насыщенного раствора LiOH в соотношении $\text{Li/V} \sim 1/1$, можно ожидать полного восстановления ванадия до степени окисления $4+$. Данный факт, действительно, имел место, как будет показано ниже.

В данной работе были проведены две серии синтезов образцов нановискеров (таблица 1). Один из продуктов (SPAS) является «чистыми» нановискерами, которые получены гидротермальным методом согласно описанной методике из «чистого» (нелитированного) геля $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Данный материал вызывает большой интерес как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной химии (в том числе в качестве использования в виде катодного материала литий-ионных батарей). Однако, для лучшей производительности электрода авторы [12] часто литируют активный материал, для того, чтобы структура изначально была «насыщена» катионами Li^+ . В связи с этим, в данной работе также был получен образец литированных нановискеров (SPL) из литированного геля $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

ТАБЛИЦА 1. Маркировки полученных образцов и их описание

Маркировка образца	Используемый прекурсор	Характеристика продукта
SPAS	$\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$	«Чистые» нановискеры
SPL	$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	Литированные нановискеры

На сегодняшний день точный механизм образования нановискеров пока не установлен, однако существенная статистика проведенных экспериментов и анализ микрофотографий РЭМ продуктов позволяет высказать предположение о том, что нановискеры образуются в результате расщепления пластинчатых (2D) образований геля / ксерогеля вдоль выбранного направления. В пользу данной гипотезы свидетельствует тот факт, что часто можно наблюдать «недорасщепленные» пластинки прекурсора, когда с одной стороны пластинки произошло практически полное расщепление на 1D волокна, а с другой наблюдается цельная часть исходной пластины (2D).

Согласно данным РЭМ (см. рис. 1), образованные продукты действительно имеют одномерную (1D) морфологию. При этом диаметры вискеров (в случае образца SPAS) составляют $\sim 10\text{--}50$ нм, в то время, как длина волокон может достигать порядка $\sim 50\text{--}100$ мкм

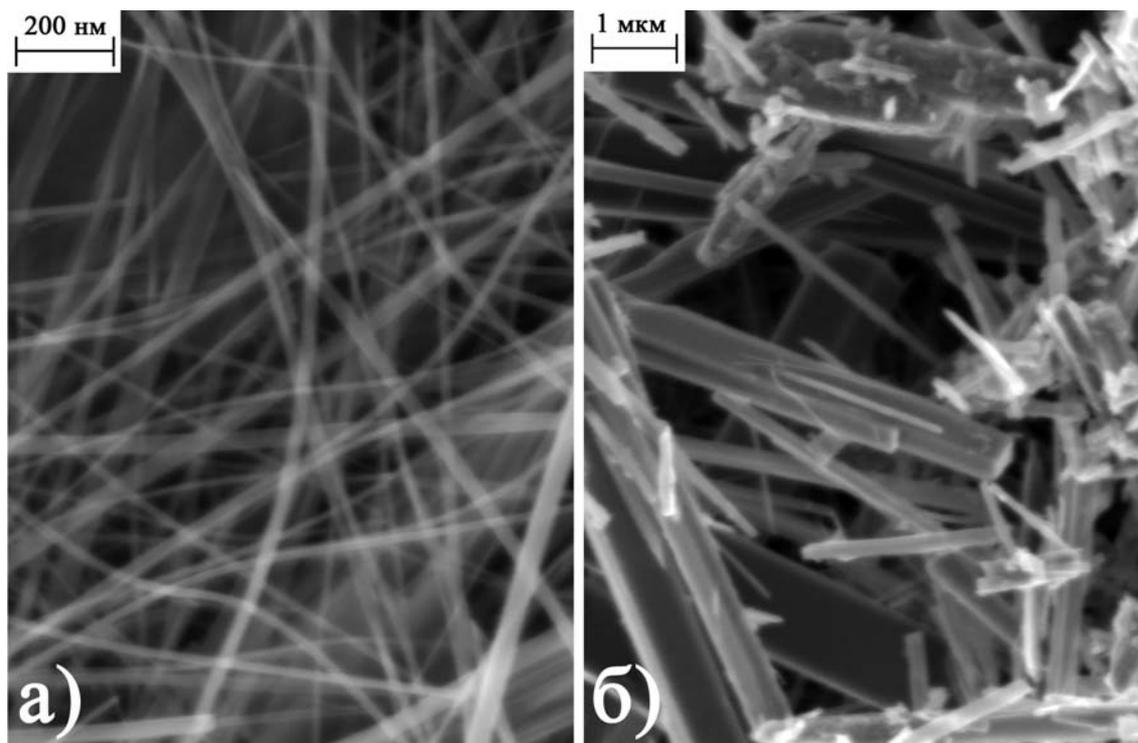


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ образцов SPAS (а) и SPL (б)

(это видно из микрофотографий с меньшим увеличением, которые не представлены в данной статье). Таким образом, аспект-фактор данного образца составляет ~ 2500 . Длина вискероов SPL много меньше ($\sim 1\text{--}20$ мкм), в то время как диаметр составляет $\sim 100\text{--}1000$ нм (аспект фактор равен ~ 20). Кроме того, на микрофотографиях образца SPL можно отметить наличие побочной фазы в виде частиц размера $\sim 200\text{--}400$ нм.

Данные РФА показывают, что полностью дифракционную картину образца SPAS можно описать несколькими фазами: $V_{10}O_{24}\cdot 12H_2O$, $V_2O_5\cdot 1.6H_2O$, $V_2O_5\cdot H_2O$ (рис. 2). Как видно из формул, все эти фазы соответствуют гидратам оксида ванадия с различным соотношением V^{5+}/V^{4+} . Поскольку на микрофотографиях РЭМ данного образца явного наличия побочных фаз не наблюдается, то можно сделать вывод о том, что фазовый состав полученных вискероов соответствует дефектной структуре гидрата оксида ванадия с различным количеством воды в межслоевых пространствах структуры. Т.е. вполне вероятна такая ситуация, когда еще на стадии прекурсора произошло неравномерное распределение катионов V^{4+} по структуре материала. После расщепления прекурсора на нановискероы образовались волокна с различным соотношением V^{5+}/V^{4+} . Кроме того, стоит отметить, что перечисленные фазы имеют много общих пиков (накладывающихся линий) (рис. 2), в связи с чем, факт соотношения пиков к той или иной фазе нельзя считать однозначным.

Интерпретация дифрактограммы образца SPL также не столь тривиальна (рис. 3). Большая часть пиков рентгенограммы может быть отнесена к тетрагональной и моноклинной фазам оксида ванадия (IV). Однако, исходя из химической предыстории образца, очевидно, что в структуре должны быть катионы Li^+ , т.е. можно предположить, что структура нановискероов должна быть представлена формулой Li_yVO_{2+y} . Количество катионов лития было определено методом МС-ИСП. Исходя из данных этого анализа, было рассчитано, что $y \approx 1.2$, т.е. состав литированной фазы нановискероов описывается формулой $Li_{1.2}VO_{3.2}$. Действительно, при анализе базы дифракционных данных было обнаружено,

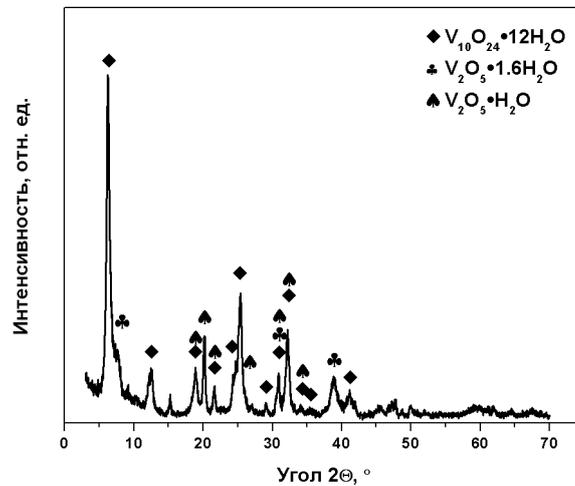
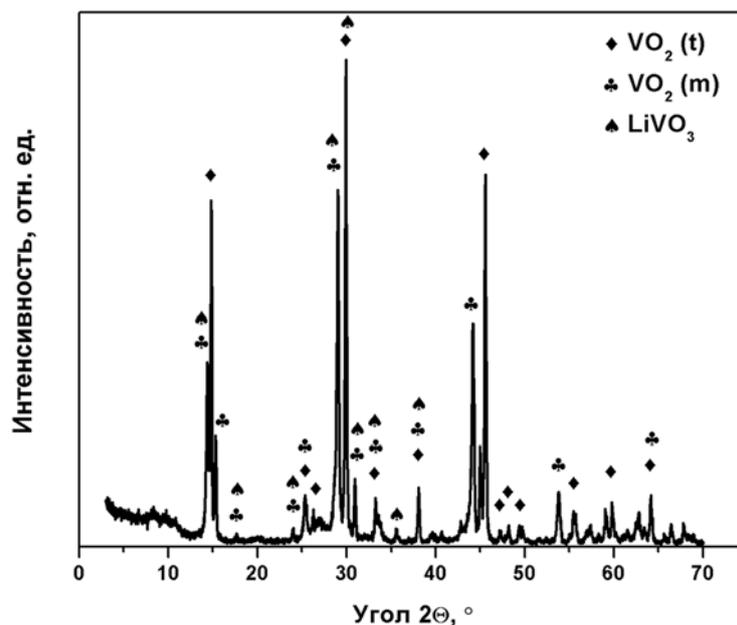


Рис. 2. Рентгенограмма образца SPAS

что некоторые наблюдающиеся на рентгенограмме образца SPL пики могут быть отнесены к фазе LiVO_3 , однако, стоит отметить, что данные линии полностью совпадают с пиками ранее обнаруженных фаз. Таким образом, можно заключить, что образец является смесью фаз VO_2 (тетрагональная), VO_2 (моноклинная) и LiVO_3 . Действительно, как было отмечено выше, на микрофотографиях данного образца наблюдается смесь фаз, однако достоверно сказать, какой фазе соответствуют нановискеры, а какой частицы, трудно, для этого нужны дополнительные исследования. Из полуколичественной оценки можно предположить, что нановискеры соответствуют оксиду ванадия (IV), а частицы — ванадату лития.

Рис. 3. Рентгенограмма образца SPL. VO_2 (t) соответствует тетрагональной фазе, VO_2 (m) – моноклинной

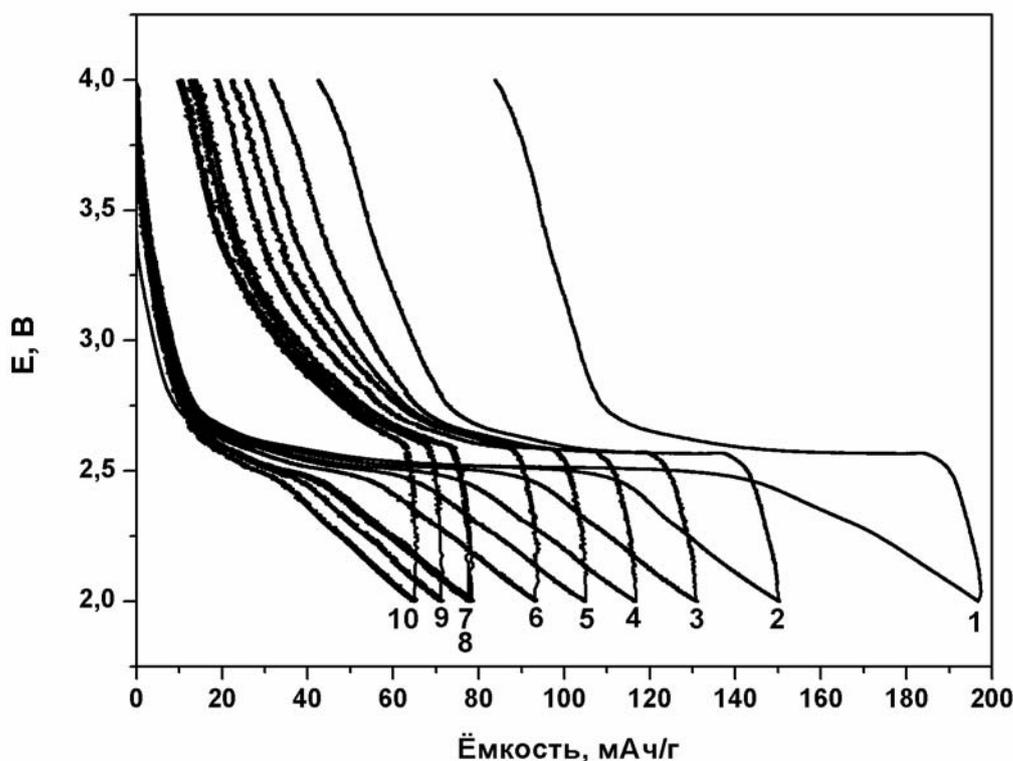


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые гальваностатического циклирования образца SPL (номера циклов указаны на рисунке)

В рамках настоящей работы были проведены испытания электрохимических свойств литированных нановискеров (SPL). Для этого выполняли гальваностатическое циклирование (рис. 4) в диапазоне потенциалов 2÷4 В (плотность тока составляла 25 мА/г). Из общего вида кривых можно заключить, что интеркаляция катионов лития происходит при потенциале ~ 2.5 В, в то время как деинтеркаляция — при потенциале ~ 2.6 В. Данные значения вполне характерны для материалов на основе оксидов ванадия. Кроме того, катодная и анодная части кривых содержат по одному плато, что говорит об одной кристаллографической позиции в структуре материала, которая участвует в процессе интеркаляции / деинтеркаляции катионов лития.

Из данных гальваностатического циклирования была построена зависимость разрядной емкости от номера цикла (рис. 5). На первом цикле емкость материала достигает значения ~ 200 мАч/г (плотность энергии ~ 73 Вт·ч/кг), однако при последующих циклах наблюдается экспоненциальное снижение значений вплоть до ~ 70 мАч/г на 10-м цикле (плотность энергии ~ 26 Вт·ч/кг). Такое снижение, во-первых, может быть объяснено частичной деградацией структуры материала. Во-вторых, возможно, на падение емкости повлияла деградация тестируемого электрода и несовершенство методики формования.

По всей видимости, первый фактор является более существенным. В этой связи можно в качестве примера привести вискеры состава $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$ [6-9], исследованные нами ранее. В структуре данного материала присутствуют катионы большого радиуса (Ba^{2+} , $r = 1.34 \text{ \AA}$), которые стабилизируют каркас кристаллической структуры в процессе электрохимической реакции интеркаляции / деинтеркаляции лития, и не допускают больших

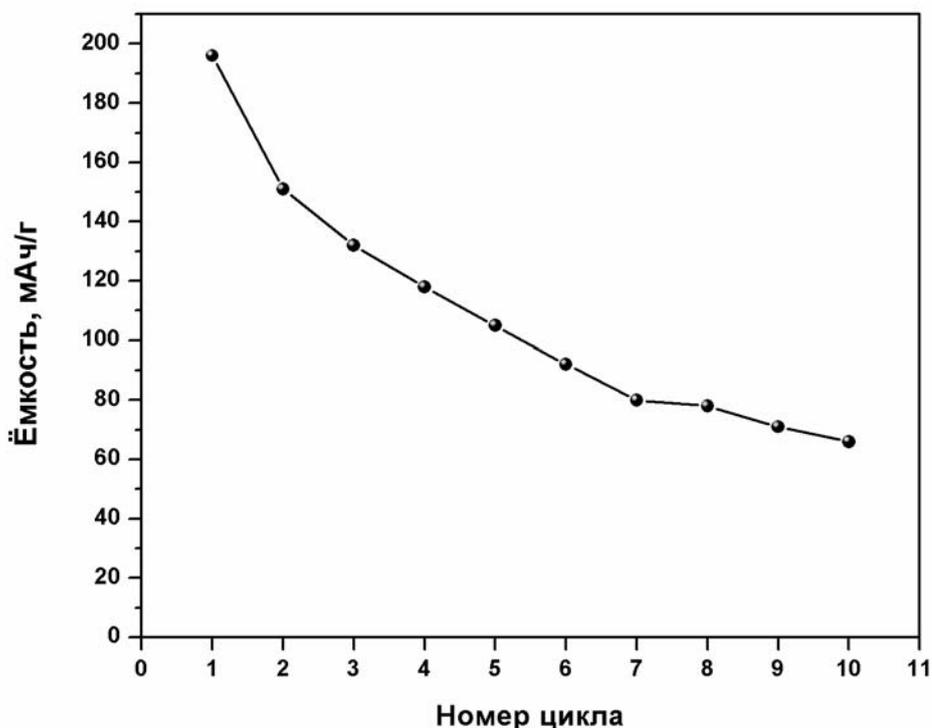


Рис. 5. Зависимость разрядной емкости образца SPL от номера цикла

деформаций, что выражается в стабильности величины разрядной емкости (~ 145 мАч/г) на протяжении большого количества циклов (со 2 по 20 циклы) [8].

Для установления значения коэффициента диффузии лития в активном материале, после проведенного гальваностатического циклирования (после 10 цикла, $E = 4$ В) был снят годограф импеданса (рис. 6). Уточнение (табл. 2) проводилось согласно модели, отвечающей эквивалентной электрической схеме (ЭЭС), представленной на рисунке (рис. 6, вставка). Для уточнения спектра в диапазоне больших частот (10^5 Гц) использовался резистор ($R_{пр}$), соответствующий сопротивлению проводников прибора и ячейки. На средних и больших частотах (10^5 - 10^1 Гц), параллельно с резистором (R), был применен элемент постоянной фазы (constant phase element, CPE). Данная мера была обусловлена тем фактом, что уточняемый участок спектра представлял собой «просаженную» полуокружность, т.е. полуокружность, воображаемый центр которой лежит ниже оси абсцисс. Элемент постоянной фазы является теоретическим элементом ЭЭС, и имеет импеданс, выраженный формулой:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T \cdot (i \cdot \omega)^p}. \quad (1)$$

При различных значениях степени p данный элемент соответствует различным реальным элементам ЭЭС. В нашем случае (таблица 2), степень элемента CPE составила ~ 0.66 , что соответствовало суперпозиции элемента Варбурга и конденсатора. По всей видимости, с физической точки зрения, это означает, что в определенном слое активного материала,

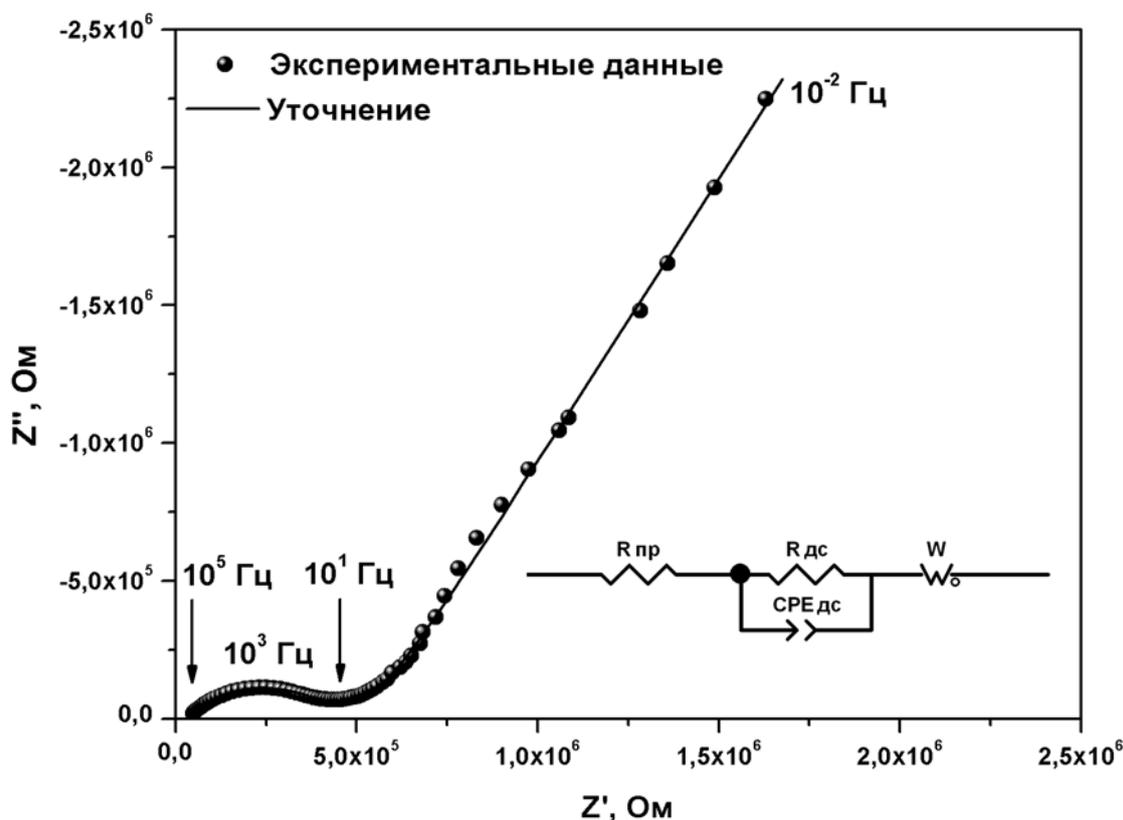


Рис. 6. Годограф импеданса образца SPL, снятый после электрохимических испытаний. Эквивалентная электрическая схема представлена на вставке

расположенном вблизи токосъемника (сетки из нержавеющей стали), осуществляется накопление как электрического, так и ионного заряда. Этот факт согласуется с теоретическими представлениями о процессах, происходящих в электрохимической ячейке.

В диапазоне средних–низких частот (10^1 - 10^{-2} Гц) спектра наблюдается линейный участок, который уточняется при помощи элемента Варбурга, выраженного формулой:

$$Z_w = R \cdot \frac{cth(i \cdot T \cdot \omega)^p}{(i \cdot T \cdot \omega)^p} \quad (2)$$

При этом коэффициент T представляет собой частное от деления квадрата длины диффузии катионов лития (L) на коэффициент диффузии (D):

$$T = \frac{L^2}{D} \quad (3)$$

Из уточнения годографа импеданса, с использованием перечисленных формул, можно рассчитать коэффициент диффузии катионов лития в исследуемом материале. Предполагая, что длина диффузии составляет ~ 500 нм (берем средний диаметр вискерсов) и используя полученное из уточнения значение параметра T получаем, что порядок коэффициента диффузии можно оценить как $\sim 10^{-13}$ м²/сек. Это значение вполне согласуется с литературными данными [13] и характерно для материалов на основе оксида ванадия. Однако следует заметить, что данное значение отнюдь не является максимально возможным, по-видимому, в том числе и поэтому наблюдается снижение величины разрядной емкости материала в процессе гальваностатического циклирования (при заданной плотности тока не все катионы лития успевают интеркалироваться и деинтеркалироваться).

ТАБЛИЦА 2. Результаты уточнения годографа импеданса

Элемент	Физический смысл элемента	Коэффициенты	Единицы измерения	Значение (\pm ошибка)
$R_{пр}$	Сопротивление проводников прибора и ячейки		Ом	3.37 (± 0.04)
R	Электрическое сопротивление активного материала вблизи коллектора тока		Ом	35.5 (± 0.2)
CPE	Накопление электрического и ионного заряда вблизи коллектора тока	T_{CPE}	s^{-1}	$8.0 \cdot 10^{-5}$ ($\pm 3 \cdot 10^{-6}$)
		p_{CPE}	—	0.656 (± 0.004)
W	Диффузия катионов Li^+ сквозь активный материал	R_W	Ом	48 (± 2)
		T_W	сек	0.93 (± 0.05)
		p_W	—	0.356 (± 0.002)

¹В данной работе, во избежание недоразумений, размерность коэффициента T_{CPE} не приводится намеренно по той причине, что он будет зависеть от степени p_{CPE} и иметь слишком громоздкий и непредставительный вид. Обычно авторами на этом внимание не заостряется.

4. Выводы

Показана возможность получения «чистых» ($H_xV_2O_5$) и литированных ($Li_xV_2O_5$) нановискеров на основе оксидов ванадия. Проведенные испытания электрохимических свойств литированных нановискеров показали достаточно высокую разрядную емкость на первых циклах (до 200 мАч/г), которая, однако, экспоненциально снижалась на последующих циклах.

По-видимому, отсутствие катионов большого радиуса в кристаллической структуре материала, стабилизирующих каркас от больших деформаций в процессе интеркаляции / деинтеркаляции лития, приводит к деградации активного материала и, как следствие, к падению разрядной емкости. Из данных импеданс-спектроскопии была оценена величина коэффициента диффузии лития в литированных нановискерах ($\sim 10^{-13}$ м²/сек), что характерно для материалов на основе оксидов ванадия.

5. Благодарности

Авторы работы выражают благодарность А.И. Гаврилову за проведение РЭМ, Д.И. Петухову за проведение МС-ИСП и Т.Л. Куловой за конструктивное обсуждение результатов исследования электрохимических свойств. Данная работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 10-03-00463) и Программой Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ-6143.2010.3).

Литература

- [1] Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries // *Nature*. — 2008. — V. 451, т 7. — P. 652–657.
- [2] Rolison D.R., Dunn B. Electrically conductive oxide aerogels: new materials in electrochemistry // *J. Mater. Chem.* — 2001. — V. 11. — P. 963–980.
- [3] Guiton B.S., Gu Q., Prieto A.L., Gudiksen M.S., Park H. Single-Crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — V. 127. — P. 498–499.
- [4] Giorgetti M., Passerini S., Smyrl W.H. Evidence of bilayer structure in V_2O_5 xerogel // *Inorg. Chem.* — 2000. — V. 39. — P. 1514–1517.
- [5] Lytle J.C., Wallace J.M., Sassin M.S., Barrow A.J., Long J.W., Dysart J.L., Renninger Ch.H., Saunders M.P., Brandell N.L., Rolison D.R. The right kind of interior for multifunctional electrode architectures: carbon nanofoam papers with aperiodic submicrometre pore networks interconnected in 3D // *Energy Environ. Sci.* — 2011. — V. 4. — P. 1913–1925.
- [6] Balakhonov S.V., Tsybarenko D.M., Meskin P.E., Churagulov B.R., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. Hydrothermal synthesis of a novel phase of vanadia-based nanowhiskers // *Mendeleev Commun.* — 2010. — V. 20. — P. 153–155.
- [7] Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO_2 со структурой тодорокита и вискероов на основе V_2O_5 // *Альтернативная энергетика и экология*. — 2008. — Т. 1, № 57. — С. 65–71.
- [8] Кулова Т.Л., Скундин А.М., Балахонов С.В., Семененко Д.А., Померанцева Е.А., Вересов А.Г., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Исследования электрохимического внедрения лития в структуру вискероов на основе барий-ванадиевой бронзы $BaV_8O_{21-\delta}$ // *Защита металлов*. — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 45–48.
- [9] Гудилин Е.А., Померанцева Е.А., Семененко Д.А., Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Физико-химические и функциональные особенности металлооксидных нитевидных кристаллов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2008. — Т. 5. — С. 1023–1034.
- [10] Lemerle J., Nejem L., Lefebvre J. Condensation process in polyvanadic acid solutions // *J. Inorgan. Nuclear Chem.* — 1980. — V. 42, No. 1. — P. 17–20.
- [11] Marco Giorgetti M., Berrettoni M., Smyrl W.H. Doped V_2O_5 -based cathode materials: where does the doping metal go? An X-ray absorption spectroscopy study // *Chem. Mater.* — 2007. — V. 19. — P. 5991–6000.
- [12] Dubarry M., Gaubicher J., Guyomard D., Dupré N., Grey C. Ultrafast synthesis of $Li_{1+\alpha}V_3O_8$ gel precursors for lithium battery applications // *Solid State Ionics*. — 2009. — V. 180. — P. 1511–1516.
- [13] Cui Ch.-J., Wu G.-M., Yang H.-Yu, She Sh.-F., Shen J., Zhou B., Zhang Zh.-H. A new high-performance cathode material for rechargeable lithium-ion batteries: Polypyrrole/vanadium oxide nanotubes // *Electrochim. Acta*. — 2010. — V. 55. — P. 8870–8875.