

На правах рукописи



ИТКИС ДАНИИЛ МИХАЙЛОВИЧ

**ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ И МАРГАНЦА
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ И ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела
Специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, а также в Лаборатории процессов в химических источниках тока Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина

Научные руководители: доктор химических наук, член-корр. РАН,
Гудилин Евгений Алексеевич

доктор химических наук, профессор
Скундин Александр Мордухаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корр. РАН
Гусаров Виктор Владимирович
(Санкт-Петербургский государственный
технологический институт)

доктор химических наук, профессор
Чуриков Алексей Владимирович
(Саратовский государственный университет)

Ведущая организация: **Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова РАН**

Защита состоится «16» апреля 2010 года в 17 часов 15 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах, Лабораторный корпус Б, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

Автореферат разослан «16» марта 2010 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук

Е.А.Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее время высокодисперсные оксидные материалы находят все больше новых практических применений, в том числе в качестве перспективных катодных материалов в химических источниках тока (ХИТ).

Основные характеристики литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов, в первую очередь удельная энергия, существенно выше, чем у других видов вторичных ХИТ, однако бурное развитие рынка портативной электроники требует дальнейшего улучшения их свойств. И если в области анодных материалов уже наметился определенный прорыв, связанный с применением наноструктурированного кремния и сложных оксидов олова-титана, то в области катодных материалов ключевой остается проблема создания новых составов и композитов. Перспективными катодными материалами являются различные морфологические производные оксида ванадия (V), поскольку литий-ванадиевые бронзы, ксерогели и аэрогели оксида ванадия, а также нанотубулены и гибридные органо-неорганические материалы на его основе способны работать в широком диапазоне потенциалов от 4,0 до 1,5 В. В их структуру можно внедрить более трех молей лития на моль оксида, что соответствует удельной энергии более 1 кВт ч / кг и превышает аналогичные показатели для коммерческих материалов (150 – 200 Вт ч / кг). Впервые исследованные еще в 1972 г., материалы на основе V_2O_5 , тем не менее, не достигли стадии промышленного производства, что связано преимущественно с сильной деградацией функциональных характеристик в процессе многократной перезарядки. Создание новых анизотропных нанокристаллических и наноструктурированных материалов, которые обладают редким сочетанием высокой интеркаляционной емкости, развитой поверхности и стабильности при изменении объема кристаллической ячейки при циклировании из-за уникальных механических свойств, в подавляющем большинстве случаев приводит к заметному улучшению электрохимических характеристик и резкому повышению ресурса катодов на основе этих систем.

Развитие экологически чистого транспорта требует достижения еще более высоких величин удельной энергии и мощности. В связи с этим существенно возрос интерес к новому поколению литиевых химических источников тока – литий-воздушным аккумуляторам, использующим потенциалобразующую реакцию окисления лития кислородом воздуха. Данный процесс реализуется путем ионного обмена через слой неводного электролита и реакции восстановления кислорода на внешней пористой мембране, содержащей компонент, катализирующий этот процесс. Основным преимуществом литий-воздушных элементов питания (ЛВЭП) является неограниченный запас окислителя во внешней среде и чрезвычайно высокие удельные емкости и энергии, на порядок превышающие таковые для коммерческих литий-ионных аккумуляторов при сохраняющихся высоких мощностях разряда и других эксплуатационных характеристиках. Анизотропные нанокристаллические материалы на основе диоксида марганца – дешевого и малотоксичного оксида, формирующего уникальные морфологические производные, активные в процессах электрокатализа и электрохимической интеркаляции, существенным

образом повышают эффективность работы литий-воздушных аккумуляторов, делая потенциалообразующую реакцию обратимой [1].

Наноматериалы на основе оксида ванадия (V) и диоксида марганца, перспективные для применения в качестве катодных материалов литий-ионных и литий-воздушных аккумуляторов, являлись **объектами исследования** в настоящей работе.

Таким образом, как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения развитие новой области знаний о поведении наноразмерных систем с ионной и смешанной проводимостью относится к ключевым направлениям современных исследований, что обуславливает высокую **актуальность**, фундаментальную и практическую значимость тематики проводимых работ.

Целью работы является разработка оксидных наноструктурированных и композитных катодных материалов, перспективных для применения в литий-ионных и литий-воздушных химических источниках тока.

Для достижения указанной цели в работе с использованием комплекса современных методов синтеза и анализа (рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), гальваностатическое циклирование, растровая и просвечивающая электронная микроскопия (РЭМ, ПЭМ), электронная дифракция, термический анализ (ТА)) решались следующие **задачи**:

- разработка и оптимизация методик синтеза анизотропных наноструктурированных материалов в системах на основе ванадия (V) и оксида марганца (IV),
- исследование структурных, физико-химических и морфологических особенностей полученных анизотропных наноструктурированных материалов,
- определение общих закономерностей и сопоставительный анализ особенностей поведения одномерных структур на основе оксидов ванадия (V) и марганца (IV) в электрохимических процессах, выявление корреляций «состав – структура – микроструктура – свойства» для повышения функциональной эффективности новых типов электродных материалов и предотвращения деградации функциональных характеристик изучаемых катодных материалов,
- создание композитных воздушных катодов на основе анизотропных наноструктурированных материалов и прототипов литий-воздушных аккумуляторов,
- оптимизация состава и методов получения литий-проводящих гелеполимерных электролитов, содержащих ионные жидкости (ИЖ), для защиты металлического литиевого анода литий-воздушных аккумуляторов с катодом из синтезированных наноматериалов.

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. разработаны методы синтеза новых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов – наностержней, нанолент и наноструктур сложной морфологии на основе ванадиевых бронз;
2. определены основные структурные, морфологические и электрохимические характеристики полученных материалов и предложены модели процессов, протекающих при функционировании химических источников тока, использующих разработанные материалы, а также модели деградации их функциональных свойств;
3. предложены способы увеличения стабильности разработанных материалов при циклировании, в том числе, за счет подавления деградации катодных материалов на основе нанолент и наностержней ванадиевых бронз при формировании композита активного материала с окисленным графитом;
4. разработан новый метод получения перспективного электрокатализатора для литий-воздушных аккумуляторов – наностержней $\alpha\text{-MnO}_2$, а также способ приготовления воздушных катодов на основе анизотропных нанокристаллических $\alpha\text{-MnO}_2$ и $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$;
5. предложены способы получения гель-полимерных электролитов, содержащих ионные жидкости, с высокими удельными проводимостями по литию для создания «защищенных анодов» литий-воздушных химических источников тока.

Практическая значимость работы определяется тем, что в результате исследований:

1. разработаны эффективные методики получения новых катодных материалов для литий-ионных и литий-воздушных источников тока с удельной энергией более 1 кВт ч / кг в системах на основе оксидов ванадия (V) и марганца (IV);
2. разработаны методики и оптимизированы составы литий-проводящих электролитов с заданным комплексом физико-химических и электрохимических характеристик для литий-воздушных источников тока;
3. созданы лабораторные прототипы литий-ионных и литий-воздушных вторичных химических источников тока с улучшенными эксплуатационными характеристиками;
4. установлены основные физико-химические, структурные и микроструктурные критерии, позволяющие повысить эффективность практического использования разработанных материалов в современных химических источниках тока.

Работа выполнялась при поддержке проектов РФФИ №04-03-32827-а, 06-03-08138-офи, 07-03-00749-а, а также в рамках Федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» и «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» в рамках государственных

контрактов 02.434.11.2007, 02.442.11.7445, 02.513.11.3205, 02.513.11.3146, 02.513.12.3018, 02.516.11.6200, П649.

Личный вклад автора. В основу диссертации легли исследования, проведенные непосредственно автором в период 2006 – 2010 гг. Автором были разработаны методики получения материалов, созданы прототипы химических источников тока и испытаны их характеристики. Экспериментальная реализация большого числа аналитических методик (электрохимические методы, РЭМ, спектроскопия КР), использованных в работе, была предпринята автором самостоятельно. Ряд инструментальных исследований проведен при участии А.В.Гаршева, С.С.Абрамчука, Т.Б.Шаталовой, И.В.Колесник, Т.Л.Куловой, при этом автор принимал участие в подготовке образцов к измерениям и самостоятельно обрабатывал результаты. Ряд синтетических и электрохимических экспериментов был выполнен студентами ФНМ и химического факультета МГУ Д.А.Семененко, А.Я.Козьменковой, А.В.Романовой в рамках выполнения дипломных и курсовых работ под руководством соискателя.

Публикации и апробация работы. По теме работы имеется 11 публикаций, включая 1 обзор, 3 статьи в российских и международных журналах. Отдельные части работы представлены на 7 российских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе на 60-ой ежегодной встрече Международного химического общества (The 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2009), Международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH 2008, 2009, Съезде Европейского материаловедческого сообщества (EMRS Fall Meeting 2008), II Всероссийской конференции по нанотехнологиям, конференции общества SAMPE Europe 2009 и 2010. Обсуждение результатов работы проводилось с академиком Ю.Д.Третьяковым, в рамках семинаров лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, в Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина. Материалы работы использованы при чтении курсов лекций «Нанохимия», «Перспективные неорганические материалы» для 5 курса химического факультета и 1 курса магистратуры факультета наук о материалах МГУ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, иллюстрирована 82 рисунками и 7 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 140 ссылок. Работа состоит из введения, 3 глав, включая литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, а также выводов и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

2. Литературный обзор

В литературном обзоре дан критический анализ современного состояния в области исследования химических источников тока, рассмотрены

кристаллохимические особенности, электрохимические характеристики и перспективные направления развития материаловедения электродных материалов, в заключении к обзору сформулированы актуальные вопросы дальнейшего совершенствования современных химических источников тока.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны характеристики использованных в работе материалов, основное синтетическое и аналитическое оборудование, а также методы синтеза и характеристики исследованных систем.

Материалы на основе оксида ванадия синтезировали из коллоидных растворов поливанадатов, полученных путем взаимодействием кристаллического V_2O_5 с водным раствором H_2O_2 или поликонденсацией VO_3^- в водном растворе метаванадата натрия при пропускании через ионообменную колонку с катионитом Amberlite IR112.

Гели, полученные по первому методу, использовали для дальнейшей гидротермальной обработки и получения свиткоподобных наноструктур $PANI@V_2O_5$ (полианилин в межслоевом пространстве оксида ванадия). Из гелей, синтезированных вторым методом, готовили ксеро- и криогели, а также интеркаляционные соединения с органическими компонентами в межслоевом пространстве.

Гибридные материалы на основе гелей пентаоксида ванадия. Синтез гибридных материалов $PANI@V_2O_5$ проводили по оригинальной методике. Необходимое количество сульфата анилина смешивали с кристаллическим V_2O_5 , после чего порошок медленно всыпали в раствор H_2O_2 . Раствор выдерживали при температуре $40^\circ C$ в течение 1 ч., выпавшие в осадок темно-зеленые хлопья промывали деионизованной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре $70^\circ C$.

Наностержни и наноленты ванадиевых бронз. Нитевидные кристаллы $H_xV_2O_5$ получали посредством гидротермальной обработки гелей V_2O_5 . Гели $V_2O_5 \cdot nH_2O$ помещали в герметизирующуюся тефлоновую пробирку, заключенную в стальной автоклав, и подвергали гидротермальной обработке при температуре $170^\circ C$ в течение 24 ч. В результате синтеза получали коричнево-желтые осадки, которые промывали и высушивали. Синтез образцов нанолент проводили по аналогичной методике с добавлением избытка $LiCl$ и этилового спирта, выступавшего в роли восстановителя.

Наностержни диоксида марганца. Нитевидные нанокристаллы $\alpha-MnO_2$ получали, выдерживая раствор $KMnO_4$ и $K_2S_2O_8$ при температуре $90^\circ C$ в течение суток при постоянном перемешивании. Образовавшийся темный осадок отфильтровывали, промывали и высушивали в сушильном шкафу при $70^\circ C$ в течение суток.

Подготовка электродов и ячеек для электрохимических измерений. Для электрохимических исследований катодную массу готовили смешением 75% активного материала, 20% электропроводящей добавки (ацетиленовой сажи, окисленного графита, углеродных нанотрубок) и 5% поливинилидендифторида, растворенного в N-метилпирролидоне.

Электродную массу гомогенизировали ультразвуковой обработкой или помолом в лабораторной планетарной мельнице. Готовую массу при помощи скальпеля наносили равномерным слоем на одну сторону токоподвода из нержавеющей стали. Электроды выдерживали в сушильном шкафу при 70°C, затем прессовали и сушили в вакууме при температуре 120 – 240°C в течение 8 – 12 ч.

Противоэлектрод и электрод сравнения готовили путем накатки тонких литиевых полос на никелевую сетку. Регистрацию зарядно-разрядных кривых и циклических вольтамперограмм проводили в герметичных тефлоновых ячейках плоскопараллельной конструкции. Все операции по сборке макетов элементов проводили в перчаточном боксе Labconco Protector SA с содержанием паров воды и кислорода не более 5 миллионных долей. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана (7:3 по объему) с влажностью не более 10 миллионных долей. Все электроды разделялись сепараторами из пористого полипропилена.

Синтез ионной жидкости и подготовка электролитов на ее основе. Для сборки литий-воздушных аккумуляторов применяли специальный электролит на основе ионной жидкости бис-(трифторметилсульфонил)имида N-метил-N-пропилпиперидиния (PP13 TFSI). Синтез ионной жидкости проводили в две стадии, используя N-метилпиперидин, 1-бромпропан и бис-(трифторметилсульфонил)имид лития (LiTFSI) в качестве исходных реагентов. Полученную PP13 TFSI экстрагировали дихлорметаном и очищали. Для приготовления электролита на основе полученной ионной жидкости, в ней растворяли LiTFSI (12 мол. %) и сушили в динамическом вакууме в течение суток. Содержание влаги, измеренное методом Фишера, после этого составило 20 миллионных долей. Полимерный электролит готовили путем растворения порошка сополимера Ф42 в 1,2-диметоксиэтаноле, к которому приливали электролит на основе ионной жидкости. Массовое соотношение Ф42 к электролиту было равным 6:4. Раствор разливали по чашкам Петри и давали высохнуть на воздухе. Получающиеся пленки выдерживали в вакууме при легком нагревании (50 - 70°C) для удаления влаги.

Подготовка электродов и ячеек литий-воздушных аккумуляторов. Анализ эффективности материалов в качестве катализаторов для литий-воздушных аккумуляторов проводили в электрохимических открытых трехэлектродных ячейках оригинальной конструкции. Ячейки состояли из литиевых вспомогательного электрода и электрода сравнения, а также рабочего электрода. Отрицательный электрод представлял собой свежераскатанную литиевую фольгу, которую максимально плотно оборачивали пленкой твердополимерного электролита в перчаточном боксе. Защищенный таким же образом электрод сравнения и рабочий электрод разделяли сепаратором из пористого полипропилена марки ПОРП (НПО «Уфим», Москва), который пропитывали электролитом на основе ионной жидкости. Положительный электрод состоял из 90 масс. % активированного угля, 5 масс. % гидрофобной связки (сополимер Ф42) и 5 масс. % исследуемого катализатора. Электродную массу наносили на углеродную бумагу.

Методы анализа

Исследование микроморфологии образцов проводили при помощи растровой (LEO SUPRA 50VP) и просвечивающей (LEO 912 AB Omega и JEOL JEM-2000FXII) электронной микроскопии.

Фазовый состав, параметры решетки и межслоевые расстояния определяли по данным рентгеновской дифракции. Рентгенограммы получали на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 с вращающимся анодом (излучение $\text{CuK}\alpha$). Для рентгенографических исследований электродов после поляризации их тщательно отмывали от остатков электролита 1,2-диметоксиэтаном и сушили над P_2O_5 . Демонтаж ячеек проводили в сухом аргоновом боксе.

Анализ структурных особенностей материалов проводили, опираясь на данные электронной дифракции (микроскопы LEO 912 AB Omega и JEOL JEM-2000FXII) и результаты полнопрофильного анализа порошковой рентгеновской дифракции по методу Ритвельда (программный комплекс GSAS). Уточнение проводили в диапазоне углов $10 - 60^\circ$, используя полиномы Чебышева для описания фона и функцию псевдо-Войт с учетом асимметрии для моделирования профилей линий. В качестве исходной была использована модель ромбического V_2O_5 (пространственная группа Pmmn).

Количественный состав поверхности ряда образцов был проанализирован с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе LAS – 3000 (Riber), оснащенный полусферическим анализатором OPX-150 с задерживающим потенциалом. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($\text{AlK}\alpha$ 1486,6 эВ). Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s. Обработку аналитических спектров осуществляли с использованием пакета программ Unifit 2003. Для анализа степеней окисления элементов использовали базу данных NIST.

Режим сушки электродов выбирали, опираясь на данные термического анализа (анализатор Pyris Diamond TG-DTA) при скоростях нагрева $3 - 5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Анализ особенностей колебательных спектров образцов был проведен с использованием данных ИК-спектроскопии (Фурье-спектрометр Perkin-Elmer Spectrum One) и спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры КР регистрировали при помощи рамановского микроскопа Renishaw inVia при возбуждении гелий-неоновым лазером, работающем на длине волны 633 нм. Лазерный пучок фокусировали на образце объективами 20x и 50x в пятна диаметром $\sim 5 - 10$ мкм. Ограничение мощности лазерного излучения осуществляли, добиваясь отсутствия изменения спектров во времени.

Для ряда образцов проводили измерения удельной площади поверхности методом капиллярной адсорбции азота при 77К на приборе Nova 4200e (Quantachrome Instruments). Полученные изотермы адсорбции – десорбции использовали для оценки величины удельной поверхности образцов по методу БЭТ (Brunauer–Emmett–Teller).

Электрохимические характеристики определяли различными методами. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью специального компьютеризированного многоканального гальваностата,

разработанного и изготовленного в Институте проблем химической физики РАН в г. Черноголовке. Макеты циклировали в заданных интервалах потенциалов рабочих (положительных) электродов при температуре 25°C.

Циклические вольтамперограммы и импеданс-спектры регистрировали на потенциостатах Ecochemie Autolab PGSTAT 302 и Solartron Analytical 1287A/1255B, оснащенных частотными анализаторами. Обработку годографов импеданса проводили с помощью программы «ZView-ImpedanceSoftware» (Scribner Associates)

4. Результаты и их обсуждение

Материалы для положительных электродов литий-ионных аккумуляторов

Предшественником для получения материалов на основе оксида ванадия являлись коллоидные растворы поливанадатов, полученных взаимодействием кристаллического оксида ванадия с пероксидом водорода и разложением образовавшихся пероксосоединений. Добавление солей анилина приводило к образованию наноструктурированных материалов.

Расстояние между ванадий-кислородными слоями по данным РФА соответствует 13,2Å. Это расстояние заметно больше, чем в кристаллическом оксиде ванадия (V) (около 9 Å, [2]). Данное значение свидетельствует о внедрении полианилиновых фрагментов между ванадий-кислородными слоями структуры с образованием гибридного органо-неорганического материала, что дополнительно подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Циклические вольтамперограммы данного образца приведены на Рис. 1. На катодной части отчетливо видны два максимума, соответствующие внедрению лития в две различные позиции в межслоевом пространстве. В анодной области регистрируется только один широкий пик, соответствующий наложению двух максимумов. Разрядная емкость, рассчитанная из циклических вольтамперограмм составляет более 220 мА ч/г и слабо изменяется на протяжении нескольких циклов внедрения/экстракции лития. Полученные в гальваностатическом режиме данные находятся в хорошем согласии с результатами ЦВА. Начальная разрядная емкость материала составила 240 мА ч/г, а среднее снижение данной величины на протяжении первых 20 циклов заряда/разряда составило 1,3 мА ч/г за цикл (Рис. 2).

Начальная разрядная емкость и стабильность при циклировании сопоставимы с лучшими результатами других авторов для гибридных материалов на основе оксида ванадия [2-4]. Потеря разрядной емкости при циклировании объясняется паразитной реакцией при катодной поляризации.

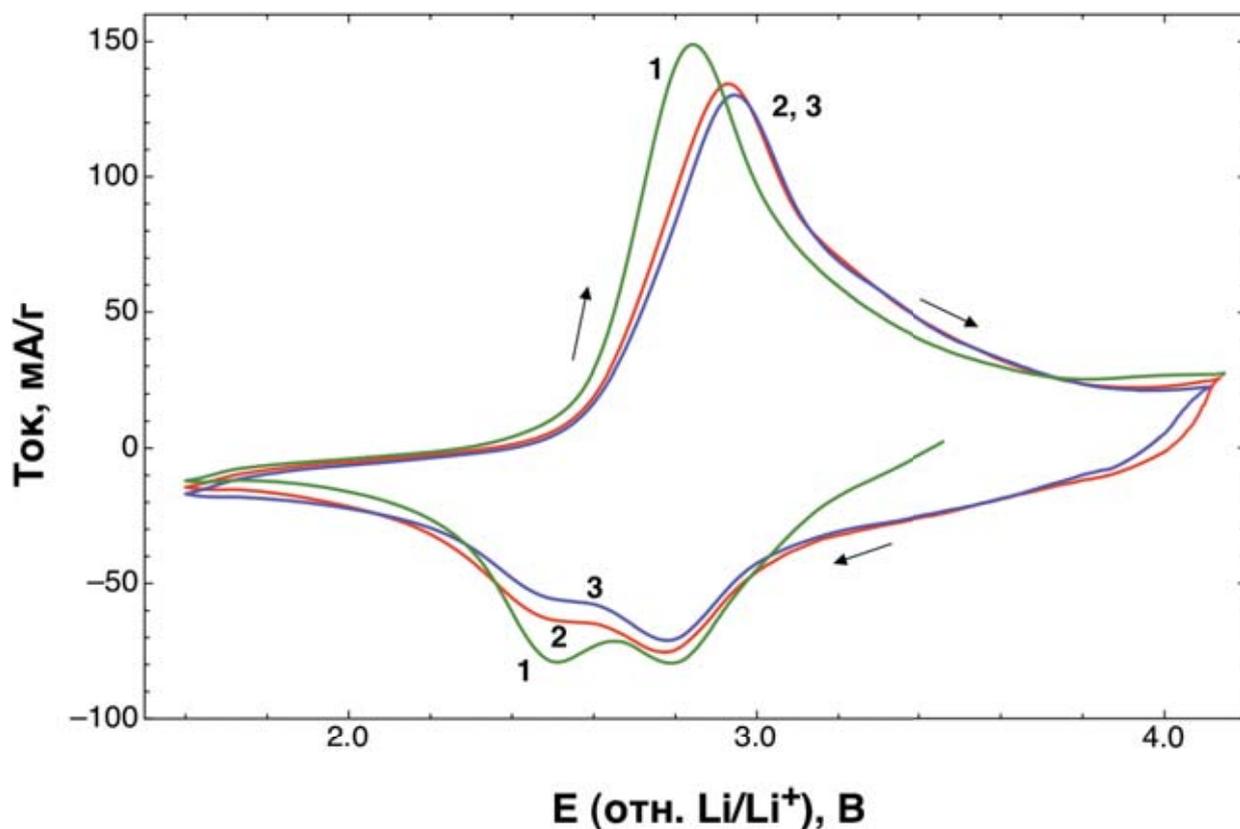


Рис. 1 Циклические вольтамперограммы образца PANI@V₂O₅ для трех первых циклов внедрения/экстракции лития. Цифры на графике обозначают номер соответствующего цикла. Скорость развертки потенциала 130 мкВ/с

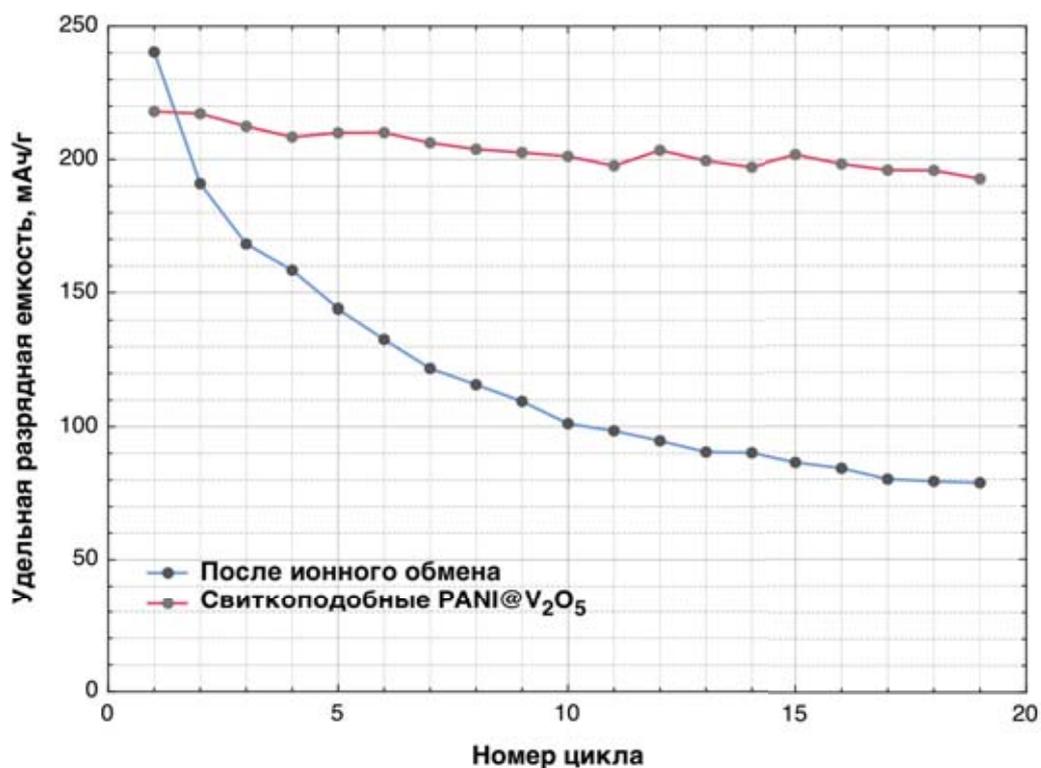


Рис. 2 Разрядная емкость образцов PANI@V₂O₅, полученных различными способами, при циклировании в интервале 4,0 – 1,5 В относительно Li/Li⁺ в зависимости от номера цикла. Ток соответствовал 20 мА на 1 г PANI@V₂O₅

Существенное улучшение функциональных характеристик полученного материала по сравнению с образцами поликристаллического V_2O_5 может быть связано с физико-химическими и микроструктурными особенностями образцов $PANI@V_2O_5$. Крайне важным фактором, безусловно, является содержание воды в структуре материала. Термический анализ полученных материалов выявил несколько стадий потери массы. Первый этап протекает в температурном интервале между 55 и 120°C. Наиболее вероятно, данные потери массы (9 – 12 масс. %) напрямую связаны с дегидратацией образцов. Вторая резкая потеря массы происходит при 360°C и связана с выделением углекислого газа при окислении органической компоненты с последующей кристаллизацией оксида ванадия.

Рассчитанная по данным РФЭС степень окисления ванадия в образцах составила приблизительно +4,8. Спектр РФЭС для O 1s описывается функциями Гаусса с максимумами при 533,9(1) эВ, 531,6(5) эВ и 530,2(3) эВ. Данные максимумы можно приписать кислороду в следах химически связанной воды в образце, в гидроксильных группах и кислороду в структуре оксида ванадия (V), соответственно.

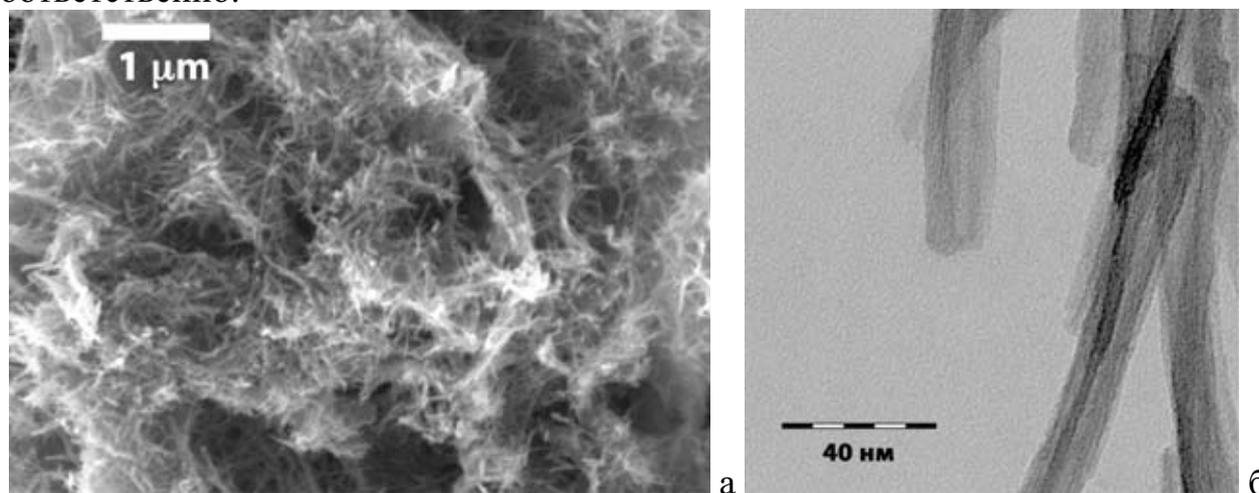


Рис. 3 Микроморфология $PANI@V_2O_5$. Изображения РЭМ (а) и ПЭМ (б)

Полученные образцы обладают высокой пористостью (Рис. 3), что связано с активным пенообразованием при разложении перекиси водорода, происходящем при синтезе образцов и формирующем субмикронные поры. В то же время, взаимодействие пероксосоединений ванадия с катионами анилина приводит к совместной полимеризации обеих компонент с внедрением полимерных органических цепочек в межслоевое пространство оксида ванадия. Этот процесс приводит к формированию свиткоподобных наноструктур, образующих стенки пор материала. Полианилин при этом стабилизирует структуру, одновременно улучшая ее электронную проводимость. Важно отметить, что в работе были также предприняты успешные попытки внедрения полианилина в межслоевое пространство V_2O_5 путем обработки криогелей растворами солей анилина. Образующиеся материалы также характеризовались увеличенным межслоевым расстоянием и характерными ИК-спектрами, при этом микроструктура таких материалов в существенной мере отличалась от обсуждаемой выше. Начальная интеркаляционная емкость таких материалов составила около 235 мА ч/г. При

этом к 20-му циклу заряда/разряда емкость снижалась до отметки менее 80 мА ч/г, в отличие от обсуждаемого выше материала, характеризующегося потерей около 10% от первоначальной емкости за 20 циклов. Уникальная микроморфология и стабилизированная полианилином структура приводят к существенно лучшей стабильности при циклировании по сравнению с литературными данными (например, для гибридов с полианилином [3] и для ванадий оксидных нанотрубок [5]).

Гидротермальная обработка гелей оксида ванадия (V) приводила к образованию наностержней $H_xV_2O_5$ со средним диаметром 90 – 100 нм и длиной, достигающей 100 мкм. Добавление солей лития в исходный коллоидный раствор лент поливанадатов приводит к формированию литий-содержащих бронз на основе оксида ванадия в процессе гидротермальной обработки. Образцы $Li_xV_2O_5$ формируют наноленты, морфологию которых можно видеть на Рис. 4. Добиться количественного выхода нанолент $Li_xV_2O_5$ удалось путем добавления малых количеств восстановителя – этилового спирта (0,16 мл на 30 мл коллоидного раствора поливанадатов). Содержание лития в нанолентах, определенное по первому зарядному циклу, оценено как $\sim 0,8$ ($Li_{0,8}V_2O_5$). Этот результат согласуется с результатами масс-спектропии с возбуждением индуктивно-связанной плазмой, которые показывают соотношение Li : V как 0,38 : 1.

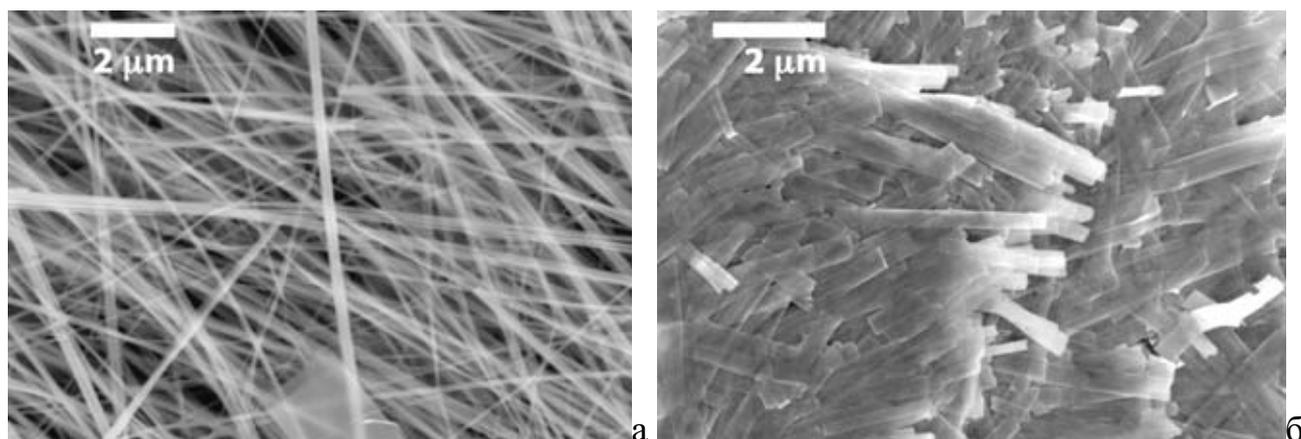


Рис. 4 Микрофотография нитевидных кристаллов $H_xV_2O_5$ (а) и нанолент $Li_xV_2O_5$ (б)

Направление роста кристаллов $H_xV_2O_5$ и нанолент $Li_xV_2O_5$, определенное по данным электронной дифракции и ПЭМ (Рис. 5), соответствует $[0\ 1\ 0]$. Интересно отметить, что многие квазиодномерные нанокристаллы ванадиевых бронз, как полученные в данной работе, так и известные из литературы [6, 7], растут именно вдоль этого направления, что может свидетельствовать о протекании «блочной» кристаллизации из коллоидного раствора поливанадатных лент. Перемещение электронного пучка вдоль длинных лент и нанокристаллов не приводило к изменению дифракционной картины, что свидетельствует о «монокристалличности» подобных нанолент.

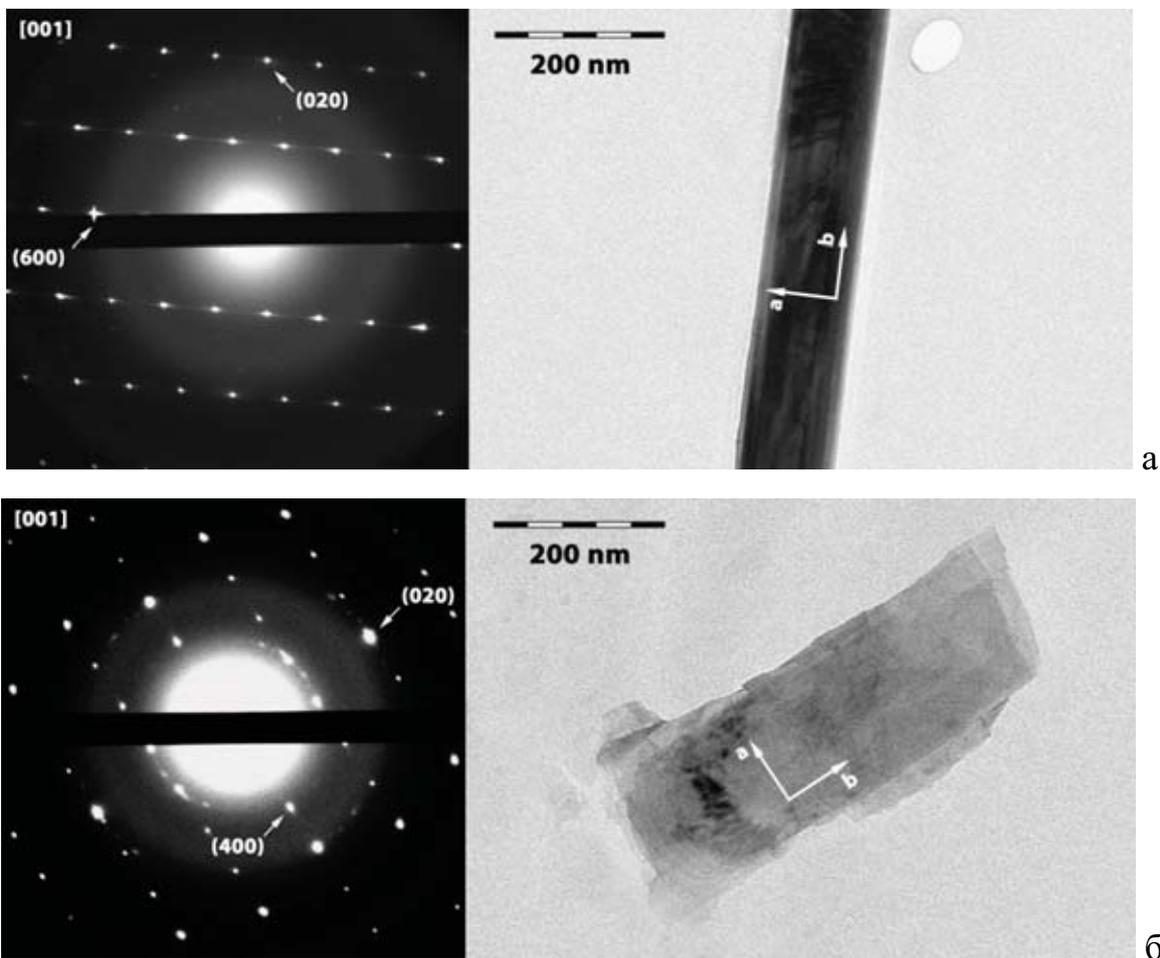


Рис. 5 Картины электронной дифракции (слева), полученные на наностержнях $H_xV_2O_5$ (а) и нанолентах $Li_xV_2O_5$ (б) (соответствующие изображения ПЭМ приведены справа)

По данным ТА в атмосфере аргона можно выделить несколько процессов, протекающих для всех образцов общей формулы $M_xV_2O_5$ при нагревании. В температурном интервале от $50^\circ C$ до почти $300^\circ C$ происходит удаление сначала химически несвязанной воды, а затем воды, входящей в состав поливанадатных цепей. При температурах выше $350^\circ C$ кривая потери массы выходит на плато. Опираясь на эти данные, был выбран наиболее мягкий режим сушки образцов $H_xV_2O_5$ при $200^\circ C$ в вакууме.

Порошковые рентгенограммы наностержней индицируются в пространственной группе $R\bar{m}m$. Примесей посторонних фаз обнаружено не было. Отжиг образцов $H_xV_2O_5$ в условиях, аналогичных условиям сушки электродной массы ($200^\circ C$ в вакууме), не приводит к изменению дифракционной картины. Уточненные параметры элементарной ячейки $H_xV_2O_5$ оказались близки к параметрам V_2O_5 : $a = 11,5205(4)\text{\AA}$, $b = 3,5676(4)\text{\AA}$, $c = 4,3754(1)\text{\AA}$. Степень гофрирования ванадий-кислородных слоев, которую можно характеризовать углом $V - O3 - V$, остается практически неизменной по сравнению с ромбическим оксидом ванадия (угол примерно 150°). Расстояние между апикальными кислородами (O1) и атомами ванадия составляют $1,53\text{\AA}$, что несколько короче, чем в обычном оксиде ванадия ($1,6\text{\AA}$).

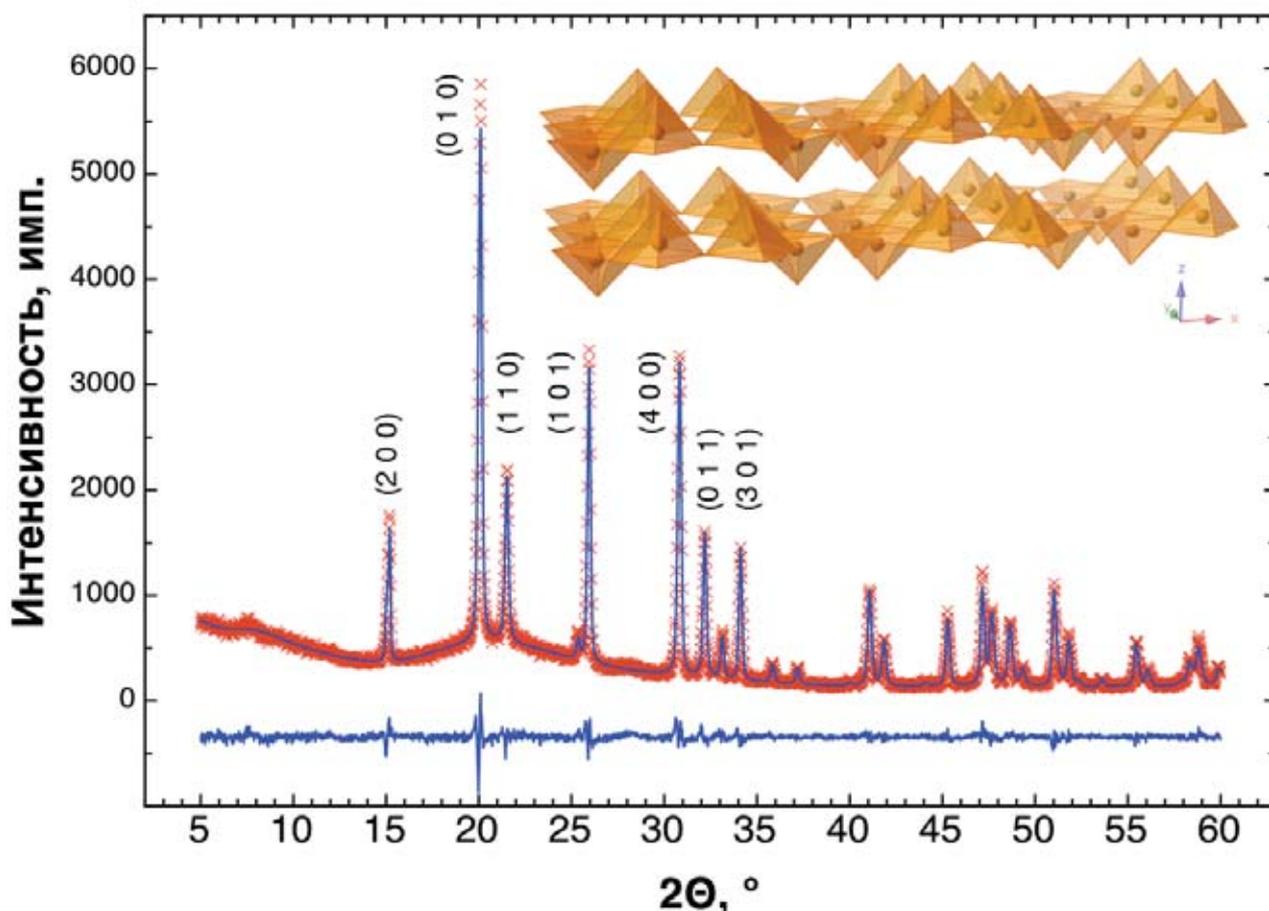


Рис. 6 Экспериментальная (×), расчетная (—) и разностная (—) порошковые дифрактограммы, а также мотив структуры наностержней $H_xV_2O_5$. Данные получены на излучении $CuK\alpha$. $R_p = 5,06 \%$, $R_{wp} = 6,6 \%$, $\chi^2 = 1,937$

Межслоевое расстояние в образцах наностержней практически не изменено по сравнению с кристаллическим оксидом ванадия даже после вакуумной сушки. В ИК-спектрах наблюдались крайне слабые полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям в гидроксильных группах и деформационным колебаниям молекул воды.

Таблица 1 Сопоставление характерных колебаний в кристаллическом V_2O_5 , ксерогеле V_2O_5 и образцах $H_xV_2O_5$

Колебания	Волновые числа, cm^{-1}		
	Кристаллический V_2O_5	Ксерогель V_2O_5	Наностержни $H_xV_2O_5$
V = O	1024	1011	1024
V – O3 – V	801	767	783
3V – O2	600	531	515

Сопоставление частот наиболее сильных полос поглощения образцов $H_xV_2O_5$ с таковыми для кристаллического оксида ванадия и ксерогелей позволяет

предположить, что структура ванадий-кислородных слоев в наностержнях $H_xV_2O_5$ дефектна и имеет структурные фрагменты, характерные для коллоидных поливанадатных лент, формирующих ксерогели. Тенденция к понижению заселенности позиций O3 в совокупности с данными ИК спектроскопии может служить косвенным подтверждением содержания в структуре химически связанной воды и V(IV). Данное предположение коррелирует с наличием слабой полосы поглощения при 982 см^{-1} , приписываемой колебаниям $V^{4+} = O$. В спектре КР наностержней $H_xV_2O_5$ сдвиги основных полос относительно полос оксида ванадия (V) находятся в хорошем соответствии с небольшими изменениями межатомных расстояний в структуре слоев.

На рентгенограммах нанолент $Li_xV_2O_5$ интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов серии $(0\ 0\ l)$ крайне высоки, что обусловлено высокой степенью текстурированности образца.

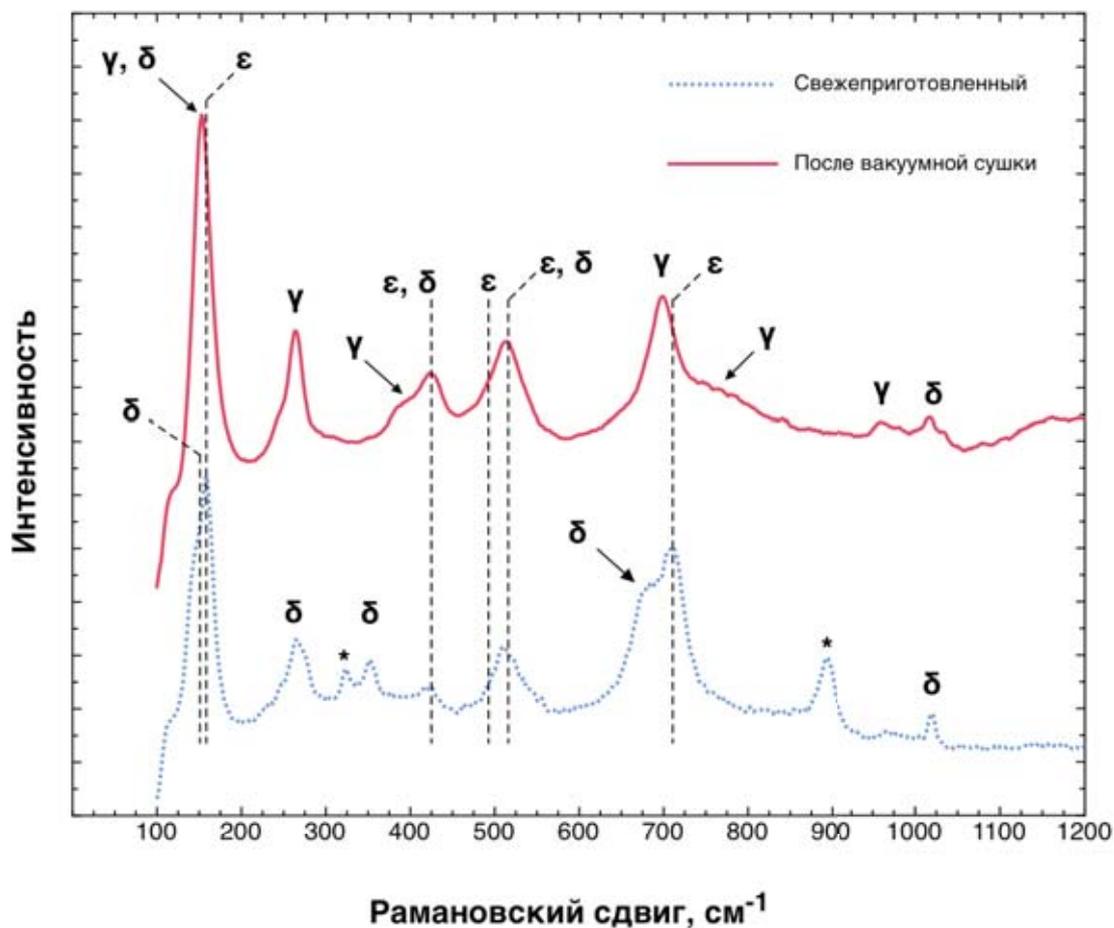


Рис. 7 Спектры КР образцов нанолент $Li_xV_2O_5$ после промывания и сушки (свежеприготовленные) и после вакуумной сушки при 200°C

Анализ особенностей спектров КР показывает отсутствие наиболее характерных для γ -фазы особенностей, наиболее явной из которых является отсутствие у максимума при 708 см^{-1} плеча, образованного пиком 740 см^{-1} . Вакуумный отжиг $Li_xV_2O_5$ при 200°C , проводимый в условиях, аналогичных условиям высушивания электродов на основе данного соединения, приводит к фазовому переходу $\delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma$. Переход $\delta \rightarrow \epsilon$ начинается при 100°C , что было показано методом РФА на экспериментально приготовленных стандартных

образцах δ - LiV_2O_5 . При 170°C в смеси наблюдают ϵ и γ -модификации, а при температурах выше 250°C переход $\epsilon \rightarrow \gamma$ протекает полностью. В спектрах отожженных в вакууме образцов наблюдается также и небольшая примесь δ -модификации, определяемая по характерной высокочастотной полосе при 1019 см^{-1} .

Спектры КР свежеприготовленных образцов нанолент $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ несколько отличаются от спектров химически приготовленных порошков. Линиям, отмеченным на Рис. 7 «звездочками», уделяется крайне мало внимания в литературе, посвященной оксидам ванадия (IV) и (V). Тем не менее, есть упоминания, что данные полосы могут проявляться для фаз γ -типа, полученных из δ -модификации под влиянием лазерного излучения [8]. Данный факт вместе с отсутствием более характерных для γ -фазы черт в спектрах КР позволяет сделать вывод о том, что полученные наноленты представляют собой фазы, подобные δ -модификации. Частичный переход в γ -модификацию происходит даже при низких дозах облучения лазером.

Типичная ЦВА электрода на основе $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ в интервале 4,2 – 2,15 В показана на Рис. 8 (для примера приведена ЦВА нанолент $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$). Катодная часть ЦВА характеризуется двумя отчетливыми пиками при примерно 2,5 и 2,8 В, соответствующими интеркаляции лития в различные позиции в межслоевом пространстве. Ответные анодные пики расположены при 2,7 и 2,9 В, соответственно.

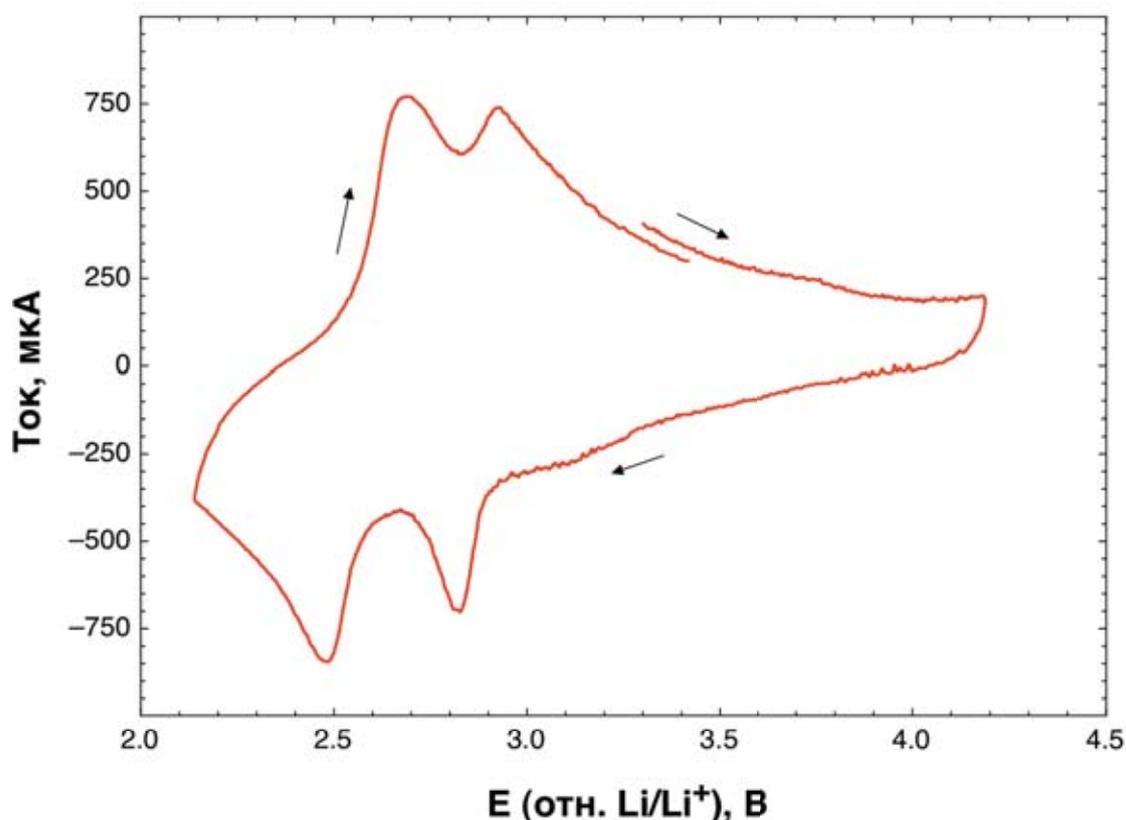


Рис. 8 ЦВА электрода из нанолент $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Скорость развертки потенциала 80 мкВ/с

Начальная разрядная емкость нанолент и наностержней ванадиевых бронз, рассчитанная из гальваностатических экспериментов, приближается к 500 мАч/г, соответствует внедрению в среднем 3,4 атомов лития на формульную единицу V_2O_5 , при этом степень окисления ванадия меняется от +5 до +3,3:

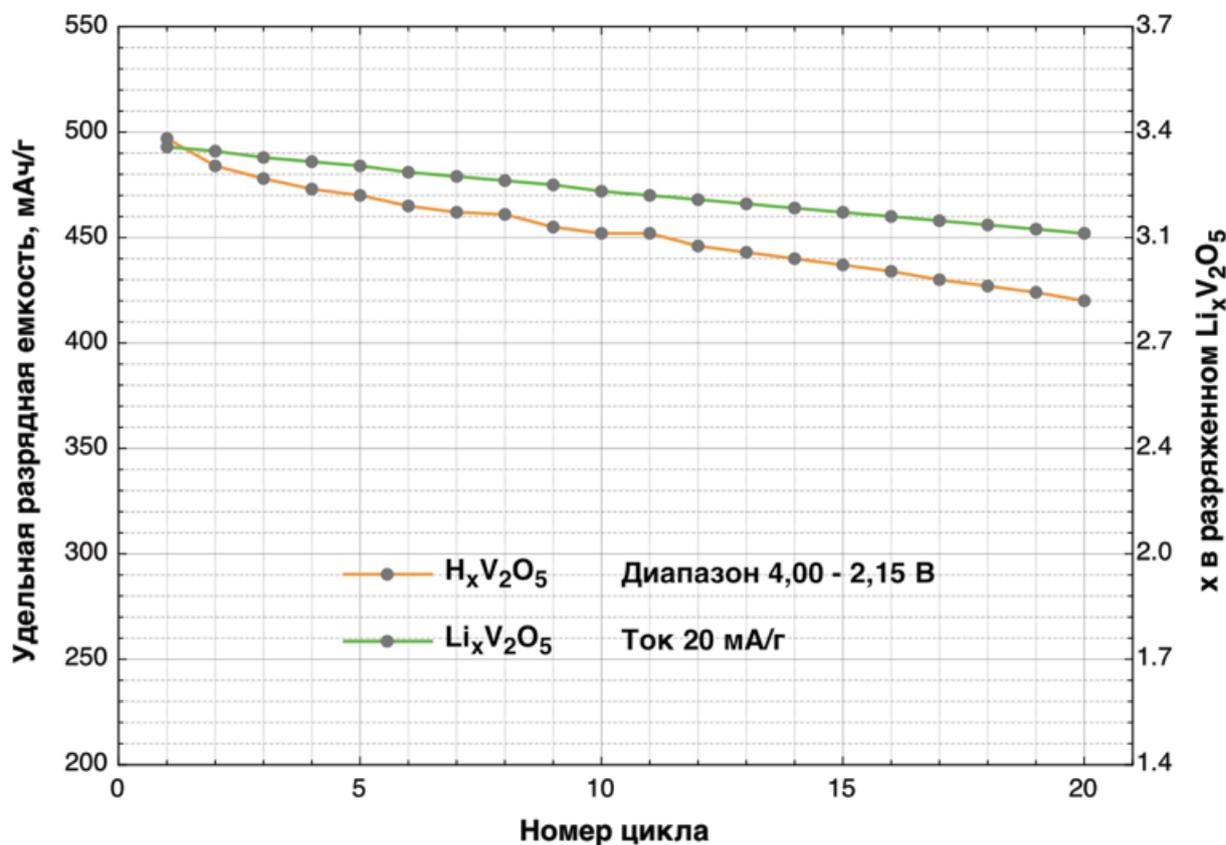
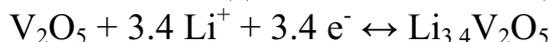


Рис. 9 Разрядная емкость электрода из наностержней $H_xV_2O_5$ и нанолент $Li_xV_2O_5$, измеренная в гальваностатическом режиме.

Следует отметить, что сушка электрода является критически важным этапом, способным привести как увеличению, так и уменьшению начальной разрядной емкости. Например, для электродов $H_xV_2O_5$ в рамках настоящей работы начальная разрядная емкость изменялась в пределах от 500 до 415 мА ч/г в зависимости от условий сушки. При помощи термического анализа было показано, что сушка при $200^\circ C$ в вакууме около 1 мбар приводит к минимальному содержанию следов воды менее 0,1 моль на 1 моль оксида ванадия. Потеря емкости за 20 циклов колебалась от эксперимента к эксперименту в пределах 15 – 17% от начальной.

Для мониторинга изменений морфологии и кристаллической решетки в процессе разряда была собрана ячейка с тремя рабочими электродами. Один электрод не подвергался разряду. Два других были разряжены до потенциалов 3 и 2,15 В в гальваностатическом режиме токами, соответствовавшими 20 мА/г.

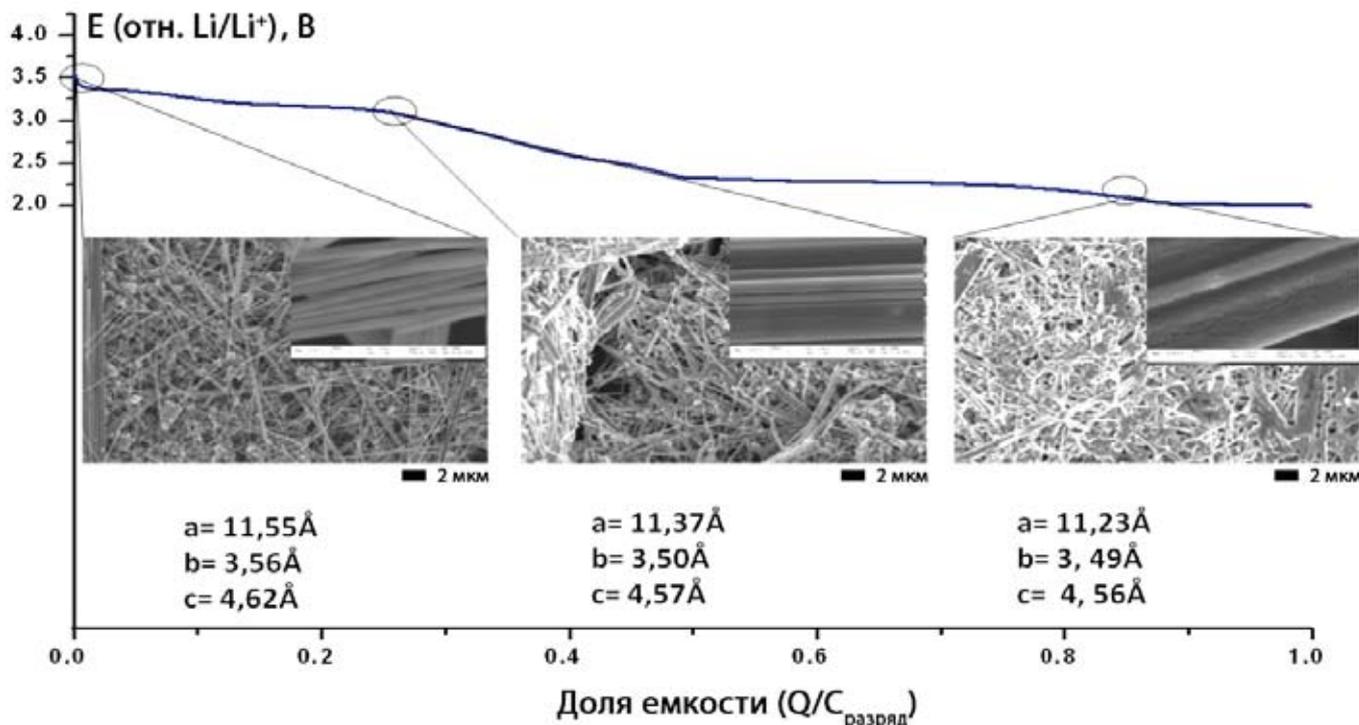


Рис. 10 Исследование изменения микроморфологии катода и параметров элементарной ячейки активного материала $H_xV_2O_5$ в процессе разряда. На врезках – показана структура поверхности наностержней.

Рис. 10 иллюстрирует изменение микроморфологии и параметров ромбической элементарной ячейки наностержней $H_xV_2O_5$ в процессе разряда. Расслаивания активного материала на более тонкие волокна, которое могло бы происходить из-за изменения параметров элементарной ячейки и фазовых переходов, происходящих в системе $Li_xV_2O_5$ [9], не наблюдалось. Лишь при внедрении более 3 ионов Li^+ на формульную единицу $H_xV_2O_5$ было замечено образование немногочисленных микротрещин на поверхности активного материала. При этом микроскопия разряженного ниже 3 В электрода выявила образование достаточно толстых слоев пассивирующей пленки, закрывающей поверхность лент $H_xV_2O_5$ и приводящей к деградации основных электрохимических характеристик катода в целом.

При циклировании электродов на основе наностержней $H_xV_2O_5$ в диапазоне потенциалов 4 – 3 В, в котором не наблюдалось образования пассивирующих пленок на поверхности наностержней, было показано, что за 100 циклов разрядная емкость не только не уменьшилась, но напротив, возросла и стабилизировалась на уровне 200 мА ч/г к 50 циклу, по сравнению с приблизительно 170 мА ч/г на первом цикле. Для контроля были проведены предварительный (перед началом циклирования в узком диапазоне потенциалов) и заключительный (после 100 циклов в узком диапазоне потенциалов) циклы разряда/заряда на полную емкость в диапазоне 4 – 2,15 В (Рис. 11).

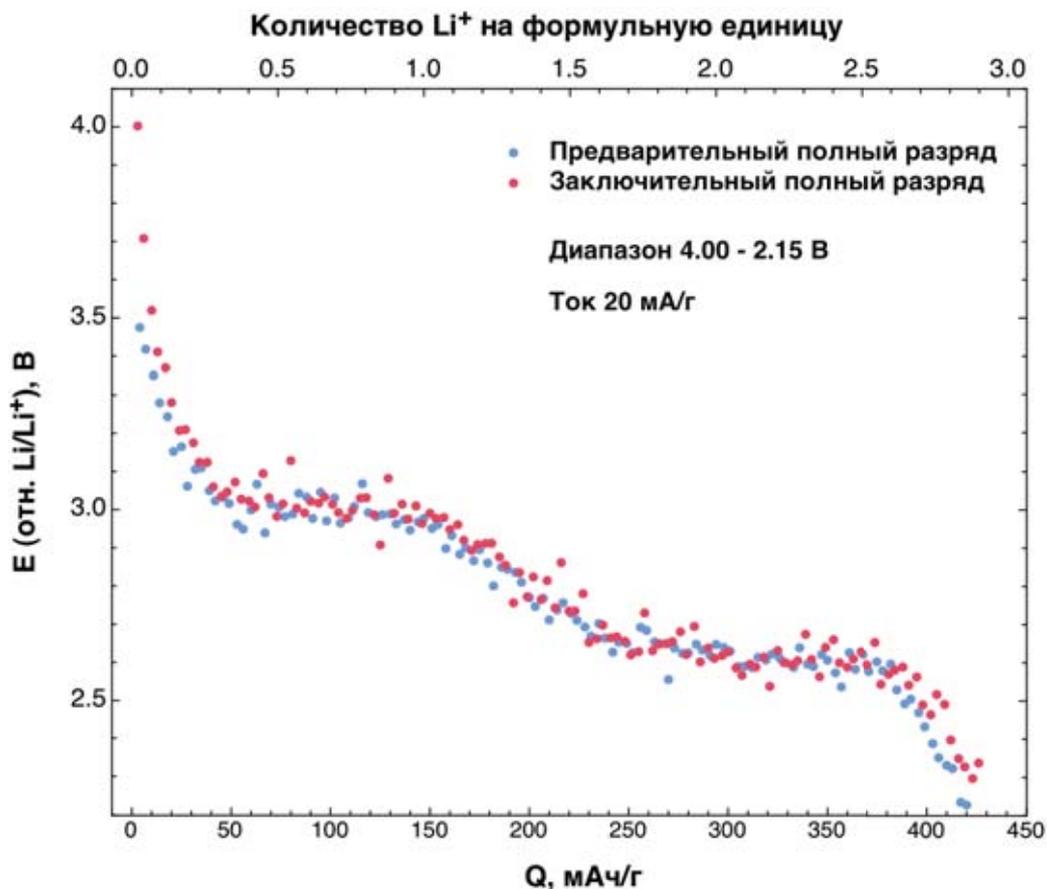


Рис. 11 Разрядные кривые электродов на основе наностержней $H_xV_2O_5$, полученные в гальваностатическом режиме перед и после длительного циклирования в более узком диапазоне потенциалов

После 100 циклов в диапазоне потенциалов 4 – 3 В электрод продемонстрировал разрядную емкость, не уступающую начальной емкости и равную приблизительно 430 мА ч/г, что свидетельствует об отсутствии деградации структуры при циклировании выше 3 В.

Эффективные коэффициенты диффузии катионов лития в нанокристаллах ванадиевых бронз оценены как 10^{-13} см²/с для нанолент и 10^{-11} см²/с для наностержней методами ЦВА при различных скоростях развертки потенциала и импеданс-спектроскопии. Данные значения являются сравнительно низкими, однако вполне сопоставимы с литературными данными для кристаллических ванадатов (например, [10]). При этом большая доступная площадь поверхности нанолент и наностержней позволяет интеркалировать и деинтеркалировать литий со сравнительно высокими скоростями. Анизотропные нанокристаллы $M_xV_2O_5$ проявляют высокие значения удельной емкости на высоких разрядных и зарядных токах (не ниже 400 мАч/г при токах до 200 мА/г).

Опираясь на гипотезу о том, что деградация функциональных свойств наностержней $H_xV_2O_5$ и нанолент $Li_xV_2O_5$ практически полностью обусловлена ростом нерастворимых пассивных пленок непосредственно на контактирующей с электролитом поверхности активных оксидов ванадия, было предложено заменить используемую в катодной массе ацетиленовую сажу окисленным графитом, представляющим собой высокодефектный ультрадисперсный порошок, агломераты частиц в котором состоят из графитовых доменов с

большим количеством поверхностных функциональных групп, улучшающих адгезию к поверхности оксидных нанолент. Суспензии данного материала в ацетоне были использованы для приготовления композитной электродной массы на основе наноструктурированного оксида ванадия. Поверхность активных материалов в композитах с окисленным графитом оказывается в большей степени «защищенной» от прямого контакта с электролитом, в отличие от композитов с гранулярной ацетиленовой сажей.

Циклирование таких композитов в диапазоне потенциалов 4 – 2,15 В током, соответствующим 20 мА/г, проходило практически без потери начальной электрохимической емкости, равной 500 мА ч/г. Для сравнения на Рис. 12 приведена зависимость разрядной емкости от номера цикла для композита того же материала с ацетиленовой сажей, заметно снижающейся в течение 20 циклов. Электроды на основе композита « $H_xV_2O_5$ – окисленный графит» были также проциклированы током 200 мА/г. Деградации при этом также практически не наблюдалось, разрядная емкость составила 400 мА ч на 1 г активного материала.

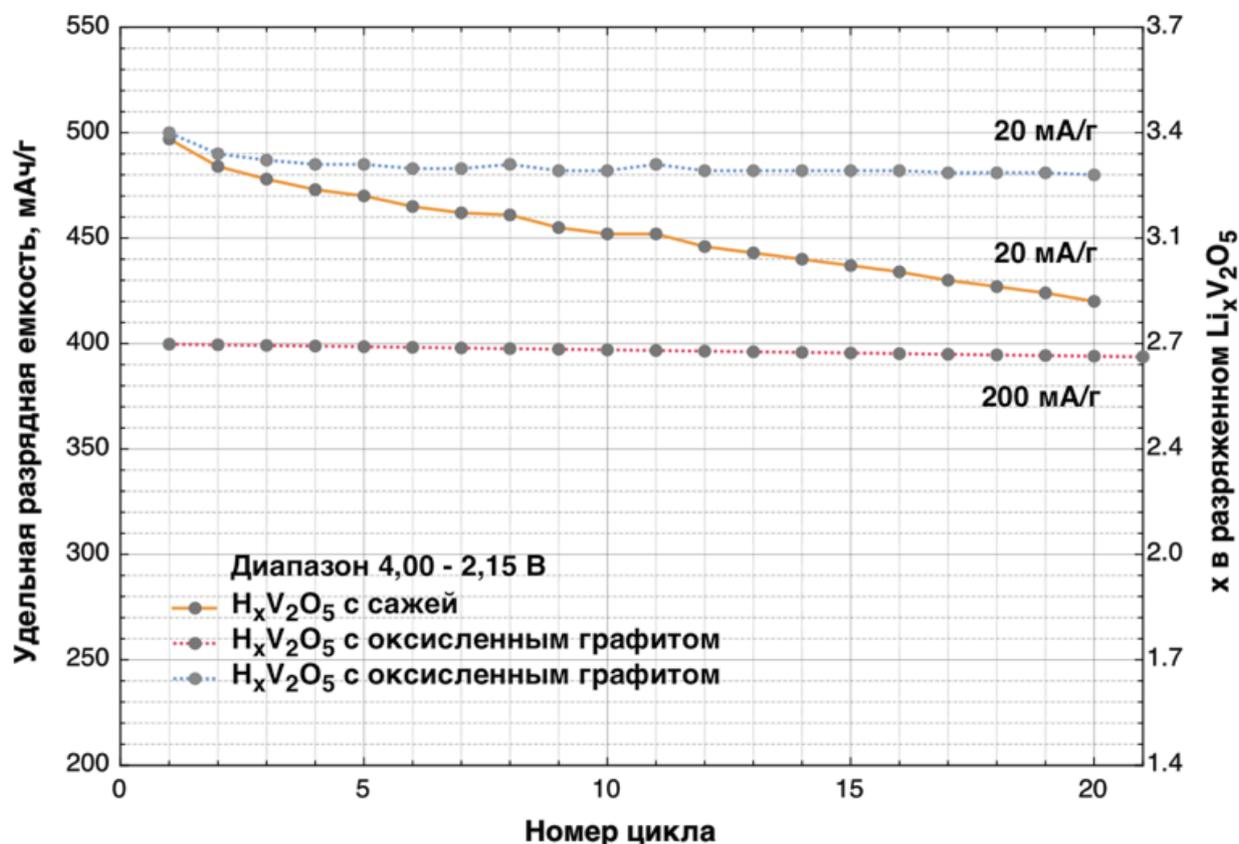


Рис. 12 Изменение разрядной емкости для первых двадцати циклов различных композитов, на основе наностержней $H_xV_2O_5$: композит с ацетиленовой сажей и с окисленным графитом. Токи соответствовали 20 мА/г (C/25) и 200 мА/г (C/2)

Наноленты $Li_xV_2O_5$ образовывали композит, в котором активная поверхность литий-ванадиевой бронзы еще более эффективно защищалась от контакта с органической составляющей электролита, что предотвращало протекание паразитных реакций. Композитный электрод был испытан гальваностатически в

течение 40 циклов разряд/заряд током 100 мА/г. Уменьшения начальной разрядной емкости не наблюдалось.

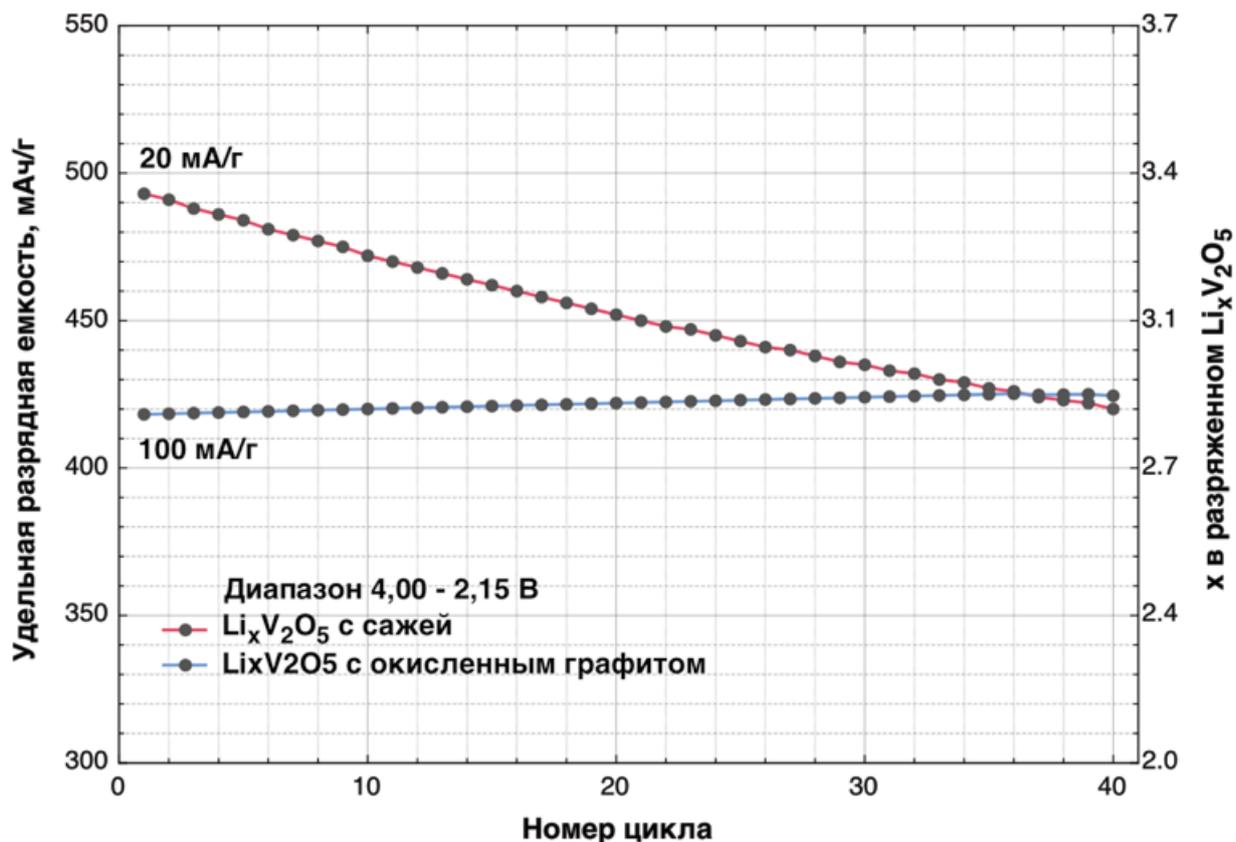


Рис. 13 Изменение разрядной емкости для первых сорока циклов различных композитов, на основе нанолент $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$: композит с ацетиленовой сажей и с окисленным графитом. Токи соответствовали 20 мА/г и 100 мА/г.

Полученные данные не позволяют однозначно утверждать об отсутствии необратимых структурных превращений исследуемых материалов в процессе внедрения/экстракции лития, тем не менее они позволяют делать оптимистичные прогнозы о возможности применения изучаемых объектов на практике.

Создание прототипа ЛВЭП с катодом на основе наностержней $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$ и $\alpha\text{-MnO}_2$

Наностержни оксида ванадия (V) и диоксида марганца были также исследованы в качестве электрокатализаторов в составе литий-воздушных элементов питания. Для испытаний наностержней $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$ использовали те же образцы, что и для сборки прототипов литиевых аккумуляторов. Для синтеза наностержней диоксида марганца в настоящей работе была предложена оригинальная методика без использования гидротермальной обработки. Данная методика позволяла синтезировать однофазные образцы, что подтверждалось данными РФА. Статистический анализ микрофотографий позволил оценить средний диаметр и длину анизотропных кристаллов как 50 нм и 1,5 мкм.

Для сборки прототипов литий-воздушных аккумуляторов была решена проблема «защиты» литиевого анода от паразитной реакции с атмосферными газами путем разработки специального электролита. Проводимость электролита,

представляющего из себя 12% раствор LiTFSI в PP13 TFSI, была оценена как $3,5 \cdot 10^{-3}$ См/см. Загущение такого электролита с целью создания полимерной литий-проводящей пленки, способной изолировать металлический литиевый анод от воздействия атмосферных газов, попадающих в ячейку, проводили путем добавления сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида (Ф42). Увеличение массовой доли Ф42 в электролите на основе ИЖ приводило к загущению системы с одновременным понижением ионной проводимости. При соотношении сополимер : электролит 6 : 4, удаление растворителя приводило к образованию тонких полимерных нерастекающихся пленок. Удельная проводимость пленок, оцененная методом импеданс-спектроскопии с запирающими электродами, составила $1,0 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Потенциал разомкнутой цепи литий-воздушных ячеек составлял примерно 3 В. При поляризации постоянным током ячеек с катализатором MnO_2 происходило смещение потенциала до 2,6-2,7 В (процесс разрядки ячейки) и 3,7 В (процесс зарядки). Удельная электрохимическая ёмкость, рассчитанная на массу катодного материала, составила более 2,5 А ч на 1 грамм материала катода. Использование наностержней $H_xV_2O_5$ в катодной массе понизило потенциал зарядного полуцикла до 3,4 В, уменьшив при этом электрохимическую емкость до приблизительно 2,4 А ч/г. Выход по энергии на первом цикле разряд-заряд оказался равным 75%, что является рекордом для литий-воздушных аккумуляторов на сегодняшний день.

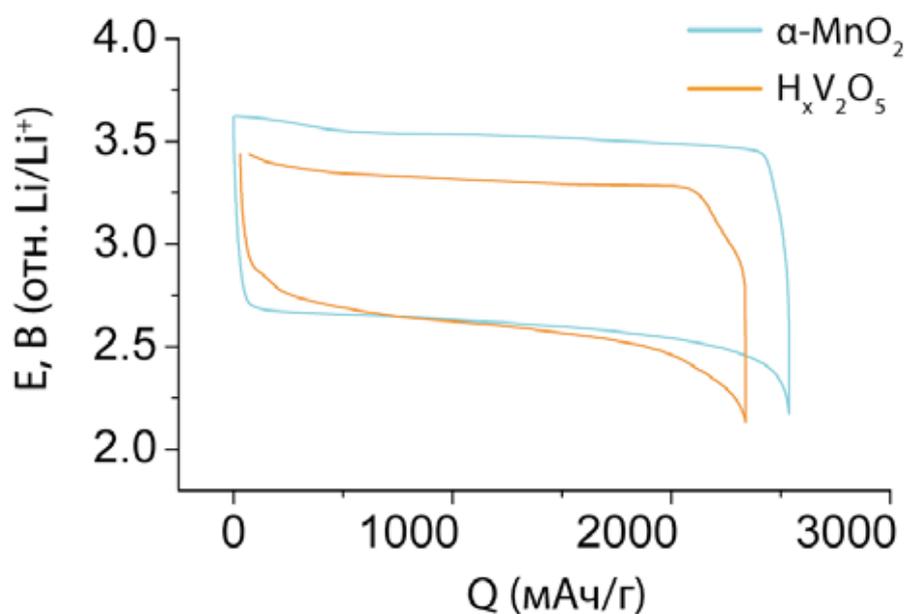


Рис. 14 Разрядные и зарядные кривые литий-воздушных аккумуляторов с катодами на основе наностержней ванадиевой бронзы и диоксида марганца при циклировании током 80 мА на 1 г катодного материала

5. Выводы

1. Впервые синтезированы новые катодные материалы для литиевых химических источников тока - “наносвитки” PANI@V₂O₅, наностержни H_xV₂O₅, наноленты Li_xV₂O₅. Показано, что получение данных материалов в ультрадисперсной, анизотропной форме позволяет увеличить электрохимическую стабильность в процессе циклирования и емкостные характеристики до 450 – 500 мАч/г.
2. Созданы рабочие прототипы литиевых аккумуляторов с катодами на основе ультрадисперсных материалов, содержащих диоксид марганца и оксид ванадия (V), и определены эффективные коэффициенты диффузии лития в полученных материалах. Показано, что наилучшими характеристиками обладают наноленты и наностержни ванадиевых бронз, продемонстрировавшие начальные емкости до 500 мАч/г при токе 20 мА/г, что соответствует внедрению до 3,4 иона лития на формульную единицу.
3. Показано, что деградация функциональных свойств нанокристаллов связана с паразитным взаимодействием с электролитом и может быть минимизирована путем “защиты” активной поверхности материала. В результате впервые созданы электродные материалы с использованием окисленного графита в качестве проводящего компонента композита. Данные материалы продемонстрировали отсутствие деградации начальной емкости при циклировании токами до 200 мА/г в течение 40 циклов.
4. Созданы рабочие прототипы литий-воздушных аккумуляторов с пористыми каталитическими катодами на основе углеродной бумаги и наностержней H_xV₂O₅ и α-MnO₂, синтезированных по оригинальным методикам. Использование наностержней протон-ванадиевой бронзы позволило повысить выход по энергии до рекордного значения 75%. Проблема защиты лития от деградации была впервые решена путем использования электролита на основе ионной жидкости (бистрифторметилсульфонимид N-метил-N-пропилпиперидиния), которую загущали сополимером тетрафторэтилена с винилиденфторидом.

Список цитируемой литературы

1. A. Debart, A.J. Paterson, J. Bao, P.G. Bruce *α-MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Electrode in Rechargeable Lithium Batteries* // *Angewandte Chemie-International Edition* - 2008 - **47**(24).
2. C. Feng, S. Chew, Z. Guo, J. Wang, H. Liu *An investigation of polypyrrole-LiV₃O₈ composite cathode materials for lithium-ion batteries* // *Journal of Power Sources* - 2007 - **174**(2) - С. 1095-1099.
3. M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero *The organic-inorganic polyaniline/V₂O₅ system - Application as a high-capacity hybrid cathode for rechargeable lithium batteries* // *Journal of The Electrochemical Society* - 1999 - **146**(6) - С. 2029-2033.
4. A. Murugan *Electrochemical properties of microwave irradiated synthesis of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/V₂O₅ nanocomposites as cathode materials*

for rechargeable lithium batteries // *Electrochimica Acta* - 2005 - **50**(24) - C. 4627-4636.

5. C.-J. Cui, G.-M. Wu, J. Shen, B. Zhou, Z.-H. Zhang, H.-Y. Yang, S.-F. She *Synthesis and electrochemical performance of lithium vanadium oxide nanotubes as cathodes for rechargeable lithium-ion batteries* // *Electrochimica Acta* - 2010 - **55**(7) - C. 2536-2541.
6. C. Ban, N. Chernova, M.S. Whittingham *Electrospun nano-vanadium pentoxide cathode* // *Electrochemistry Communications* - 2009 - **11**(3) - C. 522-525.
7. C. Ban, M.S. Whittingham *Nanoscale single-crystal vanadium oxides with layered structure by electrospinning and hydrothermal methods* // *Solid State Ionics* - 2008 - **179** - C. 1721-1724.
8. R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos *New structural approach of lithium intercalation using Raman spectroscopy* // *Journal of Power Sources* - 2007 - **174** - C. 1188-1192.
9. C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J.P. Doumerc *The $Li_xV_2O_5$ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation* // *Solid State Ionics* - 1994 - **69**(3-4) - C. 257-264.
10. J. Farcy, S. Maingot, P. Soudan, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier *Electrochemical properties of the mixed oxide $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ as a Li intercalation compound* // *Solid State Ionics* - 1997 - **99**(1-2) - C. 61-69.

Основное содержание работы изложено в работах:

1. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин, Е.А.Померанцева, Д.В.Перышков, **Д.М.Иткис** *Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе купратов и манганитов* // *Успехи Химии* –2004 – **73** (9) – С.954-973
2. D.A. Semenenko, T.L. Kulova, A.M.Skundin, **D.M. Itkis**, E.A. Pomerantseva, E.A. Goodilin, Yu.D. Tretyakov *Impedance spectroscopy study of lithium ion diffusion in a new cathode material based on vanadium pentoxide* // *Mendeleev Communications* – 2010 – **20**(1) – С. 12-14
3. Е.А.Гудилин, Е.А.Померанцева, Д.А.Семенов, П.Б.Кочергинская, **Д.М.Иткис**, Т.Л.Кулова, А.М.Скундин, Л.С.Леонова, Ю.А.Добровольский, М.Н.Румянцева, А.М.Гаськов, С.Б.Балахонов, Б.Р.Чурагулов, Ю.Д.Третьяков *Физико-химические и функциональные особенности металлоксидных нитевидных кристаллов* // *Известия РАН. Серия Химическая* – 2008 – (5) – С.1023-1034
4. E.A.Goodilin, E.A.Pomerantseva, V.V.Krivetsky, **D.M.Itkis**, J.Hester, Yu.D.Tretyakov *A simple method of growth and lithiation of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ whiskers* // *Journal of Materials Chemistry* – 2005 – **15** – С. 1614-1620
5. **D.M.Itkis**, D.A.Semenenko, T.L.Kulova, T.B.Yashuk, A.M.Skundin, E.A.Goodilin, Yu.D.Tretyakov *Whiskers of $H_{1-x}V_8O_{21}$ as Material for Positive Electrodes of Lithium-ion Batteries* в сб. трудов международной конференции *60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. 16 – 21 августа 2009. Beijing, China
6. E.A.Goodilin, D.A.Semenenko, T.L.Kulova, A.M.Skundin, **D.M.Itkis**, and Yu.D.Tretyakov *Composite of V_2O_5 Xerogel with Carbon Nanotubes as*

- Material for Positive Electrodes of Lithium-ion Batteries* в сб. трудов международной конференции *60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. 16 – 21 августа 2009. Beijing, China
7. D.A.Semenenko, T.L.Kulova, A.M.Skundin, **D.M.Itkis**, E.A.Goodilin, Yu.D.Tretyakov *PANI@V₂O₅ as Material for Positive Electrodes of Lithium-ion Batteries: Hybrides vs. Composites* в сб. трудов международной конференции *60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. 16 – 21 августа 2009. Beijing, China
 8. Д.А.Семенов, **Д.М.Иткис**, Г.Ю.Алешин Новые материалы для положительных электродов литий-воздушных элементов питания в сб. трудов международной конференции Rusnanotech. 6 – 8 октября 2009. Москва, Россия
 9. D.A.Semenenko, T.L.Kulova, A.M.Skundin, **D.M.Itkis**, E.A.Goodilin, Yu.D.Tretyakov *New Materials for Efficient High-Tech Rechargeable Power Sources* в сб. трудов международной конференции SAMPE EUROPE STUDENTS CONFERENCE. 20 – 25 марта 2009. Paris, France

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю и глубочайшую признательность своим учителям: проф. А.М.Скундину и проф. Е.А.Гудилину. Автор благодарен заведующему Лабораторией неорганического материаловедения Кафедры неорганической химии академику Ю.Д.Третьякову за активную поддержку научного направления и обсуждение полученных результатов. Автор благодарит к.х.н. Т.Л.Кулову (ИФХЭ РАН) за многочисленные и очень важные консультации, плодотворные советы и критику, а также весь коллектив Лаборатории неорганического материаловедения и лично к.х.н. А.В.Гаршева, И.В.Колесник, к.х.н. Т.Б.Шаталову и Т.В.Филиппову за помощь при проведении ряда исследований. Отдельную благодарность автор выражает своим студентам и особенно Д.А.Семенову за неоценимую помощь в выполнении экспериментов и позитивную энергетику, привносимую в рабочий процесс.

Самую искреннюю благодарность автор выражает своим друзьям и близким за оказанную поддержку.