

УДК 620.3

## НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2015 г. А. В. Елецкий<sup>1,2</sup>, В. Ю. Зицерман<sup>2</sup>, Г. А. Кобзев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет Московский энергетический институт

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

E-mail: eletsii@mail.ru

Поступил в редакцию 17.02.2014 г.

Обзор содержит анализ развития направлений, связанных с получением, исследованием физико-химических свойств и возможностями использования углеродных наноматериалов в системах производства, преобразования и хранения энергии. Данной работой авторы продолжают исследования проблем систематизации и аттестации численных данных для наноразмерных объектов, уделяя особое внимание свойствам углеродных структур, которые показали наибольший потенциал применения и уже заняли определенную нишу на рынке нанотехнологий. Детально рассмотрены особенности современных систем получения, преобразования и хранения энергии с точки зрения возможности использования наноуглеродных материалов в этих системах, включая зависимость параметров энергетических устройств от комплекса свойств наноматериала и деталей его структуры и технологии синтеза.

DOI: 10.7868/S0040364415010032

### СОДЕРЖАНИЕ

Введение.

1. Типы углеродных наноструктур и их физико-химические характеристики.

1.1. Удельная поверхность и сорбционная емкость.

1.2. Электропроводность.

1.3. Теплопроводность.

2. Современные системы получения, преобразования и хранения энергии.

2.1. Суперконденсаторы.

2.2. Солнечные элементы.

2.3. Литиевые ионные батареи.

3. Использование наноуглеродных материалов в системах получения, преобразования и хранения энергии.

3.1. Суперконденсаторы с электродами на основе наноуглерода.

3.2. Солнечные элементы с использованием наноуглеродных материалов.

3.3. Литиевые ионные батареи.

Заключение.

Приложение.

Список литературы.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание теплофизиков все больше переключается на изучение свойств и физических процессов в наноразмерных объектах, о чем свидетельствуют программы многих научных конференций и содержание профильных журналов. Так, в подборку из 14 наиболее интересных докладов 9-й Азиатской конференции по теплофизическим свойствам [1] международный журнал International Journal of Thermophysics за 2013 год включил четыре статьи по свойствам наноматериалов [2]. Последующая 10-я конференция [3] иллюстрирует заметный рост числа исследований, результаты которых были представлены как в рамках специальной секции Micro/Nanoscale Thermal Transport, так и в других, охватывающих свойства флюидов, новых материалов, методы измерений и др. Авторы ТВТ за прошедший 2013 год также трижды обращались к этой тематике, выявляя зависимость свойств от размерного фактора [4], специфику теплопереноса на наноуровне [5] или технологию выделения из графита тонких пленок, содержащих карбиновые структуры [6].

В своих статьях [7, 8] авторы данного обзора рассмотрели общие проблемы систематизации и аттестации численных данных для наноразмерных объектов, показав, как своеобразие их физических свойств отражается на процедуре подготовки справочного фонда и базы данных (БД).

При этом основное внимание было уделено свойствам углеродных наноструктур — нанотрубок, графена и множества структур и композитов, построенных на их основе, поскольку именно эти материалы оказались наиболее востребованы в различных приложениях. Данный обзор продолжает анализ поставленных в работах [7, 8] проблем, связывая физические свойства и эксплуатационные характеристики с анализом потенциала приложений, причем ограничиваясь сферой энергетики, наиболее близкой к теплофизике по общему подходу и методам анализа. Энергетика рассматривается как одна из наиболее перспективных сфер применения нанотехнологий, что ставит исследователей и разработчиков перед необходимостью объективной оценки возможностей новых наноматериалов. По прогнозу [9] к 2015 г. наиболее подготовленными к применению нанотехнологий являются сферы преобразования энергии (49% рынка), ее накопления (32%) и энергосбережения (19%), причем в основном для технологий и устройств, используемых в малой энергетике. Поскольку обычные материалы, такие, как металлы, керамики и полимеры, не способны обеспечить сочетание требований, связанных с эффективным преобразованием и хранением энергии при минимальном воздействии на окружающую среду, весьма привлекательными представляются новые материалы на основе углеродных наноструктур, обладающие целым рядом уникальных свойств, к числу которых следует отнести малый удельный вес, рекордную удельную поверхность, хорошую электро- и теплопроводность, высокую химическую, термическую и механическую стабильность. Интерес мирового сообщества к исследованиям и разработкам, направленным на использование наноуглеродных материалов при создании новых систем для получения, хранения и преобразования энергии, отражен во множестве публикаций последних лет, которые обобщены, в частности, в обзорах (см., например, [10–26]). Авторы указанных публикаций приходят к выводу, что развитие этих исследований позволит решить многие проблемы, стоящие на пути изменения современной энергетики с учетом экономических и экологических факторов.

В данном обзоре детально рассмотрены особенности современных систем получения, преобразования и хранения энергии с точки зрения возможности использования наноуглеродных материалов в этих системах с учетом их структуры, физических свойств и технологии синтеза. Обзор включает три основных раздела. Первый раздел содержит в систематизированном виде данные по физико-химическим свойствам (удельная поверхность, сорбционная емкость, электро- и теплопроводность), зависящим как от вида материала, так и деталей его морфологии, наличия примесей, дефектов, метода синтеза и т.п. Все указанные фак-

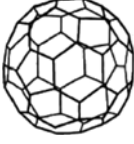
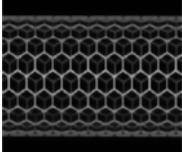
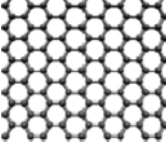
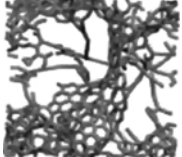
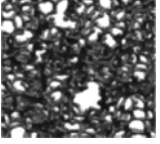
торы в конечном итоге определяют рабочие параметры и жизненный цикл различных устройств: суперконденсаторов, литиевых батарей и солнечных элементов. Последующие два раздела содержат описание физических принципов, определяющих работоспособность устройств, и, конкретно, их различных модификаций, сконструированных с использованием наноматериалов и различающихся геометрией, структурой, технологическими деталями и множеством других факторов. Среди прочих материалов, представленных в обзоре, следует особо отметить таблицы, которые включают обширные сводки данных (параметры суперконденсаторов, свойства композитов на базе графена) из многих источников и дают ясное представление о достигнутом уровне исследований и потенциале применения углеродных наноструктур для задач генерации и аккумулирования электроэнергии. С учетом исключительно быстрого прогресса в области нанотехнологий можно уверенно предсказать, что рабочие параметры устройств и материалов будут безусловно улучшены в ближайшие годы и соответствующие устройства найдут заметное место на мировом рынке энергетических технологий.

## 1. ТИПЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В табл. 1 приведены типы углеродных наноструктур, которые рассматриваются в качестве материалов для суперконденсаторов и других систем получения, преобразования и хранения энергии [10]. Среди этих структур наиболее распространенными и изученными являются наноструктурированный углерод (активированный уголь), углеродные нанотрубки (УНТ) и графен, на которых и будет сосредоточено основное внимание в данной работе.

**1.1. Удельная поверхность и сорбционная емкость.** Важнейшей характеристикой наноматериала, определяющей возможность его эффективного использования в системах получения, преобразования и хранения энергии, является его удельная поверхность. От величины этого параметра зависит, в частности, возможность применения данного материала в качестве электрода в таких электрохимических системах преобразования и хранения энергии, как солнечные элементы, топливные элементы и суперконденсаторы. Сравним значения удельной поверхности, характеризующие различные наноуглеродные структуры. Проще всего подобную оценку провести для графена, представляющего собой слой атомарной толщины, в котором атомы углерода заполняют двухмерную гексагональную решетку (см. табл. 1). Расстояние между соседними атомами в такой решетке составляет примерно 0.14 нм, что соответ-

**Таблица 1.** Углеродные наноструктуры, рассматриваемые в качестве материалов для суперконденсаторов и других систем получения, хранения и преобразования энергии [10]

Материал	Фуллерен	Углеродные нанотрубки	Графен	Активированный уголь	Углерод на основе карбида
Размерность	0	1	2	3	3
Проводимость	Низкая	Высокая	Высокая	Низкая	Умеренная
Сорбционная емкость	Низкая	Низкая	Высокая	Высокая	Высокая
Стоимость	Высокая	Высокая	Умеренная	Низкая	Умеренная
Структура					

стует площади элементарного шестиугольника  $5.35 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ . Учитывая, что масса атома углерода  $2 \times 10^{-23} \text{ г}$ , а каждый такой атом принадлежит одновременно трем шестиугольникам, получаем, что удельная поверхность графена составляет значение  $\Sigma = 1340 \text{ м}^2/\text{г}$ . Если рассматривать свободно подвешенный графеновый слой, который имеет двустороннюю поверхность, доступную для внешних частиц, видно, что для такого образца удельная поверхность имеет вдвое большее значение, около  $2680 \text{ м}^2/\text{г}$ . Расстояние между слоями в графене с числом слоев  $n > 1$  составляет  $0.34 \text{ нм}$ , так что диффузия частиц в межслоевое пространство затруднена. Поэтому величина удельной поверхности образцов графена с числом слоев  $n$  должна быть в  $n$  раз меньше оцененного значения, хотя при некоторых условиях возможно проникновение частиц в межслоевое пространство. Однако скорость такого проникновения на порядки ниже, чем скорость поступления частиц на открытую поверхность графена, поэтому учет такой возможности вряд ли имеет смысл.

Аналогичный результат дает оценка удельной поверхности углеродной нанотрубки [27], поскольку эта структура может рассматриваться как результат сворачивания графеновой плоскости в цилиндр. Однако в случае УНТ только внешняя поверхность нанотрубки является легко доступной для частиц, поэтому предельное значение удельной поверхности однослойных УНТ оценивается значением  $\Sigma = 1340 \text{ м}^2/\text{г}$ . Удельная поверхность многослойных УНТ оказывается в  $n$  раз ниже этого значения ( $n$  — число слоев в нанотрубке), хотя возможны ситуации, когда многослойная УНТ лишена нескольких слоев и содержит внутри себя полость, доступную для частиц. В таких ситуациях величина удельной поверхности занимает промежуточное положение между  $\Sigma$  и  $\Sigma/n$ . Величина удельной поверхности пористой структуры определяется характерным размером пор. Моделируя пористую структуру систе-

мой шариков радиусом  $R$ , получаем, что удельная поверхность такой структуры имеет значение  $\Sigma = 3/R\rho$ , где  $\rho$  — плотность материала. Подставляя типичное значение плотности графитоподобных материалов  $\rho = 2.2 \text{ г/см}^3$ , приходим к выводу, что величина удельной поверхности пористого углеродного материала приближается к соответствующему значению для графена при размере пор порядка  $0.5 \text{ нм}$ . Однако, как отмечено в [10], поры диаметром менее  $0.5 \text{ нм}$  практически недоступны для ионов электролита, которые, как правило, сольватированы и имеют размер, превышающий указанный диаметр пор.

**1.2. Электропроводность.** Естественно, электрической проводимостью обладают только протяженные углеродные наноструктуры, к которым не относятся фуллерены. Высокой проводимостью обладает графен, для которого концентрация свободных электронов достигает значений  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ , а подвижность электронов в зависимости от температуры изменяется в пределах между  $10^5$  и  $10^7 \text{ см}^2/(\text{В с})$  [28]. Указанные параметры соответствуют проводимости графена на уровне  $1 \text{ См}$  ( $1 \text{ Ом}^{-1}$ ), однако более типичными величинами проводимости являются значения порядка кванта баллистической проводимости  $\sigma_0 = 4e^2/h = 1.54 \times 10^{-4} \text{ См}$ . Сказанное относится к образцам графена большой площади, которым присуща металлическая проводимость. На практике обычно имеют дело с протяженными графеновыми полосками (лентами), которые обладают полупроводниковыми свойствами. Ширина запрещенной зоны таких полосок монотонно возрастает по мере уменьшения ширины полоски. Так, согласно результатам многих экспериментальных исследований [28], ширина запрещенной зоны графеновых полосок возрастает от  $0.002$  до  $0.2 \text{ эВ}$  при уменьшении ширины однослойного графена от  $100$  до нескольких нм. Конкретные значения электропроводности образцов графена зависят от

типа и содержания дефектов, а также от структуры края образца.

Электропроводность УНТ в большей степени зависит от структуры конкретного образца. В частности, электрические характеристики нанотрубок определяются их хиральностью, т.е. ориентацией гексагональной плоскости, в результате сворачивания которой получается нанотрубка, относительно продольной оси. Детальные исследования показывают (см., например, [29–31]), что однослойные нанотрубки, имеющие так называемую кресельную структуру, обладают металлической проводимостью, а остальные нанотрубки являются полупроводниками, ширина запрещенной зоны которых обратно пропорциональна диаметру. (Кресельная структура характеризует нанотрубки, которые получены в результате сворачивания гексагональной плоскости вокруг оси, ориентированной параллельно граням шестиугольников, составляющих эту плоскость.) Тем самым только треть однослойных нанотрубок имеют металлические свойства. Существенное влияние на электропроводность УНТ оказывают дефекты, наличие которых приводит к уменьшению длины свободного пробега электрона и, соответственно, снижению электропроводности. В отсутствие дефектов имеет место баллистический механизм проводимости, которому соответствует значение проводимости  $\sigma_0$ . В случае, если длина нанотрубки  $L$  превышает длину свободного пробега  $l_d$  электрона относительно рассеяния на дефектах, проводимость нанотрубки падает с длиной согласно соотношению

$$\sigma = \sigma_0 \frac{l_d}{L + l_d}. \quad (1)$$

При этом, как следует из измерений (например, [32]), характерное значение длины свободного пробега электрона относительно рассеяния на дефектах составляет порядка микрона.

**1.3. Теплопроводность.** Перенос тепла в графене и УНТ обеспечивается фононами [33]. Так, теплопроводность индивидуального графена определяется характером распространения фононов вдоль плоскости графена. При этом коэффициент теплопроводности определяется двумя факторами — числом фононных мод и средней длиной свободного пробега фонона относительно рассеяния. Число фононных мод, существующих в образце графена, естественно, растет с размером образца. В идеальном образце графена, в котором отсутствуют дефекты, рассеяние фононов определяется либо отражением от границы образца, либо процессами фонон-фононного взаимодействия (Umklapp-процессы). Увеличение размеров образца приводит к возрастанию относительного вклада длинноволновых фононов в перенос тепла. Однако частота нелинейного фонон-фононного взаимодействия обратно про-

порциональна квадрату длины волны фонона, поэтому оба указанных выше фактора приводят к возрастающей зависимости коэффициента теплопроводности графена от размера образца. В реальных образцах графена, однако, всегда присутствуют дефекты, которые являются центрами рассеяния для фононов, ограничивающими рост коэффициента теплопроводности с ростом размера образца. Таким образом, среднее значение длины пробега фонона зависит не только от размера образца графена, но также от таких факторов, как тип и концентрация дефектов, а также наличие соседних структур, аналогично случаю кристаллического графита или пленки, содержащей несколько графеновых слоев. В связи с этим имеется различие в значениях коэффициента теплопроводности графена, подвешенного над углублением, и графена, лежащего на диэлектрической подложке. Указанное различие естественно приписать влиянию подложки на характер распространения фононов по графеновому листу. Измерения показывают (см., например, [34], а также ссылки в обзоре [33]), что коэффициент теплопроводности однослойного подвешенного графена при комнатной температуре достигает рекордных значений  $\approx 5000$  Вт/м К. С ростом числа слоев  $n$  коэффициент теплопроводности графена падает [25], достигая при  $n = 4$  значения  $\approx 2000$  Вт/м К, присущего графиту.

Теплопроводность УНТ также определяется фононами, так что роль электронов проводимости незначительна. В случае, если характерная длина пробега фонона относительно рассеяния на фононах и структурных дефектах нанотрубки превышает ее длину, имеет место баллистический перенос тепла, при котором фононы переносят энергию без рассеяния. Наиболее простое описание баллистической фононной теплопроводности соответствует высокотемпературному пределу, который реализуется при условии  $\hbar\omega \ll T$  ( $\omega$  — характерная частота фонона,  $T$  — температура). В этом случае теплопроводность каждого канала определяется квантовым значением  $G_{th}$ , которое имеет следующий вид [33]:

$$G_{th} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3\hbar} = 9.46 \times 10^{-13} \frac{\text{Вт}}{\text{К}^2} T, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\hbar$  — постоянная Планка.

Тем самым теплопроводность УНТ выражается как произведение квантовой теплопроводности  $G_{th}$  на полное число фононных каналов  $N_p$  в данной нанотрубке. Последнее представляет собой удвоенное число атомов в единичной ячейке  $2N$ , где  $N$  выражается через индексы хиральности нанотрубки ( $n, m$ )

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}, \quad (3)$$

$d_R$  – наибольший общий делитель для чисел  $(2n + m)$  и  $(2n + m)$ . Для однослойной УНТ со структурой “кресло” и индексами хиральности  $(n, n)$   $d_R = n$  и  $N = 6n$ . Например, однослойная УНТ с индексами хиральности  $(10, 10)$ , имеющая диаметр 1.4 нм, содержит  $N_p = 120$  фононных каналов, а нанотрубка  $(200, 200)$  диаметром 27.5 нм –  $N_p = 2400$ . Следовательно, баллистический коэффициент теплопроводности нанотрубок  $(10, 10)$  и  $(200, 200)$  составляет  $120G_{th}$  и  $2400G_{th}$  соответственно. Учет рассеяния фононов на структурных дефектах и примесных центрах производится по аналогии с описанным выше квазибаллистическим механизмом электропроводности УНТ, посредством введения поправочного коэффициента

$$k_d = \frac{L + l_p}{l_p}, \quad (4)$$

где  $l_p$  – длина пробега фонона относительно упругого рассеяния и  $L$  – длина нанотрубки. Согласно данному подходу, в случае преобладания этого механизма коэффициент теплопроводности УНТ выражается соотношением

$$G = G_{th} 2N \frac{l_p}{L + l_p}, \quad (5)$$

где квантовая теплопроводность  $G_{th}$  и число фононных каналов  $N$  даются выражениями (2) и (3). Подобный подход к описанию теплопроводности УНТ весьма удобен при анализе экспериментальных данных, так как он позволяет по виду зависимостей коэффициента теплопроводности УНТ от ее длины и температуры сделать заключение о действии того или иного механизма переноса тепла.

Как следует из (5), теплопроводность  $G$  длинной нанотрубки ( $L \gg l_p$ ) обратно пропорциональна ее длине. Тем самым коэффициент удельной теплопроводности

$$\kappa = GL/S \quad (6)$$

( $S$  – площадь поперечного сечения нанотрубки, перпендикулярного направлению теплового потока) не зависит от ее длины  $L$ . Это утверждение аналогично закону Ома для электропроводности проводящих материалов и носит название закона Фурье для теплопроводности. Очевидно, что закон Фурье нарушается в случае преобладания баллистического механизма переноса тепла, когда теплопроводность нанотрубки не зависит от ее длины. В этом случае величина формально определенного коэффициента удельной теплопроводности УНТ (6) обратно пропорциональна длине нанотрубки.

Как следует из измерений (см., например, [35], а также ссылки в обзоре [29]), величина коэффициента теплопроводности однослойной УНТ с малым

содержанием дефектов в диапазоне температур от 300 до 800 К примерно обратно пропорциональна температуре и при комнатной температуре достигает значения 3500 Вт/м К. Такое поведение указывает на механизм рассеяния фононов, связанный с нелинейным фонон-фононным взаимодействием (Umklapp-процесс).

## 2. СОВРЕМЕННЫЕ СИСТЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

**2.1. Суперконденсаторы.** Одним из наиболее эффективных современных устройств для накопления и хранения энергии с целью ее последующего быстрого выделения является суперконденсатор (СК). Это устройство сочетает в себе способность сохранять электрическую энергию, присущую обычным аккумуляторным батареям, со способностью развивать значительную электрическую мощность, присущую электрическим конденсаторам. В настоящее время СК являются ключевым элементом гибридных автомобильных двигателей, где они используются для накопления электрической энергии во время торможения автомобиля и ее быстрого выделения при ускорениях и преодолении подъемов. СК, как и обычный электрический конденсатор, составлен из двух электродов, представляющих собой параллельные проводящие пластины, разделенные диэлектриком (рис. 1). Конструкция включает в себя электроды, изготовленные из пористого материала и разделенные сепаратором, токовые коллекторы и прокладки, предотвращающие короткое замыкание электродов.

Электрическая емкость СК, как и обычного конденсатора, выражается известным соотношением

$$C = \frac{\varepsilon A}{d}, \quad (7)$$

где  $A$  – площадь каждой из пластин,  $d$  – расстояние между ними,  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная, характеризующая материал диэлектрика. При наложении внешнего потенциала  $U$  электроды заряжаются и запасают электрическую энергию  $E$ , которая выражается соотношением

$$E = CU^2/2. \quad (8)$$

При замыкании электрической цепи через нагрузку с сопротивлением  $R$  конденсатор разряжается с выделением мощности, величина которой выражается соотношением

$$P_{max} = U^2/(4R). \quad (9)$$

В СК вместо диэлектрика используется сепаратор, помещенный в электролит. При этом в отличие от обычного электрического конденсатора, который заряжается просто при наложении внешнего напряжения, при зарядке СК под действием внешнего напряжения ионы разного знака осаждаются на противоположных электродах.

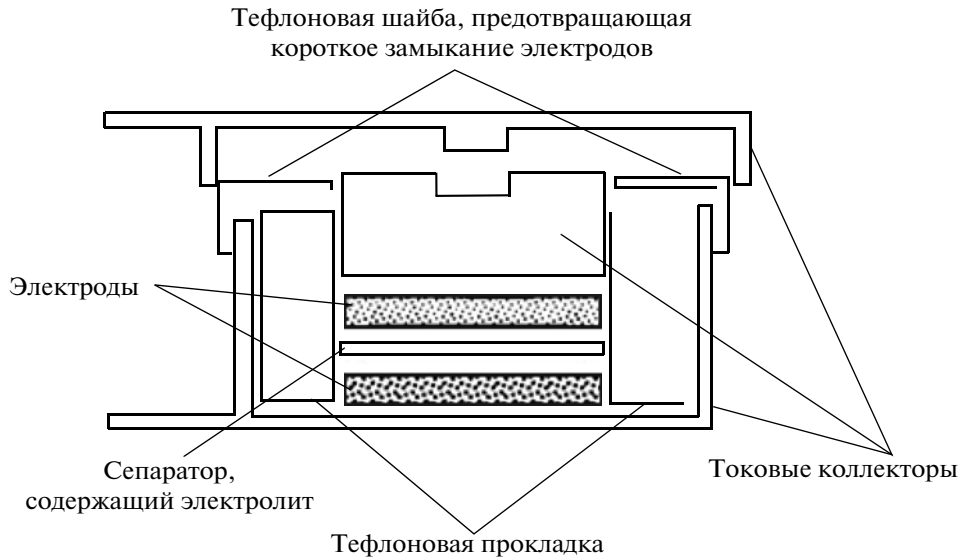


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая устройство СК.

В результате в пространстве между поверхностью электрода и электролитом образуется двойной электрический слой, который по существу представляет собой электрический конденсатор. Поскольку толщина этого двойного слоя  $d$  имеет нанометровые размеры, СК, в соответствии с выражением (7), обладает аномально высокой емкостью. Кроме того, повышению емкости СК способствует пористая структура материала электрода, благодаря которой удельная поверхность материала на много порядков превышает соответствующее значение для материала со сплошной структурой.

Наряду с СК, накапливающими электростатическую энергию в двойном слое в форме зарядов, известны псевдоконденсаторы, в которых энергия запасается в виде химических соединений, образующихся в результате протекания реакций на электродах. Ионы, достигающие поверхности электродов, передают свой заряд материалу электрода в результате электрохимической окислительно-восстановительной реакции. Удаление приложенного напряжения вызывает обратный процесс, который сопровождается протеканием электрического тока через нагрузку и приводит к восстановлению материала электрода. Поскольку в псевдоконденсаторах накопление энергии происходит за счет химического превращения объемных масс вещества электродов, эти устройства характеризуются существенно более высокой энергетической емкостью, чем СК на основе двойного слоя, в которых происходит поверхностное накопление энергии. В отличие от СК на основе двойного слоя, работа которых характеризуется практически полной обратимостью, в псевдоконденсаторах не достигается стопроцентное химическое восстановление материалов элект-

родов, поэтому число рабочих циклов в таких устройствах весьма ограничено.

Как видно из соотношения (9), мощность, развиваемая СК, обратно пропорциональна полному сопротивлению цепи, которое включает в себя, наряду с сопротивлением нагрузки, последовательно соединенные сопротивления электродов, интерфейса, а также сопротивление, возникающее при дрейфовом движении ионов через поры, сепаратор и электролит. Это требует особого внимания к выбору пористого материала для электродов и типа электролита, обеспечивающих минимальное сопротивление движению ионов. Основным параметром, определяющим свойства материала электрода, является удельная поверхность  $\Sigma$ . В этом отношении наибольший интерес представляют нанокремниевые материалы, такие, как активированный уголь, графен, УНТ, которые характеризуются аномально высокими значениями удельной поверхности. Столь высокие показатели связаны с тем, что такие материалы обладают относительно малым удельным весом за счет небольшой массы атома углерода и высокоразвитой поверхностью. Следует заметить, что наиболее распространенным методом измерения удельной поверхности пористых материалов является метод Брюнера–Эммета–Теллера (БЭТ), основанный на измерении массы газа, сорбированного на поверхности материала. Обычно в качестве такого газа используется азот, отличающийся высокой химической инертностью. При этом важно понимать, что значение удельной поверхности, определенное методом БЭТ, как правило, превышает истинное значение удельной поверхности, доступной для ионов электролита в СК. Это обусловлено в первую очередь тем обстоятельством,

что размер сольватированных ионов, присутствующих в электролите, значительно превышает размер молекулы азота, используемого в измерениях методом БЭТ. Поры малого размера, доступные для молекул азота, оказываются недоступны для сольватированных ионов электролита и не вносят вклад в удельную поверхность пористого материала в составе СК.

**2.2. Солнечные элементы.** Солнечный элемент (СЭ) преобразует энергию солнечного излучения в электрическую энергию. Такое преобразование основано на фотовольтаическом эффекте, который возникает в неоднородных полупроводниковых структурах под воздействием на них солнечного излучения. СЭ является наиболее безопасным с экологической точки зрения средством получения электрической энергии, поэтому разработка подобных систем привлекает внимание большого числа лабораторий во всем мире. Простейшая конструкция солнечного элемента содержит  $p-n$ -переход с тонким металлическим контактом, сформированный на малой глубине от поверхности полупроводникового материала  $p$ -типа. На тыльную сторону пластины нанесен сплошной металлический контакт. В результате поглощения фотонов в  $p$ -слое вблизи  $p-n$ -перехода образуются неравновесные электрон-дырочные пары. Генерируемые электроны под действием электрического поля попадают в  $n$ -область. Аналогичный механизм определяет частичный перенос в  $p$ -слой избыточных дырок, созданных в  $n$ -слое. Все это приводит к образованию в  $n$ -слое дополнительного отрицательного заряда, а в  $p$ -слое — положительного заряда. В результате снижается величина контактной разности потенциалов, существующая первоначально между  $p$ - и  $n$ -слоями полупроводника, и во внешней цепи появляется напряжение. Наряду с легированием полупроводника различными примесями (создание  $p-n$ -переходов), неоднородность структуры СЭ может быть достигнута или путем соединения различных полупроводников с неодинаковой шириной запрещенной зоны — энергии отрыва электрона из атома (создание гетеропереходов), или же за счет плавного изменения степени легирования (химического состава полупроводника), приводящего к появлению градиента ширины запрещенной зоны (варизонные структуры). Возможны также различные комбинации перечисленных способов.

В настоящее время наиболее распространенным материалом, используемым в СЭ, является легированный кремний, который составляет основу технологии полупроводников. Наряду с кремнием, для этой цели применяется арсенид галлия, а также сульфиды и некоторые другие полупроводниковые материалы. Конкуренентоспособность солнечной энергетики в сравнении с невозобновляемыми источниками энергии ограничена высокой стоимостью изготовления

кремниевых и других полупроводниковых кристаллов с подходящими характеристиками и с необходимостью модификации ширины запрещенной зоны материала в результате легирования. Высокая стоимость изготовления материалов для СЭ на основе кремния обусловлена необходимостью использования повышенных температур и высокого вакуума.

В связи с этим внимание научного мирового сообщества обращено на исследование материалов для СЭ на основе органических полупроводников. Такие материалы относительно просты и недороги в изготовлении, имеют низкий удельный вес и обладают превосходными механическими, оптическими и электрическими характеристиками. В СЭ на основе органических полупроводников солнечное излучение поглощается молекулами красителя, что приводит к образованию элементарных возбуждений (экситонов), способных перемещаться по объему материала. При взаимодействии с молекулами акцептора происходит диссоциация экситона с образованием электрона и дырки, которая сопровождается передачей электрона от возбужденной молекулы (донора) молекуле акцептора. Обычно этот процесс происходит в переходной области (интерфейсе), разделяющей два полупроводниковых материала с различными значениями потенциала ионизации или сродства к электрону. Весьма подходящей присадкой к сопряженным полимерам, используемым в экспериментах с СЭ, является молекула фуллерена  $C_{60}$ , которая обладает высоким сродством к электрону и способна присоединять до шести электронов при комнатной температуре. Уже первые эксперименты [36–42] продемонстрировали высокую квантовую эффективность (близкую к единице) преобразования световой энергии в электрическую при сочетании проводящих полимеров с пленкой фуллерена  $C_{60}$ . При этом полная эффективность преобразователя на основе подобного сочетания оставалась относительно невысокой, что связано в первую очередь с конкуренцией процессов диффузии экситонов, образованных в результате поглощения оптического излучения, и их рекомбинацией в объеме прежде, чем они достигнут интерфейса.

**2.3. Литиевые ионные батареи.** Углеродные наноструктуры рассматриваются как перспективный материал и в более традиционных электрохимических устройствах, в частности в качестве электродного материала для литий-ионных батарей. С тех пор как в 1991 г. компания Sony Corporation освоила их производство, они полностью завоевали рынок перезаряжаемых батарей для портативной электроники, вытеснив никелевые металлогидридные и никель-кадмиевые аналоги. Обладая достаточно высокими значениями удельной мощности и времени жизни, литий-ионные батареи все еще не способны обеспечить энергети-

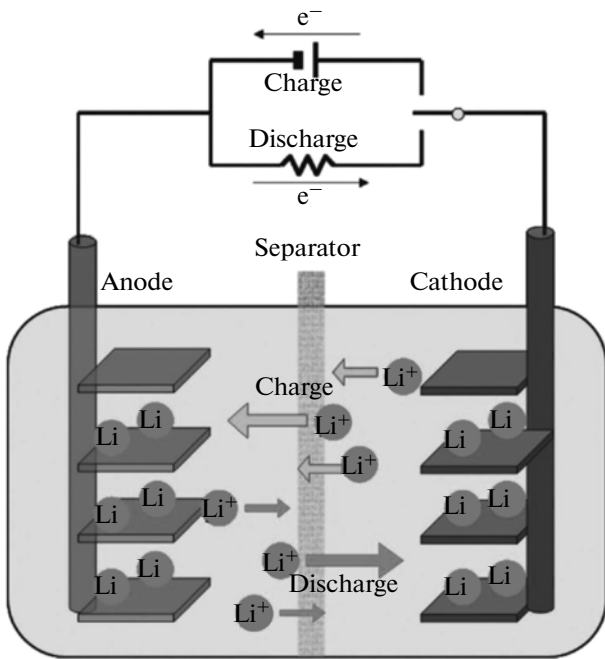


Рис. 2. Иллюстрация работы литий-ионной батареи.

ческие параметры, необходимые для автотранспорта или в стационарной энергетике, например в качестве накопителей в системах возобновляемой энергии, производительность которых чувствительна ко времени суток и погодным условиям.

Принцип работы батареи напоминает “кресло-качалку” [43] (рис. 2). При разрядке батареи ее анод окисляется, выбрасывая в электролит ионы  $\text{Li}^+$ . Достигая катода, поток ионов внедряется в его матрицу (процесс интеркаляции), компенсируя отрицательный заряд, переносимый во внешней цепи электронами. При зарядке идет обратный процесс – интеркаляция ионов происходит на аноде. Высокая энергетическая емкость таких батарей обязана свойствам лития – при его малой массе гравиметрическая емкость (накопленный заряд на единицу массы) составляет 3860 мА ч/г. Анод в коммерческих образцах обычно изготавливают из углеродных материалов, например графита. Это определяет емкость при интеркаляции – один атом  $\text{Li}$  на 6 атомов углерода, что соответствует стехиометрии  $\text{LiC}_6$ . Такой стехиометрии отвечает гравиметрическая емкость заряда 372 мА ч/г. Впервые использование графита в перезаряжаемых батареях было предложено еще в 1938 г. На сегодняшний день графит является основным анодным материалом, поскольку обладает высокой электропроводностью и слабо взаимодействует с ионами лития, что обеспечивает высокую емкость и быструю диффузию ионов. В то же время теоретический предел гравиметрической зарядовой емкости графита накладывает ограничения на возможность создания более энергоемких устройств.

### 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ ПОЛУЧЕНИЯ, ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

**3.1. Суперконденсаторы с электродами на основе нанокуглерода.** В табл. 2 приведены рабочие характеристики симметричных СК, содержащих нанокуглеродные материалы [12]. Эти данные дополнены оценками перепада напряжения на электродах  $\Delta U$ , выполненными в настоящей работе на основании (8):

$$\Delta U = \sqrt{\frac{2E_s}{C_s}}, \quad (10)$$

а также поверхностной плотности заряда в двойном слое  $\sigma$ , определяемой с учетом (10) на основании стандартного соотношения

$$\sigma = \frac{C_s \Delta U}{e\Sigma}. \quad (11)$$

Полученные данные позволяют определить среднее расстояние между зарядами на поверхности двойного слоя  $R = 1/\sqrt{\sigma}$ , также приведенное в табл. 2. Как видно из приведенных экспериментальных данных, в большинстве исследованных систем среднее расстояние между зарядами в двойном слое составляет порядка 1 нм, что соответствует поверхностной плотности заряда  $\sigma \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Электрическое поле, создаваемое таким поверхностным зарядом, определяется соотношением

$$E = 4\pi e\sigma \quad (12)$$

и достигает значений порядка  $10^8 \text{ В/см}$ . Столь высокие поля образуются внутри двойного слоя, в то время как за его пределами величина напряженности электрического поля на порядки ниже, что связано с компенсацией электрического поля, образованного зарядами противоположного знака.

В настоящее время наиболее широко распространенным материалом для электродов коммерческих СК является нанопористый активированный уголь, для которого  $\Sigma$  может превышать  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Зарядовая емкость подобных материалов определяется их удельной электрической емкостью, которая зависит от условий приготовления и находится в диапазоне  $20\text{--}50 \text{ мкФ/см}^2$ . Для материала с  $\Sigma = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$  удельная емкость составляет  $200\text{--}500 \text{ Ф/г}$ . Однако для достижения подобных показателей высокой удельной поверхности недостаточно. Необходимо, чтобы максимальная доля поверхности электрода была доступна для электролита. В случае использования активированного угля в качестве электрода доля доступной для электролита поверхности обычно не превышает нескольких десятков процентов. Это ограничивает рабочие характеристики СК. Кроме того, активированный уголь характеризуется довольно низкой электропроводностью, что, в соответствии с выражением (9), приводит к ограничениям на развиваемую СК электрическую мощность. Типичные значения



Таблица 2. Рабочие характеристики симметричных СК, содержащих наноуглеродные материалы

Материал электрода	Электролит, (концентрация, моль/л)	$C_s, \Phi/\text{г}$	$E_s, \text{Втч/кг}$ ( $P_s, \text{Вт/г}$ )	$\Sigma, \text{м}^2/\text{г}$	Число циклов	$\Delta U, \text{В}$	$\sigma, 10^{14} \text{ см}^{-2}$	$R, \text{нм}$	Примечания, условия получения, технологические детали	Источник
АС	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)	130	—	1310–2860	200	—	—	—	—	[1]
АС	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)	200–320	—	1900–3200	2500	—	—	—	При удельном токе $J = 0.165 \text{ А/г}$	[2]
ALG-C	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2)	198	7.5 (10)	270	10000	0.52	2.38	0.67	Карбонизированный биополимер	[3]
АС	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2)	250–400	—	900–3200	—	—	—	—	Газифицированный пек	[4]
МРС	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2)	200	8 (0.3)	1730	—	0.54	0.39	1.6	На каркасе из мезоструктурированного оксида кремния	[5]
МРС	КОН (6) $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1) TEABF <sub>4</sub> (1)	205 199 113	— — —	1880	—	—	—	—	На каркасе из оксида кремния SBA-16; TEABF <sub>4</sub> в AN	[6]
МРС	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)	206	—	2000	—	—	—	—	На каркасе из оксида кремния; TEABF <sub>4</sub> в AN	[7]
МРС	КОН (6) TEABF <sub>4</sub> (1)	184 115	— —	—	—	—	—	—	—	—
МРС	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1) КОН (6) TEABF <sub>4</sub> (1)	200–220 200–220 <100	4 (1.5) 4 (1.5) 13 (4)	1500 — 1600	—	0.38 — 0.98	0.32	1.8	На каркасе из мезоструктурированного оксида кремния; TEABF <sub>4</sub> в AN	[8]
МРС	TEABF <sub>4</sub> (1.5)	160	30 (1.0)	2700	—	1.16	0.43	1.52	На каркасе из цеолита 13-X; TEABF <sub>4</sub> в AN	[9]
С	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)	175	—	—	—	—	—	—	Селективное извлечение Ti из Ti <sub>2</sub> AlC	[10]
С	TEABF <sub>4</sub> (1)	108	30 ( )	1408	—	1.4	—	—	TEABF <sub>4</sub> в РС	[11]
АС	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)	150	—	—	—	—	—	—	Обработка O <sub>2</sub> при 250°С подняла С от 120 до 150 Ф/г	[12]
АСs	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1)	235–253	—	720–2176	—	—	—	—	—	[13]

Таблица 2. Продолжение

Материал электрода	Электролит, (концентрация, моль/л)	$C_s, \Phi/\Gamma$	$E_s, \text{Втч/кг}$ ( $P_s, \text{Вт/г}$ )	$\Sigma, \text{м}^2/\Gamma$	Число циклов	$\Delta U, \text{В}$	$\sigma, 10^{14} \text{см}^{-2}$	$R, \text{нм}$	Примечания, условия получения, технологические детали	Источник
МРС	КОН (6)	268 173	4 (165) 3 (200)	– –	– –	0.33 0.35			Легирование В и N; повышение С в результате псевдоконденсаторных эффектов	[14]
С	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1) TEABF <sub>4</sub> (1)	264 94	20 (10) 15 (3.5)	750–1300	10000	0.74 1.07	1.6	0.78	Пироллиз биополимера в атмосфере N <sub>2</sub> ; TEABF <sub>4</sub> в AN	[15]
МРС	КОН (6) TEABF <sub>4</sub> (1,5)	225 180	63 (32) 7.7 (10)	2396	700	1.42 0.55	0.84 0.25	1.87 1.96	На наносферах из мезопористого оксида кремния; измерения при токе $J = 1 \text{ А/г}$ и напряжении 0–1.4 В; TEABF <sub>4</sub> в AN	[16]
HPGC	КОН (6)	–	10 (24)	970	–				Комбинация макропористой основы с мезопористыми стенками и микропорами	[17]
С	TEABF <sub>4</sub> (1)	143	–	1270	–				Высокотемпературное хлорирование TiC; размер пор ~0.73 нм; TEABF <sub>4</sub> в AN	[18]
SWCNT	TEABF <sub>4</sub> (1)	80	69 (43)	–	–	2.49			Плотноупакованные ориентированные УНТ; TEABF <sub>4</sub> в РС	[19]
SWCNT	LiClO <sub>4</sub> (1)	140	44 (198)	–	–	1.5			Метод CVD; пленка; LiClO <sub>4</sub> (1) в EC/DEC/DMS	[20]
SWCNT	TEABF <sub>4</sub> (1)	160	94 (210)	–	1000	2.06			Рабочее напряжение до 4 В; TEABF <sub>4</sub> в РС	[21]
MWCNT	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	113	0.56 (8)	430	–	0.19	0.31	1.79	Массив запутанных УНТ с открытой пористой структурой	[22]
SWCNT	КОН (7.5)	180	7 (20)	–	–	0.53			С ростом температуры отжига $C_s$ возрастает	[23]
SWCNT	PVA (1) LiPF <sub>6</sub> (1)	90–120	6 (23)	–	–	0.69			Осаждение SWCNT на PET	[24]

Таблица 2. Окончание

Материал электрода	Электролит, (концентрация, моль/л)	$C_s, \Phi/\text{г}$	$E_{s^*}, \text{Втч/кг}$ ( $P_s, \text{Вт/г}$ )	$\Sigma, \text{м}^2/\text{г}$	Число циклов	$\Delta U, \text{В}$	$\sigma, 10^{14} \text{ см}^{-2}$	$R, \text{нм}$	Примечания, условия получения, технологические детали	Источник
SWCNT	$\text{H}_2\text{SO}_4$	200	–	–	40000	–	–	–	Органический электролит $\text{LiPF}_6(1)$ в EC/DEC	[25]
	$\text{LiPF}_6(1)$	160	47 (200)	–	–	1.45	–	–	–	–
CNT	KOH (1)	144	–	–	–	–	–	–	УНТ ориентированы	[26]
	[BMm]Cl	88	13 (1.5)	–	–	1.03	–	–	–	–
SWCNT	TEABF <sub>4</sub> (1)	114	25 (99)	2240	–	1.25	0.4	1.59	Рекордная удельная поверхность для УНТ; TEABF <sub>4</sub> в PC	[27]
CNT/PANI	PVA	331	7.1 (2.2)	–	1000	0.39	–	–	PVA в $\text{H}_2\text{SO}_4$	[28]
RGO	KOH (5.5)	135	–	–	–	–	–	–	Графен восстановлен гидразином; TEABF <sub>4</sub> в PC	[29]
	TEABF <sub>4</sub> (1)	99	–	–	–	–	–	–	–	–
RGO	[BMm]BF <sub>4</sub>	166	20 (75)	3100	10000	0.93	0.3	1.82	При удельном токе $J = 2.5 \text{ А/г}$ ; [BMm]BF <sub>4</sub> AN	[30]
RGO	KOH	205	10 (28)	–	1200	0.59	–	–	При удельном токе $J = 0.5 \text{ А/г}$	[31]
RGO	[EMm]BF <sub>4</sub>	100–250	86 (10)	–	–	2.5	–	–	Искривленные слои; удельная энергоемкость до 130 Вт ч/г при 80°C	[32]
RGO	TEABF <sub>4</sub> (1)	225	48 (800)	–	10000	1.24	–	–	N-легирование; TEABF <sub>4</sub> в AN	[33]
RGO	[EMm]BF <sub>4</sub>	273	151 (780)	–	10000	2	–	–	При удельном токе $J = 100 \text{ А/г}$ ; вода предотвращает слипание графеновых слоев	[34]
RGO/PANI	$\text{H}_2\text{SO}_4(1)$	210	19 (5)	–	800	0.81	–	–	Пленка; при удельном токе $J = 3 \text{ А/г}$	[35]
RGO/RuO <sub>2</sub>	$\text{H}_2\text{SO}_4(1)$	570	20 (10)	–	1000	0.5	–	–	–	[36]

Примечания. MPC – мезопористый углерод; HPGC – графитизированный углерод с иерархической пористой структурой; SWCNT – однослойные углеродные нанотрубки; MWCNT – многослойные углеродные нанотрубки; RGO – восстановленный оксид графена; [BMm]BF<sub>4</sub> – 1-бутил-3-метиллимазол тетрафторборат; PVA – поливиниловый спирт; CR – удержание заряда; SE – кулоновская эффективность; CVD – химическое осаждение паров; EC – этилен карбонат; PC – пропилен карбонат; DEC – диэтилкарбонат; DMC – диметилкарбонат; AN – ацетонитрил. Ссылки на источники приведены в Приложении.

удельной энергоемкости (4–5 Вт ч/кг), удельной мощности при разрядке (1–2 кВт/кг) и удельной электрической емкости в несколько десятков Ф/г [44] явно не удовлетворяют современным требованиям, выдвигаемым в связи с разработкой гибридных автомобильных двигателей на основе СК. Поэтому ключевой проблемой для создания высокоэффективных СК является использование материалов с хорошей проводимостью и высокой удельной поверхностью, которая в максимальной степени доступна для электролита.

В последние годы в качестве основы для подобных материалов применяются такие наноматериалы, как углеродные нанотрубки и графен. Удачное сочетание физико-химических свойств (высокая удельная поверхность, хорошая электропроводность, высокая механическая и химическая стабильность), присущих УНТ, делает их одним из наиболее перспективных материалов для электродов СК. Удельная поверхность однослойных УНТ изменяется в зависимости от условий синтеза от 240 до 1250 м<sup>2</sup>/г, что приближается к предельно достижимому значению  $\Sigma_{\max} = 1340 \text{ м}^2/\text{г}$  (см. оценку выше). Измеренное значение удельной емкости таких электродов  $C_s \approx 180 \text{ Ф/г}$ , выделяемая мощность достигает значений  $P_s \approx 20 \text{ Вт/г}$ , а удельная энергоемкость  $E_s$  составляет величину  $\approx 7 \text{ Вт ч/кг}$  (или 25 Дж/г) [15].

Проанализируем приведенные данные с точки зрения предельно достижимых значений параметров СК. По выражению (8) указанные данные соответствуют среднему значению перепада потенциала на двойном слое  $\Delta U = \sqrt{2E_s/C_s} \approx 0.53 \text{ В}$ . С другой стороны, удельная емкость СК выражается через перепад потенциала на двойном слое и поверхностную плотность заряда стандартным соотношением  $C_s = e\Sigma/\Delta U$ . Это позволяет определить поверхностную плотность зарядов в СК рассматриваемого типа  $\sigma = C_s \Delta U / e \approx 0.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Такая плотность соответствует среднему расстоянию между ионами в двойном слое  $R = 1/\sqrt{\sigma} \approx 1.4 \times 10^{-7} \text{ см}$ . Учитывая, что расстояние между атомами углерода на гексагональной поверхности УНТ и графена составляет  $1.4 \times 10^{-8} \text{ см}$ , из выполненной оценки можно сделать вывод, что степень заполнения такой поверхности в условиях описанного эксперимента составляет порядка 1%. Еще ниже значение соответствующего показателя для материала электрода, изготовленного на основе многослойных УНТ, которые синтезированы методом CVD [45]. В этом случае материал с удельной поверхностью 430 м<sup>2</sup>/г характеризуется удельной емкостью 113 Ф/г при удельной энергоемкости около 2 Дж/г и мощности энерговыделения при разрядке 8 Вт/г. Оценки, выполненные на основании приведенных выше соотношений, указы-

вают на величину поверхностной плотности заряда  $0.31 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , которая несколько ниже соответствующего показателя для материала катода, изготовленного на основе однослойных УНТ. Такое различие объясняется более низким значением доступной удельной поверхности многослойных УНТ по сравнению с однослойными.

Удачный пример использования однослойных УНТ в качестве материала для электродов СК приведен в работе [45], авторы которой применили для этой цели массив вертикально ориентированных УНТ высотой 20–50 мкм, объединенных в жгуты диаметром 15–20 нм. Массив с одной стороны покрывался диэлектрическим слоем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 15–40 мкм и проводящей пленкой ZnO, легированной алюминием, которая имела толщину 20 нм и исполняла функцию контрэлектрода. Предварительные измерения указывают на возможность достижения удельной энергоемкости материала на уровне 35 Дж/г, что ставит СК на основе однослойных УНТ в один ряд с лучшими устройствами подобного типа, работающими на основе других пористых материалов.

Проблема доступности для ионов поверхности пористого материала, используемого в качестве электрода СК, возникает также в случае применения такого материала, как графен. Как известно, графеновые листы проявляют тенденцию к слипанию и образованию плотных пленок, что затрудняет проникновение сольватированных ионов электролита во внутренние слои таких пленок. Поэтому показатели электродных материалов, изготовленных на основе чистого графена, весьма ограничены (см. табл. 2). Наиболее высокие результаты достигнуты авторами работы [46], которым удалось создать материал электродов для СК на основе оксида графена, имеющий удельную поверхность около 2000 м<sup>2</sup>/г, удельную емкость до 180 Ф/г и напряжение на электродах около 3.5 В. Это соответствует удельной энергоемкости на уровне 300 Вт ч/кг, что заметно превышает типичные значения, полученные в других работах и приведенные в табл. 2. Важно отметить, что указанные показатели сохраняют стабильность в широком температурном диапазоне от –50 до 80°C. Согласно оценкам, выполненным на основании соотношения (11), поверхностная плотность зарядов в двойном слое такого СК достигает значения  $2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует среднему расстоянию между зарядами  $\approx 0.7 \text{ нм}$ . Как видно, даже для материала с рекордными показателями расстояние между зарядами в двойном слое значительно превышает расстояние между атомами углерода в решетке графена.

Тем самым оценки указывают на значительные резервы повышения удельной емкости электродов на основе УНТ. В соответствии с этим выводом основное направление повышения удельных характеристик такого материала связано с моди-

фикацией расположения УНТ в материале, обеспечивающей максимально свободный доступ ионов ко всей его поверхности. В этом отношении большой интерес вызывают гибридные системы, представляющие собой комбинацию различных нанокристаллических структур. Показательным примером подобных систем могут служить гибридные структуры, содержащие как УНТ, так и графеновые листы. Одна из таких структур, показанная схематически на рис. 3, представляет собой стопку графеновых листов, отделенных друг от друга столбиками нанотрубок [47]. Такая структура отличается низким удельным весом и высокой доступностью всей поверхности для ионов электролита. Выращивание указанных структур производится в результате роста массивов вертикально ориентированных УНТ в пространстве между листами графена. При умеренном значении удельной поверхности ( $215 \text{ м}^2/\text{г}$ ) наблюдается достаточно высокое значение удельной электрической емкости ( $110 \text{ Ф/г}$ ). Однако величина указанного показателя резко возрастает при переходе в режим псевдоконденсатора, который осуществляется в результате покрытия структуры слоем щелочи  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . В этом случае удельная емкость достигает значения  $1065 \text{ Ф/г}$  при токе зарядки  $22.1 \text{ А/г}$ . При этом удельная энергоёмкость электрода составляет  $126 \text{ Дж/г}$ . Важная отличительная особенность рассмотренной структуры связана с возможностью оптимизации ее параметров посредством изменения расстояния между графеновыми листами и между соседними нанотрубками в массиве.

Еще один пример нестандартного подхода к созданию материала для электродов СК продемонстрирован авторами работы [48], которым, благодаря использованию термической обработки в парах калия, удалось преобразовать массив вертикально ориентированных многослойных УНТ в массив, содержащий, наряду с УНТ, также вертикально ориентированные графеновые наноленты. В результате такой обработки удельная поверхность материала возросла от  $191$  до  $308 \text{ м}^2/\text{г}$ , а его удельная электрическая емкость увеличилась примерно в 4 раза и достигла значения  $106.2 \text{ Ф/г}$ . Непропорциональный характер зависимости удельной электрической емкости от удельной поверхности указывает на то, что увеличение удельной электрической емкости материала в значительной степени обусловлено более высокой доступностью поверхности материала для ионов электролита.

В последнее время возрос интерес к разработке материалов для электродов СК на основе полимеров с присадкой графена [49–51]. Такая модификация приводит к значительным изменениям характеристик полученного композита. Небольшого количества (менее 1%) такой присадки достаточно, чтобы повысить проводимость материала более чем на 10 порядков величины и тем

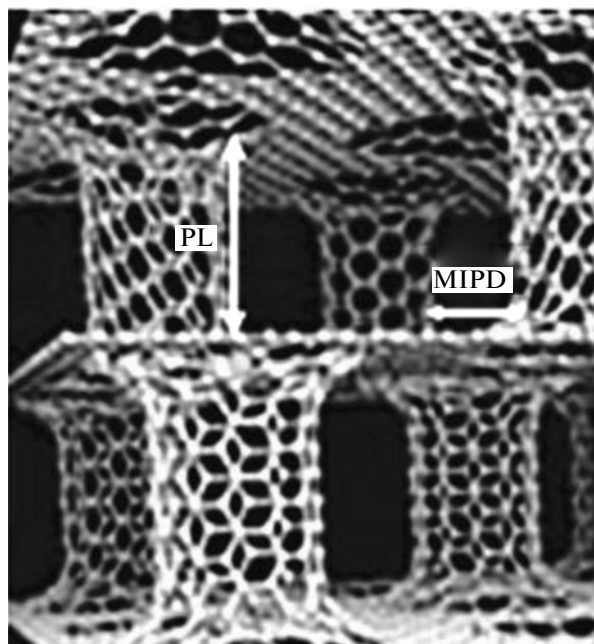
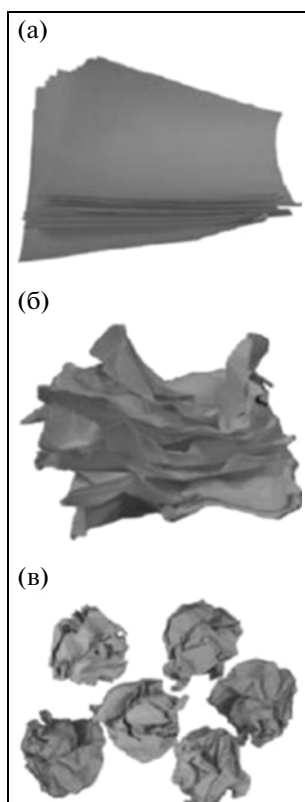


Рис. 3. Гибридная структура, содержащая графеновые листы, отделенные друг от друга массивами вертикально ориентированных УНТ [47].

самым перевести материал из класса диэлектриков в класс проводников. Прозрачные гибкие проводящие композитные материалы на основе полимеров с присадкой графена имеют значительные перспективы использования в энергетике и, в частности, в технологии СК. Примером такого композитного материала может служить нанокompозит графен–полианилин, который хорошо себя зарекомендовал в качестве электродного материала. Использование присадки оксида графена к полианилину приводит к увеличению удельной емкости материала с  $216$  до  $531 \text{ Ф/г}$  [21]. Еще эффективнее оказывается использование в качестве присадки восстановленного оксида графена, имеющего значительно более высокую проводимость [49]. С этой целью частицы полианилина диаметром  $2 \text{ нм}$  наносились на поверхность графеновых листов. В результате емкость композита достигла значения  $1046 \text{ Ф/г}$  при энергоёмкости  $39 \text{ Вт ч/кг}$  и удельной мощности  $70 \text{ Вт/г}$ . Это соответствует перепаду потенциала на двойном слое  $\Delta U = 0.52 \text{ В}$ . Дальнейшее развитие указанного подхода [50] привело к разработке композитного материала полианилин–графен, обладающего в режиме псевдоконденсатора еще более высокой электрической емкостью ( $1130 \text{ Ф/г}$ ). В этом случае композит использовался в форме нановолокон. Хорошие результаты получаются при приготовлении композитного материала на основе полианилина с присадкой оксида графена с последующим восстановлением оксида [51]. В этом случае удельная электрическая емкость материала достигает зна-



**Рис. 4.** Схематическое изображение образцов графена, использованных в эксперименте: (а) — исходные плоские листы, (б) — смятые листы, (в) — графеновые комки.

чения 1126 Ф/г. Характеристики композитных материалов на основе полимеров с присадкой графена приведены в табл. 3, где указаны также подход к получению композитного материала и область его использования.

Основная трудность, возникающая при использовании графена в качестве электродов СК, связана с тенденцией графеновых листов к агрегации. Это приводит к уменьшению удельной поверхности электродов, доступной для заряженных частиц, и, соответственно, к снижению емкости СК. Интересный подход к преодолению указанной проблемы реализован авторами работы [52], которым удалось предотвратить агрегацию индивидуальных листов графена, придав им форму бумажного комка. На рис. 4 схематически показана структура образцов графена, использованных в эксперименте.

Для получения плоских листов графена применялся стандартный метод Хаммерса, основанный на окислении графита с последующей эксфолиацией листов, их восстановлением с помощью гидразина и очисткой. Для получения смятых графеновых комков использовался разработанный ранее метод аэрозольного распыления. Исходные образцы графена, а также графеновые комки под-

вергались отжигу в течение 30 минут в атмосфере азота при температуре 600°C.

Такой же процедуре подвергался композит, составленный из частиц плоского и смятого графена в отношении 25 : 90 (по массе). Описанные выше образцы графена подвергались электрохимическим испытаниям в качестве симметрично расположенных электродов. С этой целью образцы бумаги из плоского графена нарезались на кусочки нужной площади массой от 2 до 16 мг, а образцы смятого графена и композита такой же массы заливались водой и наносились в виде суспензии на поверхность. При электрохимических испытаниях проводились стандартные процедуры измерения импеданса и постоянных токов зарядки/разрядки в конфигурации. В качестве электролита применялся раствор КОН (с молярностью 5 М), а сепаратором служила фильтровальная бумага. Испытания показали, что емкость СК на основе образцов графена трех модификаций сохраняется на неизменном уровне после нескольких тысяч циклов зарядка–разрядка. Длительность каждого цикла составляет 4 мин. Как следует из результатов измерений, выполненных при токе зарядки 0.1 А/г, удельная емкость СК, изготовленного на основе плоских графеновых листов (рис. 4а), смятых графеновых листов (рис. 4б) и графеновых комков (рис. 4в), составила значения 122, 141 и 150 Ф/г соответственно. С ростом тока зарядки, однако, величина удельной емкости падает, достигая в случае плоских графеновых и смятых графеновых листов значений порядка 10 Ф/г при токе зарядки 2 А/г. Значительное снижение удельной емкости СК наблюдается также в случае плоских и смятых графеновых листов при увеличении массы графенового электрода. Указанный эффект снижения удельной емкости СК в результате увеличения тока зарядки или повышения массы электрода практически не наблюдается при использовании в качестве электрода смятых графеновых комочков. Такой результат указывает на повышенную степень доступности всей поверхности электрода для ионов, содержащихся в электролите в случае использования электродов на основе графеновых комочков.

**3.2. Солнечные элементы с использованием наноуглеродных материалов.** Как было указано выше, в основе одной из модификаций солнечного элемента (СЭ) лежит гетеропереход между полупроводящими материалами с различными положениями уровня Ферми, преодоление которого свободными электронами (дырками), образующимися в результате солнечного облучения, приводит к разделению зарядов и, соответственно, образованию разности потенциалов. Выше были кратко описаны подходы к получению фотовольтаического эффекта при использовании проводящих полимеров с присадкой фуллерена  $C_{60}$ , который характеризуется аномально высоким сред-

Таблица 3. Синтез, электрические свойства и применение композитов на основе полимеров с присадкой графена

Композит	Метод синтеза	Проводимость/ сопротивление	Применение	Источник
PPy/rGO	<i>In situ</i> *		Литиевая батарея	[1]
Графен/PTMA	Смешение в растворе		Литиевая батарея	[2]
LMO/PEDOT/графен	<i>In situ</i> **		Литиевая батарея	[3]
PANI/SnO <sub>2</sub> /rGO	<i>In situ</i> **		Литиевая батарея	[4]
PEO/MoO <sub>2</sub> /графен	Смешение в растворе		Литиевая батарея	[5]
PANI/GO	<i>In situ</i> **	1000 См/м	Суперконденсатор	[6]
rGO/PANI	<i>In situ</i> **		Суперконденсатор	[7–12]
SG/PANI	<i>In situ</i> **	560 См/м		[13]
SSG/PANI	<i>In situ</i> **	40.3 См/м	Суперконденсатор	[14]
Пленка rGO/PANI	<i>In situ</i> *		Суперконденсатор	[15–17]
Нановолокна rGO/PANI	Смешение в растворе	550 См/м	Суперконденсатор	[18]
GNS/CNT/PANI	Смешение в растворе		Суперконденсатор	[19]
SG/PPy	<i>In situ</i> *	514 См/м	Суперконденсатор	[20]
rGO/PPy	<i>In situ</i> *		Суперконденсатор	[21]
GO/PPy	<i>In situ</i> *	87 См/м	Суперконденсатор	[22]
rGO/PPy	<i>In situ</i> **	685 См/м	Суперконденсатор	[23]
rGO/PPy	<i>In situ</i> **		Суперконденсатор	[24, 25]
rGO/PPy	<i>In situ</i> **	415 См/м	Суперконденсатор	[26]
Нанопроволоки rGO/PPy	Многослойное осаждение		Суперконденсатор	[27]
rGO/CNT/PPy	Смешение в растворе	1.530 См/м	Суперконденсатор	[28]
Многослойный rGO/PEDOT	<i>In situ</i> *	–	Суперконденсатор	[29]
rGO/PEDOT	<i>In situ</i> **	–	Суперконденсатор	[24]
rGO/PEDOT	<i>In situ</i> **	2 См/м	Суперконденсатор	[30]
rGO/PEDOT:PSS	Смешение в растворе	80 ± 10 Ом/square	Суперконденсатор	[31]
rGO/PEDOT: PSS	Смешение в растворе	2.3 Ом/square	TCEs	[32]
PIC-GO/PEDOT	Смешение в растворе		TCEs	[33]
PIC-GO/PЗНТ	Смешение в растворе		TCEs	[34]
GQDs/PЗНТ	Смешение в растворе		OPVs	[35]
G-PЗНТ/C <sub>60</sub>	Смешение в растворе		OPVs	[36]
FLGs/PEDOT:PSS	Смешение в растворе		OPVs	[37]
Бутиламин графен/PEDOT:PSS	Смешение в растворе		OPVs	[38]
CCG-GCN	<i>In situ</i> **	280 См/м	OPVs	[39]
rGO/PDDA	Смешение в растворе		OPVs	[40]
PEO/GO	Смешение в растворе	9 См/м		[41]
SGO/PBI	Смешение в растворе	5.2 См/м	ORR	[42]

Примечания. CCG – химически модифицированный графен; FLG – графен, состоящий из нескольких слоев; GO – оксид графена; GQD – квантовые точки на основе графена; GCN – графитизированный карбонитрид; OPV – органический фото-вольтаик; ORR – реакция восстановления; PЗНТ – поли(3-гексилтиофен); PANI – полианилин; PBI – полибензимидазол; PDDA – поли(диаллилдиметиламмоний хлорид); PEDOT – поли(3,4-этилендиокситиофен); PEO – поли(этиленоксид); PIC – фенил изоцианат; PPy – полипирол; PSS – поли(натрий 5-стиролсульфонат); PTMA – поли(2,2,6,6-тетраметилпиперидинокси-4-ил метакрилат); rGO – восстановленный оксид графена; SG – сульфонируемый графен; SGO – сульфонируемый оксид графена; SSG – графен, стабилизированный додецил бензолсульфонатом натрия; TCE – прозрачные проводящие электроды. Ссылки на источники приведены в Приложении.

\* *In situ* химическая полимеризация.

\*\* *In situ* полимеризация в растворе.

ством к электрону. Однако введение в полимерный материал молекул фуллерена не обеспечивает подвижности носителей, достаточно высокой для эффективной работы СЭ. Более привлекательным представляется использование в этом качестве УНТ, в которых высокое сродство к электрону сочетается с хорошей электропроводностью. Таким образом, УНТ играют в солнечных элементах двойную роль: с одной стороны, они являются акцептором свободных электронов, образующихся под действием солнечного излучения, а с другой стороны, они обеспечивают транспорт электронов по полимерной матрице в межэлектродном промежутке. При этом электропроводность полимерного материала определяется перколяционной проводимостью, которая обеспечивается распределенными по объему матрицы нанотрубками. Благодаря повышенной электронной проводимости композитных материалов с присадкой УНТ возникает возможность преодолеть основную проблему, связанную с малым временем рекомбинации носителей по сравнению с временем диффузии и ограничивающую эффективность СЭ. Другими словами, это позволяет увеличить толщину поглощающей пленки СЭ без потери носителей за счет рекомбинации.

Среди ранних публикаций (например, [53–57]), посвященных исследованию фотовольтаического эффекта в полимерных материалах с присадкой УНТ, наибольший интерес представляет работа [57], в которой сообщается об изготовлении и исследовании пленок поли(3-октилтиофена) (P3OT) с добавлением однослойных УНТ. Пленки располагались на кварцевых подложках, покрытых прозрачным слоем оксида индия–олова. При содержании УНТ в композите менее 1% облучение таких пленок видимым светом приводит к формированию на электродах напряжения величиной 0.7–0.9 В.

Наряду с композитными материалами, в которых УНТ равномерно распределены по объему полимерной матрицы, в качестве рабочего материала для СЭ используются композиты, в которых нанотрубки, упорядоченные в вертикально ориентированный массив, погружены в полимерную матрицу [58]. В такой структуре оптимальное соотношение между характерными временами диффузии и рекомбинации носителей обеспечивается посредством изменения среднего расстояния между нанотрубками в массиве.

В последние годы внимание исследователей привлечено к возможности использования графена в качестве присадки к полимерной матрице в фотовольтаических устройствах, которые служат лабораторным прообразом СЭ. Графен обладает высокой электропроводностью и сродством к электрону, поэтому он, подобно нанотрубкам, может играть двойную роль в СЭ – в качестве акцептора электронов и канала для их транспорти-

ровки. При этом присадка графена к полимерной матрице может обеспечивать транспортировку не только для электронов, но и для дырок. Кроме того, графен практически прозрачен для оптического излучения, что позволяет создавать на его основе гибкие прозрачные пленки для использования в качестве поглощающей среды в СЭ. Так, авторы [59] в результате термического восстановления пленки из оксида графена получили пленку графена толщиной 10 нм, которая характеризуется коэффициентом пропускания для видимого света более 70% и проводимостью 550 См/см. Эта пленка совмещала функцию окна и электрода в СЭ на основе полимера с присадкой красителя. Плотность фототока, развиваемого данным СЭ, составила 1.01 мА/см<sup>2</sup> при напряжении холостого хода 0.7 В и полном коэффициенте преобразования солнечного излучения в электричество 0.26%.

Невысокие показатели, характеризующие цитируемую работу, обусловлены низким качеством графеновых листов, используемых в эксперименте. Некоторого увеличения этих показателей удастся достичь в результате функционализации графена большими молекулами, такими, как натриевая соль пирен-сульфонной кислоты (PyS) и двунариевая соль 3,4,9,10-перилен-тетракарбокисильного диимида бис-бензолсульфонной кислоты (PDI) [60]. В результате функционализации существенно возросла проводимость пленок, а полный коэффициент преобразования солнечного излучения СЭ поднялся до 1.12%.

Эксперименты показали, что параметры СЭ на основе графеновой пленки весьма чувствительны к качеству графена. Обычно при массовом производстве графена с использованием метода Хаммерса [33] получают графеновые чешуйки размером порядка нескольких микрон. Пленка, изготовленная из таких чешуек, характеризуется относительно высоким удельным сопротивлением, что связано с большим количеством контактов между индивидуальными чешуйками. Эффективный подход к преодолению этой проблемы включает использование УНТ в качестве присадки к графеновым пленкам [61, 62]. Подобная модификация приводит к снижению сопротивления пленок и повышению их прозрачности. Так, удельное сопротивление графеновой пленки с присадкой УНТ составило 240 Ом/square<sup>1</sup> при коэффициенте пропускания оптического излучения 86% [61].

Следует отметить, что идея совмещения различных типов наноуглеродных материалов в еди-

<sup>1</sup> Размерность, используемая для удельного электрического сопротивления пленки при ее однородной толщине; соответствующая величина в англоязычной литературе получила название “sheet resistance”. Подробнее о практике использования этой размерности см. [http://en.wikipedia.org/wiki/Sheet\\_resistance](http://en.wikipedia.org/wiki/Sheet_resistance).



ном нанокompозите с целью повышения рабочих характеристик СЭ оказалась весьма плодотворной. Так, присадка графена к композиту РЗНТ/ $C_{60}$  привела к трехкратному увеличению эффективности преобразования энергии солнечного излучения в электричество [63]. В этом случае графен проявляет себя как эффективное средство транспортировки дырок. Идея совмещения традиционных полупроводниковых материалов с углеродными наноструктурами нашла свое воплощение в концепции СЭ на основе квантовых точек [64–71]. Такие квантовые точки являются источниками электронно-дырочных пар, образующихся под действием солнечного излучения. До недавнего времени параметры фотовольтаических элементов на основе квантовых точек, содержащих углеродные наноструктуры (фуллерены, нанотрубки, графен), оставались на весьма невысоком уровне: коэффициент преобразования света в электричество в системе квантовая точка CdS–УНТ не превышал 5%. Более чем трехкратного (до 16%) увеличения указанного показателя удалось достигнуть в результате использования в качестве электронного акцептора однослойных графеновых листов вместо УНТ [73]. В этом случае квантовые точки из частиц CdS размером около 5 нм распределены по поверхности графенового листа, наличие которого не только обеспечивает сбор фотоэлектронов, генерируемых квантовыми точками, но также способствует их транспортировке на анод.

Типичная конфигурация фотовольтаического устройства на основе графена и квантовых точек CdS показана на рис. 5 [73]. В этой конфигурации графеновые слои перемежаются массивами квантовых точек. Поглощение солнечного излучения квантовыми точками вызывает их ионизацию, в результате чего образующиеся свободные электроны захватываются графеном и транспортируются на электрод. Благодаря ничтожному расстоянию между графеновым листом и квантовыми точками удается избежать потерь свободных электронов, связанных с электрон-дырочной рекомбинацией. Преимущество использования графена в таких системах обусловлены его прозрачностью, возможностью относительно недорогого получения материала в больших количествах, высокой подвижностью зарядов, а также большой удельной поверхностью. Наряду с этим, использование графена позволяет добиться более высокой степени однородности распределения квантовых точек по объему материала и тем самым оптимизировать процесс поглощения солнечного излучения.

Отметим, что наряду с описанной выше конфигурацией фотовольтаического устройства на основе квантовых точек, где графен используется и в качестве акцептора электронов, и в качестве канала для их транспортировки, была исследована другая конфигурация, в которой небольшие

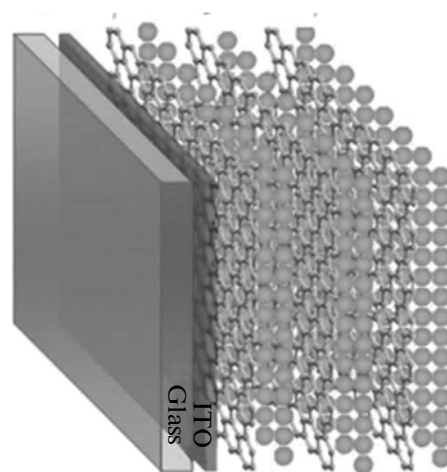


Рис. 5. Схематическое изображение конфигурации фотовольтаического устройства на основе квантовых точек и графена [73].

графеновые хлопья (размером 3–5 нм) служили в качестве квантовых точек, а транспортировка носителей осуществлялась по проводящему полимеру РЗНТ [74]. Несмотря на очевидные успехи исследований в области фотовольтаических систем на основе нанокуглеродных материалов, эти исследования пока не привели к созданию высокоэффективных СЭ, способных конкурировать с традиционными устройствами подобного рода. Можно, однако, надеяться, что наблюдаемая тенденция к постоянному росту характеристик подобных устройств приведет в ближайшем времени к существенному прорыву в этом направлении, который ознаменуется появлением нового класса промышленных систем с использованием нанокуглерода.

**3.3. Литиевые ионные батареи.** В настоящее время наиболее употребительным материалом для анода в литиевых ионных батареях является аморфный графит. С появлением на рынке углеродных наноструктур внимание исследователей обратилось к возможности использования различных модификаций нанокуглерода в качестве альтернативных материалов. В принципе, увеличение емкости могло бы наличие пор или образование таких компонентов, как  $Li_2$  в полимерах с межслоевым расстоянием порядка 0,4 нм. Но наибольший масштаб приобрели работы по использованию УНТ как возможной замены графита в качестве анодного материала. Ключевыми факторами, определяющими потенциал УНТ, являются большая площадь контакта электрод–электролит, приводящая к повышенной скорости перезарядки, химическая стабильность, низкое сопротивление, механическая прочность, большая активированная поверхность. Применительно к анодным материалам УНТ использовались либо в качестве матрицы, либо как проводящая

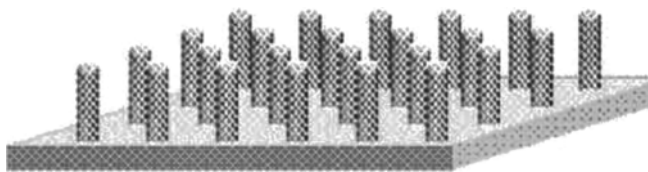


Рис. 6. Схематичное представление конфигурации электрода на основе массива вертикально ориентированных УНТ (VA-CNT).

добавка. Сводки результатов, полученных во множестве лабораторий, содержатся в ряде обзоров [11, 75, 76].

Интеркаляция лития позволила здесь превзойти теоретический максимум емкости, характерный для графита. Число ионов лития (в расчете на 6 атомов углерода) для одностенных нанотрубок может достигать 1.2–1.6 против 1 для графита, что означает увеличение обратимой емкости от значения 372 мА ч/г, соответствующего графиту, до 450–600 мА ч/г. За счет механического перемалывания и химического травления эти цифры можно увеличить до 2.1–2.7 ионов, что соответствует 790 и 1000 мА ч/г [11, 75].

В то же время при использовании УНТ возникают проблемы, связанные с образованием необратимой емкости, в результате формирования твердого межфазного слоя на углеродной поверхности, и гистерезиса между процессами зарядки и разрядки, обусловленного особенностями кинетики интеркаляции ионов лития. Преодолеть эти проблемы оказалось возможным в результате разработки специальной конструкции электрода. Наибольшее внимание привлекла конфигурация электрода в виде массива вертикально ориентированных УНТ (VA-CNT), схематически показанная на рис. 6. Использование подобной конфигурации позволяет улучшить контакт нанотрубок с токовым коллектором и способствует увеличению диффузионной подвижности ионов, что повышает допустимую скорость перезарядки [77]. Хорошие результаты были получены при поддержке вертикально ориентированных нанотрубок тонкой никелевой пленкой, действующей как эффективный токовый коллектор.

Емкость подобной системы и ее циклическая стабильность заметно выше в сравнении как с графитом, так и с материалом из случайно ориентированных УНТ. По данным [78] обратимая емкость системы вертикально ориентированных многослойных УНТ, снизившись при перезарядке с величины 980 мА ч/г, стабилизировалась после 10 циклов на уровне 750 мА ч/г. При использовании массива со случайной ориентацией аналогичные цифры заметно меньше: емкость снижается примерно втрое (от 158 до 58 мА ч/г) за 35 циклов.

Эффективный подход к реализации потенциала УНТ связан с использованием гибридных материалов. В частности, присадка УНТ к матрице из графита улучшает такие эксплуатационные характеристики электрода, как устойчивость при быстрой перезарядке, срок службы, экологическая безопасность. Например, при добавлении 10% многослойных УНТ графитовый анод сохраняет емкость на неизменном уровне в течение 50 циклов. По данным обзора [11], присадка в виде нанотрубок уже сейчас активно используется в литий-ионных батареях для бытовой электроники: мобильных телефонов и ноутбуков.

УНТ хорошо себя зарекомендовали в качестве проводящей присадки к таким катодным материалам, как оксиды металлов или фосфаты лития, например,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Так, введение многослойных УНТ (MWCNT) в качестве проводящей присадки в аэрогель из  $\text{V}_2\text{O}_5$ , т.е. создание нанокompозита  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MWCNT}$ , обеспечило высокую емкость в сочетании со способностью к удержанию заряда. Чтобы использовать высокую проводимость SWCNT, не блокируя доступ электролита к катоду из  $\text{V}_2\text{O}_5$ , в работе [79] использовалось морфологическое соответствие УНТ и оксидных лент. Полученный нанокompозит  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SWNT}$  обладал высоким удельным объемом пор, что обеспечивало хороший доступ электролита к электроду и, как следствие, высокую удельную емкость — 452 мА ч/г. При этом до 65% емкости сохраняется, когда скорость разрядки возрастает со 112 до 2800 мА/г. Заметим, что типичные значения гравиметрической емкости для катода в коммерческих образцах составляет примерно 120–150 мА ч/г.

Авторы аналитического обзора [11] цитируют неопубликованную работу W. Lu, в которой использовались одновременно свойства вертикально ориентированного массива нанотрубок (VA-CNT) и оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ . В качестве анода использовалась структура VA-CNT, а в качестве катода та же структура, но защищенная коаксиальным покрытием из оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ , т.е. композит  $\text{V}_2\text{O}_5$ -VA-CNT. Значения максимального удельного заряда анода и катода составляли 600 и 368 мА ч/г соответственно. Такие значения позволили обеспечить достаточно высокие значения энергетических характеристик: до 300 Вт ч/кг по удельной энергии при 12 кВт/кг по удельной мощности. Мощность разработанного устройства примерно на порядок превосходит значения от 0.3 до 1.5 кВт/кг, типичные для современного уровня, что обеспечено за счет способности устройства к быстрой перезарядке. Кроме того, использование в качестве электролита ионных жидкостей (солей с температурой плавления до 100°C) с превосходными экологическими свойствами обеспечивает его безопасную и долгую эксплуатацию. В итоге с использованием VA-CNT

электродов удалось преодолеть многие проблемы, характерные для сегодняшнего уровня развития литий-ионных батарей, т.е. ограничения по емкости, мощности, безопасности и долговечности. Однако для создания устройств с высокой энергоемкостью при хорошей совместимости электродов и электролита необходимо проведение новых исследований.

Благодаря высокой электропроводности, большой удельной поверхности и хорошей электрохимической стабильности в качестве перспективного анодного материала может рассматриваться также графен. Хотя чистому графену присуще то же ограничение, что и в случае с графитом, — при интеркаляции 6 атомов углерода могут связывать только один ион лития. Поэтому вызывают сомнения встречающиеся в литературе утверждения, что исходные (неупорядоченные) графеновые листы в качестве анодного материала могут обеспечивать высокую обратимую емкость порядка 800–1000 мА ч/г, т.е. в 2–2.5 раза выше, чем могло бы быть при образовании  $\text{LiC}_6$  [75, 80, 81]. В то же время для преодоления этого ограничения существует много возможностей, связанных с образованием гибридных материалов с оксидами металлов, введением допирующих элементов (бора, азота, фосфора и др.) или контролируемым синтезом слоистых структур. По-видимому, наибольшие усилия были сосредоточены на разработке гибридных композитов, включающих графен. Например, графен, декорированный наночастицами  $\text{SnO}_2$ , обеспечил емкость 810 мА ч/г при хорошей циклической стабильности. Подобный композит подавляет дефекты, присущие его составляющим: оксид металла увеличивает емкость, а графен снижает характерное для оксидов растрескивание за счет деформаций электрода при перезарядке. Применительно к электродным материалам были синтезированы композиты типа ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и т.д.) — графен, гидроксиды металлов с графеном, наноразмерный Si с графеном и т.п. При формировании трехмерной графеновой структуры для облегчения интеркаляции использованы, помимо оксидов металла, углеродные нанотрубки, углеродные волокна и органические вещества. Как пример эффективной организации графенового композита можно привести результаты работы [82]. Ее авторы сгенерировали иерархическую наноструктуру, модифицировав графен органической кислотой — диметилгексадециламмоний ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ )<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Синтезированная структура одновременно обеспечивает хорошие показатели как по емкости, так и по ионному транспорту. Обратимая емкость достигала 1600 мА ч/г при стабилизации ее на уровне 1150 мА ч/г после 50 циклов.

Другая проблема, возникающая при использовании графена в качестве анодного материала в литиевых батареях, связана с тенденцией графе-

новых листов к слипанию, которая приводит к снижению эффективной удельной поверхности электрода. Один из эффективных подходов к преодолению этой тенденции основан на внедрении между графеновыми листами разделяющих слоев, состоящих из УНТ либо молекул фуллерена  $\text{C}_{60}$  [83]. В результате подобной модификации удельная электрическая емкость литиевой батареи возросла от 540 мА ч/г до 730 и 784 мА ч/г соответственно.

При множестве вариантов использования электродных наноматериалов вырисовываются наиболее результативные: разработка композитных материалов на базе оксидов металла с УНТ или графеном и/или синтез контролируемых архитектур типа VA–CNT. На основе этих результатов возникло новое электрохимическое устройство, позволяющее сочетать высокую емкость, характерную для батарей, с достаточно высокой мощностью, присущей СК. Идеальным материалом для реализации подобной конструкции является именно VA–CNT, использованный либо как электродный материал, либо как проводящая подложка для осаждения электроактивного материала, например проводящего полимера или оксида металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный выше краткий обзор показывает, насколько широко проводятся исследования, направленные на разработку элементов для систем получения, переработки и хранения энергии с использованием углеродных наноматериалов. Высокая проводимость таких материалов, рекордная удельная поверхность, наличие средств к электрону, термическая и механическая стабильность, а также практически неисчерпаемые запасы сырья для их получения делают указанные материалы практически безальтернативным кандидатом на использование в качестве основы электродов в СК и литиевых батареях, электронного акцептора в солнечных элементах. Сочетание наноуглеродных частиц (фуллерены, нанотрубки, графеновые листы) с полимерными материалами позволяет создавать прозрачные гибкие проводящие композиты, свойства которых далеко превосходят характеристики компонент.

Проблемы, стоящие на пути использования углеродных наноматериалов в энергетических системах, связаны с трудностями получения подобных материалов с заданными характеристиками. Так, при традиционных подходах к синтезу однослойных УНТ только треть нанотрубок обладает металлической проводимостью, в то время как оставшиеся две трети являются полупроводниками, ширина запрещенной зоны которых меняется в зависимости от диаметра и хиральности. При синтезе графена в макроскопических количествах получают листы с большим количеством

дефектов, связанных с наличием присоединенных радикалов О, ОН, СН и др. Содержание таких радикалов зависит от условий синтеза и может изменяться не только от образца к образцу, но даже локально, в пределах одного образца. Все это приводит к существенному разбросу параметров, характеризующих элементы энергетических устройств, и затрудняет перевод этих устройств в разряд коммерческих приборов.

Решение указанных выше проблем зависит от развития методов синтеза углеродных наноматериалов и композиций на их основе с фиксированными физико-химическими характеристиками, а также от разработки эффективных подходов к манипуляции с наночастицами. Можно не сомневаться в том, что усилия мирового научного сообщества, предпринимаемые в данном направлении, приведут в скором времени к появлению новых типов энергетических систем, основанных на использовании углеродных наноматериалов.

Обзор подготовлен при поддержке РФФИ (проект №13-08-00404а). Один из авторов (Елецкий А.В.) благодарит Минобрнауки РФ, чья поддержка в рамках государственной программы "Организация проведения научных исследований" (проект № 1001140) способствовала появлению данной публикации.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Список источников, указанных в табл. 2

1. Weng T.-C., Teng H. // *Electrochem J. Soc.* 2001. V. 148. P. A368.
2. Kierzek K., Frackowiak E., Lota G., Gryglewicz G., Machnikowski J. // *Electrochim. Acta.* 2004. V. 49. P. 515.
3. Raymundo-Pinero E., Leroux F., Beguin F. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 1877.
4. Alonso A., Ruiz V., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Menendez R., de Jager S.G.E. // *Carbon.* 2006. V. 44. P. 441.
5. Fuertes A.B., Pico F., Rojo J.M. // *J. Power Sources.* 2004. V. 133. P. 329.
6. Fuertes A.B., Lota G., Centeno T.A., Frackowiak E. // *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. P. 2799.
7. Jurewicz K., Vix-Guterl C., Frackowiak E., Saadallah S., Reda M., Parmentier J., Patarin J., Beguin F. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. V. 65. P. 287.
8. Sevilla M., Alvarez S., Centeno T.A., Fuertes A.B., Stoeckli F. // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 3207.
9. Wang D.-W., Li F., Zhao J., Ren W., Chen Z.-G., Tan J., Wu Z.-S., Gentle I., Lu G.Q., Cheng H.-M. // *ACS Nano.* 2009. V. 3. P. 1745.
10. Chmiola J., Yushin G., Dash R.K., Hoffman E.N., Fischer J.E., Barsoum M.W., Gogotsi Y. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. P. A357.
11. Fang B., Wei Y.Z., Maruyama K., Kumagai M. // *J. Appl. Electrochem.* 2005. V. 35. P. 229.
12. Hsieh C.-T., Teng H. // *Carbon.* 2002. V. 40. P. 667.
13. Sereydych M., Hulicova-Jurcakova D., Lu G.Q., Bandosz T.J. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 1475.
14. Guo H., Gao Q. // *J. Power Sources.* 2009. V. 186. P. 551.
15. Raymundo-Pinero E., Cadek M., Beguin F. // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. P. 1032.
16. Lei Z., Christov N., Zhang L.L., Zhao X.S. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 2274.
17. Wang D.-W., Li F., Liu M., Lu G.Q., Cheng H.-M. // *Angew. Chem.* 2008. V. 120. P. 379.
18. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. // *Science.* 2006. V. 313. P. 1760.
19. Futaba D.N., Hata K., Yamada T., Hiraoka T., Hayamizu Y., Kakudate Y., Tanaike O., Hatori H., Yumura M., Iijima S. // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 987.
20. Niu Z., Zhou W., Chen J., Feng G., Li H., Ma W., Li J., Dong H., Ren Y., Zhao D., Xie S. // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 1440.
21. Izadi-Najafabadi A., Yasuda S., Kobashi K., Yamada T., Futaba D.N., Hatori H., Yumura M., Iijima S., Hata K. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. E235.
22. Niu C., Sichel E.K., Hoch R., Moy D., Tennent H. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. P. 1480.
23. An K.H., Kim W.S., Park Y.S., Choi Y.C., Lee S.M., Chung D.C., Bae D.J., Lim S.C., Lee Y.H. // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 497.
24. Kaempgen M., Chan C.K., Ma J., Cui Y., Gruner G. // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 1872.
25. Wu Z.-S., Ren W., Gao L., Zhao J., Chen Z., Liu B., Tang D., Yu B., Jiang C., Cheng H.-M. // *ACS Nano.* 2009. V. 3. P. 411.
26. Pushparaj V.L., Shaijumon M.M., Kumar A., Murugesan S., Ci L., Vajtai R., Linhardt R.J., Nalamasu O., Ajayan P.M. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2007. V. 104. P. 13574.
27. Hiraoka T., Izadi-Najafabadi A., Yamada T., Futaba D.N., Yasuda S., Tanaike O., Hatori H., Yumura M., Iijima S., Hata K. // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 422.
28. Meng C., Liu C., Chen L., Hu C., Fan S. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 4025.
29. Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S. // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 3498.
30. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K.J., Cai W., Ferreira P.J., Pirkle A., Wallace R.M., Cychosz K.A., Thommes M., Su D., Stach E.A., Ruoff R.S. // *Science.* 2011. V. 332. P. 1537.
31. Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 13103.
32. Liu C., Yu Z., Neff D., Zhamu A., Jang B.Z. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 4863.
33. Jeong H.M., Lee J.W., Shin W.H., Choi Y.J., Shin H.J., Kang J.K., Choi J.W. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 2472.
34. Yang X., Zhu J., Qiu L., Li D. // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 2833.
35. Wu Q., Xu Y., Yao Z., Liu A., Shi G. // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 1963.
36. Wu Z.-S., Wang D.-W., Ren W., Zhao J., Zhou G., Li F., Cheng H.-M. // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 3595.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ, УКАЗАННЫХ В ТАБЛ. 3

1. Yang Y., Wang C., Yue B., Gambhir S., Too C.O., Wallace G.G. Electrochemically Synthesized Polypyrrole/Graphene Composite Film for Lithium Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2012. V. 2. P. 266.
2. Guo W., Yin Y.-X., Xin S., Guo Y.G., Wan L.J. Superior Radical Polymer Cathode Material with a Two-Electron Process Redox Reaction Promoted by Graphene // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 5221.
3. Guo C.X., Wang M., Chen T., Lou X.W., Li C.M. A Hierarchically Nanostructured Composite of MnO<sub>2</sub>/Conjugated Polymer/Graphene for High-Performance Lithium Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2011. V. 1. P. 736.
4. Liang R., Cao H., Qian D., Zhang J., Qu M. Designed Synthesis of SnO<sub>2</sub>-Polyaniline-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 17654.
5. Xiao J., Wang X., Yang X.-Q., Xun S., Liu G., Koech P.K., Liu J., Lemmon J.P. Electrochemically Induced High Capacity Displacement Reaction of PEO/MoS<sub>2</sub>/Graphene Nanocomposites with Lithium // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. P. 2840.
6. Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X. Graphene Oxide Doped Polyaniline for Supercapacitors // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 1158.
7. Xu J., Wang K., Zu S.-Z., Han B.-H., Wei Z. Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 5019.
8. Zhang K., Zhang L.L., Zhao X.S., Wu J. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 1392.
9. Zhang J., Zhao X.S. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 5420.
10. Yan J., Wei T., Shao B., Fan Z., Qian W., Zhang M., Wei F. // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 487.
11. Li J., Xie H., Li Y., Liu J., Li Z. // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 10775.
12. Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X. // *Nanoscale.* 2010. V. 2. P. 2164.
13. Hao Q., Wang H., Yang X., Lu L., Wang X. Morphology-Controlled Fabrication of Sulfonated Graphene/Polyaniline Nanocomposites by Liquid/Liquid Interfacial Polymerization and Investigation of their Electrochemical Properties // *Nano Res.* 2011. V. 4. P. 323.
14. Mao L., Zhang K., Chan H.S.O., Wu J. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 80.
15. Wang D.W., Li F., Zhao J., Ren W., Chen Z.G., Tan J., Wu Z.S., Gentle I., Lu G.Q., Cheng H.M. // *ACS Nano.* 2009. V. 3. P. 1745.
16. Xue M., Li F., Zhu J., Song H., Zhang M., Cao T. // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 1284.
17. Feng X.M., Li R.M., Ma Y.W., Chen R.F., Shi N.E., Fan Q.L., Huang W. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. P. 2989.
18. Wu Q., Xu Y., Yao Z., Liu A., Shi G. // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 1963.
19. Yan J., Wei T., Fan Z., Qian W., Zhang M., Shen X., Wei F. // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. P. 3041.
20. Liu A., Li C., Bai H., Shi G. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 22783.
21. Wang J., Xu Y., Zhu J., Ren P. // *J. Power Sources.* 2012. V. 208. P. 138.
22. Zhu C., Zhai J., Wen D., Dong S. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 6300.
23. Zhang D., Zhang X., Chen Y., Yu P., Wang C., Ma Y. // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 5990.
24. Zhang J., Zhao X.S. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 5420.
25. Zhang L.L., Zhao S., Tian X.N., Zhao X.S. // *Langmuir.* 2010. V. 26. P. 17624.
26. Bose S., Kim N.H., Kuila T., Lau K., Lee J.H. // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. P. 295202.
27. Biswas S., Drzal L.T. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 5667.
28. Lu X., Dou H., Yuan C., Yang S., Hao L., Zhang F., Shen L., Zhang L., Zhang X. // *J. Power Sources.* 2012. V. 197. P. 319.
29. Lee S., Cho M. S., Lee H., Nam J.D., Lee Y. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 1899.
30. Xu Y., Wang Y., Liang J., Huang Y., Ma Y., Wan X., Chen Y. // *Nano Res.* 2009. V. 2. P. 343.
31. Chang H., Wang G., Yang A., Tao X., Liu X., Shen Y., Zheng Z. // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 2893.
32. Jo K., Lee T., Choi H.J., Park J.H., Lee D.J., Lee D.W., Kim B.-S. // *Langmuir.* 2011. V. 27. P. 2014.
33. Liu Q., Liu Z., Zhong X., Yang L., Zhang N., Pan G., Yin S., Chen Y., Wei J. // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. P. 894.
34. Liu Z., Liu Q., Huang Y., Ma Y., Yin S., Zhang X., Sun W., Chen Y. // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 3924.
35. Li Y., Hu Y., Zhao Y., Shi G., Deng L., Hou Y., Qu L. // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 776.
36. Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X. // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 1158.
37. Nguyen D.D., Tai N.H., Chueh Y.L., Chen S.Y., Chen Y.J., Kuo W.S., Chou T.W., Hsu C.S., Chen L.J. // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. P. 295606.
38. Valentini L., Cardinali M., Bon S.B., Bagnis D., Verdejo R., Angel Lopez-Manchado M., Kenny J.M. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 995.
39. Sun Y., Li C., Xu Y., Bai H., Yao Z., Shi G. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 4740.
40. Wang S., Yu D., Dai L., Chang D.W., Baek J.-B. // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 6202.
41. Cao Y.C., Xu C., Wu X., Wang X., Xing L., Scott K. // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 8377.
42. Xu C., Cao Y., Kumar R., Wu X., Wang X., Scott K. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 11359.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The 9th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2010). Oct. 19–22. 2010. Beijing, China (<http://www1.ustb.edu.cn/atpc2010/>).
2. International Journal of Thermophysics. December 2013. Issue 12. Special Conference Issue: Selected Papers of the Ninth Asian Thermophysical Properties Conference (<http://link.springer.com/journal/10765/34/12/page/1>).

3. The 10th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2013). Sept. 29–Oct. 3. 2013. Program Book ([www.atpc2013.org](http://www.atpc2013.org)).
4. Горбатов В.И., Полев В.Ф., Пилюгин В.П., Коршунов И.Г., Смирнов А.Л., Талуц С.Г., Брытков Д.А. Температуропроводность субмикро- и нанокристаллических ниобия, титана и циркония при высоких температурах // ТВТ. 2013. Т. 51. № 4. С. 539.
5. Коверда В.П., Скоков В.Н., Виноградов А.В. Устойчивость низкочастотных пульсаций в переходных режимах теплообмена с фазовыми превращениями // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 471.
6. Костановский А.В., Пронкин А.А., Кириченко А.Н. Формирование тонкой пленки, содержащей  $\alpha$ -карбин, при магнетронном распылении графитовой мишени и воздействии внешнего источника фотоактивации // ТВТ. 2013. Т. 51. № 5. С. 787.
7. Еркимаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. Систематизация данных по физико-химическим свойствам и применению углеродных наноструктур // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 869.
8. Елецкий А.В., Еркимаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Трахтенгерц М.С. Теплофизические свойства наноразмерных объектов: систематизация и оценка достоверности данных // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 524.
9. НАНОФорсайт. Какие материалы нужны энергетике. Дорожная карта ВНИИИМ им. Бочвара (пояснительная записка) // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 11–12. С. 8.
10. Jiang H., Lee P.S., Li C. 3D Carbon Based Nanostructures for Advanced Supercapacitors // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. P. 41.
11. Dai L., Chang D.W., Baek J.-B., Lu W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage // Small. 2012. V. 8. P. 1130.
12. Zhang J., Zhao X.S. On the Configuration of Supercapacitors for Maximizing Electrochemical Performance // Chem. Sus. Chem. 2012. V. 5. P. 818.
13. Zhao G., Wen T., Chen C., Wang X. Synthesis of Graphene-Based Nanomaterials and their Application in Energy Related and Environmental-Related Areas // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 9286.
14. Edwards R.S., Coleman K.S. Graphene Synthesis: Relationship to Applications // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 38.
15. Ghosh A., Lee Y.H. Carbon-Based Electrochemical Capacitors // Chem. Sus. Chem. 2012. V. 5. P. 480.
16. Huang Y., Liang J., Chen Y. An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors // Small. 2012. V. 8. P. 1805.
17. Huang X., Zeng Z., Fan Z., Liu J., Zhang H. Graphene-Based Electrodes // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 5979.
18. Kuila T., Mishra A.K., Khanra P., Kim N.H., Lee J.H. Recent Advances in the Efficient Reduction of Graphene Oxide and its Application as Energy Storage Electrode Materials // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 52.
19. Luo B., Liu S., Zhi L. Chemical Approaches toward Graphene-Based Nanomaterials and their Applications in Energy-Related Areas // Small. 2012. V. 8. P. 630.
20. Pumera M. Graphene-Based Nanomaterials for Energy Storage // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 668.
21. Sun Y., Shi G. Graphene/Polymer Composites for Energy Applications // J. Polymer Sci., Pt. B: Polymer Physics. 2013. V. 51. P. 231.
22. Sun Y., Wu Q., Shi G. Graphene Based New Energy Materials // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 1113.
23. Vilatela J.J., Eder D. Nanocarbon Composites and Hybrids in Sustainability: A Review // Chem. Sus. Chem. 2012. V. 5. P. 456.
24. Wan X., Huang Y., Chen Y. Focusing on Energy and Optoelectronic Applications: A Journey for Graphene and Graphene Oxide at Large Scale // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 598.
25. Xu P.T., Yang J.X., Wang K.S., Zhou Z., Shen P.W. Porous Graphene: Properties, Preparation, and Potential Applications // Chin. Sci. Bull. 2012. V. 57. P. 2948.
26. Zhai Y., Dou Y., Fulvio P.F., Mayes R.T., Zhao D., Dai S. Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 4828.
27. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН. 2004. Т. 174. С. 1191.
28. Сорокин П.Б., Чернозатонский Л.А. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена // УФН. 2013. Т. 183. С. 113.
29. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН. 2009. Т. 179. С. 225.
30. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т. 172. С. 401.
31. Елецкий А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // УФН. 2010. Т. 180. С. 897.
32. Brown E., Ling H., Gallop J.C., Macfarlane J.C. Ballistic Thermal and Electrical Conductance Measurements on Individual Multiwall Carbon Nanotubes // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. 023107.
33. Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. 2011. Т. 181. С. 233.
34. Ghosh S., Bao W., Nika D.L., Subrina S., Pokatilov E.P., Lau C.N., Balandin A.A. Dimensional Crossover of Thermal Transport in Few-Layer Graphene // Nature Materials. 2010. V. 9. P. 555.
35. Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K., Dai H. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature // Nano Lett. 2006. V. 6. P. 96.
36. Sariciftci N., Braun D., Zhang C., Srdanov V., Heeger A., Stucky G., Wudl F. Semiconducting Polymer/Buckminsterfullerene Heterojunctions: Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 585.
37. Lee C., Yu G., Moses D., Pakbaz K., Zhang C., Sariciftci N., Heeger A., Wudl F. Sensitization of the Photoconductivity of Conducting Polymers by C<sub>60</sub>: Photoinduced Electron Transfer // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 15425.
38. Yu G., Pakbaz V., Heeger A.J. Semiconducting Polymer Diodes: Large Size, Low Cost Photodetectors with Excellent Visible/Ultraviolet Sensitivity // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 3422.
39. Morita S., Zakhidov A.A., Yoshino K. Wavelength Dependence of Junction Characteristics of Poly(3-alkylthiophene)/C<sub>60</sub> Layer // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. L873.

40. *Zakhidov A., Taka K., Yoshino K.* Organic Multilayered Photocell with Enhanced Separation of Charges at Polarization Double Barriers // *Synth. Met.* 1995. V. 71. P. 2113.
41. *Zakhidov A., Yoshino K.* Photogeneration of Charge Carriers in Organic Superlattices with Polarization Double Barriers // *Synth. Met.* 1995. V. 71. P. 1875.
42. *Kohler A., Wittmann H., Friend R., Khan M., Lewis J.* Enhanced Photocurrent Response in Photocells Made with Platinum-Poly-Yne/C<sub>60</sub> Blends by Photoinduced Electron Transfer // *Synth. Met.* 1996. V. 77. P. 147.
43. *Electropaedia. Battery and Energy Technologies* (<http://www.mpoweruk.com/>).
44. *Burke A., Arulepp M.* Recent Developments in Carbon-Based Electrochemical Supercapacitors: Status of the Technology and Future Prospects // *Electrochem. Soc. Proc.* 2001. V. 21. P. 576.
45. *Niu C., Sichel E.K., Hoch R., Moy D., Tennent H.* High Power Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotube Electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. P. 1480.
46. *Tsai W.-Y., Lin R., Murali S., Zhang L.L., McDonough J.K., Ruoff R.S., Taberna P.-L., Gogotsi Y., Simon P.* Outstanding Performance of Activated Graphene Based Supercapacitors in Ionic Liquid Electrolyte from -50 to 80°C // *Nano Energy.* 2013. V. 2. P. 403.
47. *Du F., Yu D., Dai L., Ganguli S., Varshney V., Roy A.K.* Preparation of Tunable 3D Pillared Carbon Nanotube-Graphene Networks for High-Performance Capacitance // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 4810.
48. *Zhang C., Peng Z., Lin J., Zhu Y., Ruan G., Hwang C.-C., Lu W., Hauge R.H., Tour J.M.* Splitting of a Vertical Multiwalled Carbon Nanotube Carpet to a Graphene Nanoribbon Carpet and Its Use in Supercapacitors // *ACS NANO.* 2013. V. 7. P. 5151.
49. *Yan J., Wei T., Shao B., Fan Z., Qian W., Zhang M., Wei F.* Preparation of a Graphene Nanosheet/Polyaniline Composite with High Specific Capacitance // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 487.
50. *Li J., Xie H., Li Y., Liu J., Li Z.* Electrochemical Properties of Graphene Nanosheets/Polyaniline Nanofibers Composites as Electrode for Supercapacitors // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 10775.
51. *Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X.* A Nanostructured Graphene/Polyaniline Hybrid Material for Supercapacitors // *Nanoscale.* 2010. V. 2. P. 2164.
52. *Luo J., Jang H.D., Huang J.* Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors // *ACS NANO.* 2013. V. 7. P. 1464.
53. *Romero D.B., Carrard M., De Heer W., Zuppiroli L.* A Carbon Nanotube/Organic Semiconducting Polymer Heterojunction // *Adv. Mater.* 1996. V. 8. P. 899.
54. *Curran S.A., Ajayan P.M., Blau W.J., Carroll D.L., Coleman J.N., Dalton A.B., Davey A.P., Drury A., McCarthy B., Maier S., Strevens A.* A Composite from Poly(*m*-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. P. 1091.
55. *Coleman J.N., Curran S., Dalton A., Davey A., McCarthy B., Blau W., Barklie R.* Percolation-Dominated Conductivity in a Conjugated-Polymer-Carbon-Nanotube Composite // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 7492.
56. *Wu W., Li J., Liu L., Yanga L., Guo Z.X., Dai L., Zhu D.* The Photoconductivity of PVK-Carbon Nanotube Blends // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 364. P. 196.
57. *Kymakis E., Amaratunga G.A.J.* Single-Wall Carbon Nanotube/Conjugated Polymer Photovoltaic Devices // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 112.
58. *Jin M.H.-C., Dai L.* Vertically Aligned Carbon Nanotubes for Photovoltaic Devices // *Organic Photovoltaics* / Eds. Sun S., Sariciftci N.S. Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 579.
59. *Wang X., Zhi L., Müllen K.* Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 323.
60. *Su Q., Pang S., Alijani V., Li C., Feng X., Müllen K.* Composites of Graphene with Large Aromatic Molecules // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 3191.
61. *Tung V.C., Chen L.-M., Allen M.J., Wassei J.K., Nelson K., Kaner R.B., Yang Y.* Low-Temperature Solution Processing of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Materials for High-Performance Transparent Conductors // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 1949.
62. *Cai D., Song M., Xu C.* Highly Conductive Carbon-Nanotube/Graphite-Oxide Hybrid Films // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 1706.
63. *Yu D., Yang Y., Durstock M., Baek J.B., Dai L.* Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer-Heterojunction Photovoltaic Devices // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 5633.
64. *Kamat P.V.* Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. P. 18737.
65. *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications* / Ed. Dai L. London: Elsevier Science, 2006.
66. *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials, and Devices* / Eds. Sun S.S., Sariciftci N.S. Boca Raton: CRC, 2005.
67. *Farrow B., Kamat P.V.* CdSe Quantum Dot Sensitized Solar Cells. Shuttling Electrons Through Stacked Carbon Nanocups // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 11124.
68. *Hu L., Zhao Y.L., Ryu K., Zhou C., Stoddart J.F., Gruner G.* Light-Induced Charge Transfer in Pyrene/CdSe-SWNT Hybrids // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 939.
69. *Robel I., Bunker B.A., Kamat P.V.* Single-Walled Carbon Nanotube-CdS Nanocomposites as Light-Harvesting Assemblies: Photoinduced Charge-Transfer Interactions // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 2458.
70. *Sheeney-Haj-Ichia L., Basnar B., Willner I.* Efficient Generation of Photocurrents by Using CdS/Carbon Nanotube Assemblies on Electrodes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 78.
71. *Farrow F., Kamat P.V.* Quantum Dot Solar Cells. Electrodeposition of CdSe-C<sub>60</sub> Composite Films and Capture of Photogenerated Electrons with nC<sub>60</sub> Cluster Shell // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 8890.
72. *Guldi D.M., Rahman G.M.A., Sgobba V., Kotov N.A., Bonifazi D., Prato M.* CNT-CdTe Versatile Donor-Ac-

- ceptor Nanohybrids // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 2315.
73. Guo C.X., Yang H.B., Sheng Z.M., Lu Z.S., Song Q.L., Li C.M. Layered Graphene/Quantum Dots for Photovoltaic Devices // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 3014.
74. Li Y., Hu Y., Zhao Y., Shi G., Deng L., Hou Y., Qu L. An Electrochemical Avenue to Green-Luminescent Graphene Quantum Dots as Potential Electron-Acceptors for Photovoltaics // *Adv. Mater.* 2011. V. 6. P. 776.
75. Candelaria S.L., Shao Y., Zhou W., Li X., Xiao J., Zhang J.-G., Wang Y., Liu J., Li J., Cao G. Nanostructured Carbon for Energy Storage and Conversion // *Nano Energy.* 2012. V. 1. P. 195.
76. Ma J., Fu Y., Yu B., Zhang J. Nanostructured Materials for Lithium-Ion Batteries // *J. Nanomaterials.* 2013. 890197.
77. Wang G.X., Yao J., Liu H.K., Dou S.X. Growth and Lithium Storage Properties of Vertically Aligned Carbon Nanotubes // *Met. Mater. Int.* 2006. V. 12. P. 413.
78. Welna D.T., Qu L., Taylor B.E., Dai L., Durstock M.F. Vertically Aligned Carbon Nanotube Electrodes for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2010. V. 196. P. 1455.
79. Sakamoto J.S., Dunn B. Vanadium Oxide-Carbon Nanotube Composite Electrodes for Use in Secondary Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. P. A26.
80. Lian P., Zhu X., Liang S., Li Z., Yang W., Wang H. Large Reversible Capacity of High Quality Graphene Sheets as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. P. 3909.
81. Pan D., Wang S., Zhao B., Wu M., Zhang H., Wang Y., Li Z.J. Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 3136.
82. Yin S., Zhang Y., Kong J., Zou C., Li C.M., Lu X., Ma J., Boey F.Y.C., Chen X. Assembly of Graphene Sheets into Hierarchical Structures for High-Performance Energy Storage // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 3831.
83. Yoo E., Kim J., Hosono E., Zhou H.-S., Kudo T., Honma I. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 2277.