



**Magdalena Pyzalska, Sandra Zdanowska, Damian Kulawik, Andrzej Holi,
Anna Żurkowska, Katarzyna Serdiuk, Marek Ożarowski,
Wojciech Ciesielski, Józef Drabowicz**

*Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail:sandrazdanowska@gmail.com*

ZASTOSOWANIE NANORUREK WĘGLOWYCH W NANOELEKTRONICE I MATERIAŁACH AKUMULUJĄCYCH ENERGIĘ

Streszczenie. Zainteresowanie, jakie narasta wokół wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), jest głównie związane z ich unikatowymi właściwościami. Nanometryczne wielkości, duża odporność termiczna i mechaniczna, powodują, że nanorurki węglowe są coraz częstszym przedmiotem badań pod kątem alternatywnych źródeł energii. Zaslugują one również na uwagę ze względu na swoje właściwości elektronowe (nie pomijając właściwości fizycznych). Zestawienie takich właściwości MWCNT daje możliwość wykorzystywania ich jako materiałów w nanoelektronice, do konstrukcji maksymalnie zminiaturyzowanych urządzeń, m. in. w tranzystorów (FED), chemicznych sensorów, przełączników czy oscylatorów. Obecnie stosowane natywne CNT wykorzystuje się jako dodatek do stopów.

Słowa kluczowe: wielościenne nanorurki węglowe, baterie, ogniwa, superkondensatory.

APPLICATION OF CARBON NANOTUBES FOR NANOELECTRONICS AND ENERGY STORAGE MATERIALS

Abstract. The increasing interest around multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) is mainly associated with their unique properties. Nanometric size and high thermal and mechanical resistance caused that carbon nanotubes are becoming more frequent subject of research which are a part of studies aimed for alternative energy sources. They deserve attention due to their electronic properties (beside their unique physical proper-

ties). Thanks to such properties MWCNT may be used as materials for nanoelectronics including construction of devices that should be miniaturized as much as possible eg. a (FED) transistor, chemical sensors, switches or oscillators. At present, the native carbon nanotubes are applied for such purposes in addition to the alloys.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, batteries, energy cells, supercapacitors.

Wstęp

Przez wzgląd na szybki rozwój gospodarczy i wzrost liczby ludności, należy się spodziewać, że w najbliższych latach nastąpi zwiększenie zapotrzebowania na energię elektryczną. Z pewnością wywrze to duży nacisk na nieodnawialne źródła energii, co będzie miało swoje odzwierciedlenie w zmianach klimatycznych. Stąd też wykorzystywanie odnawialnych źródeł energii wydaje się być dobrym rozwiązaniem, ale należy liczyć się z tym, że jest to technologia oparta na bateriach i ogniwach przechowujących energię o niedużej jednak pojemności. Obecnie technologia ta nie pozwala na zaspokojenie potrzeb cywilizacyjnych i wykorzystania wysokosprawnych ogniw chociażby w pojazdach hybrydowych [1]. Jednakże zmodyfikowane systemy magazynowania energii pozwolą na popularyzację systemów wykorzystujących odnawialne źródła energii (ogniwa słoneczne, farmy wiatrowe), przez co zmniejszy się zużycie paliw kopalnianych [1, 2].

Dążenie do nowych technologii wymaga od naukowców dużej kreatywności i odwagi jeśli chodzi o stosowane materiały. Nowo otrzymane układy muszą wykazywać się nie tylko dobrą przewodnością, niską gęstością prądu, dużą pojemnością, ale przede wszystkim przystępną ceną. Wydawać by się mogło, że aby osiągnąć takie właściwości należy kierować się w stronę nowych stopów, jednakże wytworzenie takich materiałów nie jest prostym zadaniem, dlatego coraz częściej stosuje się modyfikacje materiału porowatego, zastępując go np. nanorurkami węglowymi. Wprowadzając zmiany jednego czynnika, można doprowadzić do zwiększenia pojemności i wydłużenia cyklu pracy, co przedstawione zostanie w niniejszym przeglądzie.

Nanorurki węglowe (CNT)

Nanorurki węglowe to ciała stałe o małej gęstości ($1\text{--}2\text{ g/cm}^3$) i rozwiniętej powierzchni właściwej ($1000\text{--}2500\text{ m}^2/\text{g}$), które można podzielić na jednościenne (singlewalled carbon nanotubes SWCNT) i wielościenne nanorurki węglowe (multiwalled carbon nanotubes MWCNT) [3]. Oprócz dużej wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie, CNT wykazują się także dużą elastycznością. Nanometrowe rozmiary i budowa nanorurek węglowych powodują, że spotyka się tu ciekawe korelacje. Według obliczeń teoretycznych istnieje duża

zależność między właściwościami elektrycznymi CNT a ich strukturą, dlatego też spotkać można nanorurki o charakterze metalicznym i półprzewodnikowym, a jest to uzależnione od ich średnicy i chiralności. Aczkolwiek właściwości te mogą zostać zachwiane w nanorurkach, których średnica jest większa niż 1 nm, wówczas właściwości półprzewodnikowe zmieniają się na metaliczne. Tymczasem uważa się, że wszystkie MWCNT są przewodzące, za sprawą nieznaczej przerwy energetycznej. Interesujący jest również fakt, że przewodzenie w CNT ma charakter balistyczny i nie obserwuje się tu oporu związanego z transportem elektronów [4]. Biorąc pod uwagę wszystkie cechy CNT, znalazły one szereg zastosowań w urządzeniach, które uległy miniaturyzacji, m. in. w tranzystorach (FET), sensorach chemicznych czy oscylatorach [4–6].

Rozwój nowych technologii wymaga od nowych materiałów szybszej pracy i mniejszych rozmiarów, stąd też coraz częściej modyfikowane są właściwości mechaniczne i transportowe nanorurek węglowych. Obecnie, otrzymując nanorurki węglowe z fazy gazowej czy przez dielektroforezę, można sterować ich długością i zdolnością przenoszenia ładunku, jednak nie wyklucza to pojawienia się defektów w strukturze [5, 7, 8]. Stosowane modyfikacje chemiczne nie pozostawiają nic przypadkowi, i, aby mieć kontrolę nad zmianami właściwości CNT, wprowadza się i kowalencyjnie przyłącza heteroatomy, np. bromu, tlenu czy azotu, co daje możliwość zwiększenia reaktywności i przyłączenia większych grup funkcyjnych. Wprowadzone grupy zawierające heteroatomy siarki czy fosforu mogą prowadzić do intensyfikacji właściwości elektrycznych przez wpływ na lokalizację gęstości ładunku [4, 9].

Sensory chemiczne

Modyfikacje CNT przyczyniają się nie tylko do poprawy właściwości elektrochemicznych, ale wpływają również na zwiększenie zdolności absorpcyjnych molekuł określonych substancji (gazów czy związków organicznych), dzięki czemu są wykorzystywane w technikach sensorowych. Nie bez znaczenia pozostaje tu kwestia struktury CNT, która wykazuje się dużą porowatością powierzchni właściwej i stabilnością chemiczną. Sensory chemiczne i elektrochemiczne działają przez wykorzystanie zmiany przewodnictwa elektrycznego zachodzącego podczas ekspozycji na określoną grupę związków. Skuteczność sensorów zawierających modyfikowane CNT jest bardzo duża, a jednocześnie takie układy są w stanie wykryć substancję badaną w bardzo małych ilościach (ok. 20 ppb) w stosunkowo krótkim czasie [3, 4, 10]. Nanorurki węglowe, a szczególnie MWCNT stosowane w sensorach chemicznych czy elektrochemicznych, posiadają większą wytrzymałość na utlenianie elektrochemiczne od używanego obecnie węgla, a także wykazują się długoterminową stabilną i powtarzalną pracą w porównaniu do standardowej elektrody wodorowej [11].

Modyfikacje mające na celu utlenienie nanorurek węglowych zwiększają czułość sensorów na związki karbonylowe oraz na związki jonowe. Jak wykazali Gayen i współpracownicy [11], sensory z utlenionymi CNT dobrze sprawdzają się przy wykrywaniu CFX (Ciprofloxacin) nawet w śladowych ilościach i przy wielu zmiennych środowiska. Praca [14] pokazuje, że przez wprowadzenie atomów tlenu w strukturę krótkich CNT, może nastąpić wzrost luminescencji, dzięki czemu funkcjonalizowane CNT można także wykorzystać w kondensatorach elektroluminescencyjnych czy urządzeniach pamięciowych. Oprócz modyfikacji chemicznych, duży wpływ na wykorzystanie MWCNT w sensorach ma ich metoda wytwarzania. Badania Rajawela i wsp. udowadniają, że najlepszymi MWCNT są te wytwarzane w umiarkowanej temp. ok. 870°C [10]. Charakteryzują się one wzrostem rezystancji i spadkiem przewodności w kontakcie z materiałem badanym, co wskazuje na interakcję tlenu ze strukturą MWCNT. W przeprowadzonych badaniach sensory tlenowe zawierające MWCNT wytworzone w umiarkowanej temperaturze wykazały się większą czułością (3,6%) i szybszą odpowiedzią (od 60 do 180 s) niż nanorurki wytworzone w innych warunkach. Zaletą takich czujników jest również fakt, że mogą one pracować w temperaturze pokojowej bez spadku selektywności i szybkości pracy, co powoduje szybszą popularyzację takich sensorów [10].

Ogniwa

Ostatnie lata pokazują, że ogniwa fotowoltaiczne (ogniwa słoneczne, fotodetektory) cieszą się coraz większym zainteresowaniem, a CNT zaczynają wieść prym przy ich modyfikacjach. Badania elektrochemiczne Walczyka i Biniaka [9] wykazały, że nanorurki węglowe wykazują podobieństwa do właściwości elektrod proszkowych wykonanych z węgla aktywowanych lub włókien węglowych, a są to w szczególności CNT modyfikowane azotem [9]. Także coraz częściej bada się nanorurki węglowe pod kątem materiałów dla OPV, głównie ze względu na ich unikatowe właściwości chemiczne i fizyczne, a zwłaszcza badania te obejmują MWCNT. Duży nacisk kładzie się na ich przewodność, która jest zbliżona do przewodności krzemu i miedzi. W idealnych warunkach przenoszą one elektrony wzdłuż osi, co zmniejsza opór przewodnika [13]. Oprócz wykorzystania MWCNT jako bazy ogniwa, rozważa się również ich wykorzystanie jako nośników dla nanocząstek, np. platyny [14]. Struktura MWCNT zapewnia nie tylko dobre podłoże, ale również wzmacnia właściwości elektronowe powstałego materiału hybrydowego, co z kolei prowadzi do wytworzenia nowych właściwości elektrokatalitycznych. Badania Liu i wsp. [14] pokazują, że układ hybrydowy zmniejsza wytwarzanie produktów ubocznych podczas pracy ogniwa, przez co zwiększa się jego bezpieczeństwo. Poddając MWCNT modyfikacjom, np. wstążkami grafenowymi czy tlenkiem tytanu,

podnosi się przewodność materiału oraz wspomaga się własności katalityczne dla jonów, np. I^3 , jak w badaniach Min–Hsin Yen i wsp. [15], dzięki czemu taki system może z powodzeniem zastąpić stosowaną dotąd platynę. Badacze wykazali, że kombinacja CNT ze wstążkami grafenowymi podnosi wydajność ogniwa o ok. 7%. Również reakcje redoks przebiegają szybciej, a produkty uboczne nie wbudowują się w elektrodę. Podobne wnioski można wyciągnąć z pracy [16] i [17], które dotyczą funkcjonalizacji MWCNT tlenkiem tytanu. Oprócz wygładzonego transportu elektronów spowodowanego mniejszą agregacją elektronów w strukturze nanorurki węglowej obserwuje się dodatkowo wzrost konwersji, szczególnie przy nieuporządkowanych MWCNT, które były używane jako katalizator [16, 17].

Superkondensatory

Superkondensatory to urządzenia elektrochemiczne bardzo atrakcyjne dla przemysłu elektronicznego ze względu na wysoką wydajność, długi czas życia i możliwość pozyskania wysokiej energii i wysokiej gęstości prądu jednocześnie. Przewodzenie w superkondensatorach opiera się o dwuwarstwowe reakcje elektrochemiczne i wytworzenie pseudopotencjału na granicy faz elektroda–elektrolit (reakcje redoks). Użycie materiałów węglowych (np. CNT, włókien węglowych, węgla aktywnych) jest w tym przypadku idealnym rozwiązaniem otrzymywania elektrod dla superkondensatorów lub powłok w kondensatorach, ze względu na ich dużą powierzchnię dostępną dla elektrolitu i wysoką przewodność [18].

Stosowanie materiału węglowego, tj. nanorurek węglowych w superkondensatorach, wydaje się być dobrym rozwiązaniem, gdyż ze względu na swoje unikatowe właściwości, wysoką porowatość i balistyczne przewodzenie stają się materiałem przyszłości. W superkondensatorach są najczęściej stosowane jako rusztowania dla podstawowych kompozytów lub dodatki do warstwy rozdzielającej elektrody i usprawniające przepływ elektrolitu. Dodanie CNT do otrzymywania elektroforetycznego tlenku manganu powoduje lepsze jego rozproszenie i brak aglomeracji, co wcześniej utrudniało jego użycie w kondensatorze. Badania Y. Su i wsp. wykazały, że osadzony w powyższy sposób tlenek manganu powoduje zwiększenie pojemności kompozytów przez obniżenie impedancji, a specyfikacja pojemności wynosi 290 Fg^{-1} [19]. Podobne wnioski wyciągnięto podczas badań nad fluorkiem żelaza (III). Po wprowadzeniu włókien CNT zauważono wzrost przewodności podczas procesów ładowania/rozładowania oraz buforowe zachowanie się CNT przy zmianach objętości elektrolitu zewnątrz lub wewnątrz CNT. Poza tym otwarte CNT sprawdziły się lepiej, gdyż podczas procesów litowania/delitowania nastąpiła lepsza dostępność elektrolitu do atomów litu podczas dyfuzji jonów w kompozycie [20].

Tymczasem integracje liniowych superkondensatorów wykonanych z włókien węglowych mogą być traktowane jako przędze, dzięki czemu można je wykorzystać jako materiał do tworzenia inteligentnej odzieży. Przez zmieszanie włókiem superkondensatorów z włóknami metalowymi i włóknami tkanin tworzy się nowoczesny materiał stanowiący podstawę nowoczesnej diagnostyki i pomoc w monitorowaniu aktywności fizycznej, opiece zdrowotnej czy w środowiskach wysokiego ryzyka, sprawdzając czynności życiowe [19]. Obecność włókien węglowych wraz z włóknami miedzianymi czy platynowo-miedzianymi powoduje zwiększenie wydajności elektrochemicznej przez wytworzenie na ich powierzchni dodatkowego materiału przewodzącego (CuO), który zabezpiecza ogniwa przed korozją [21]. Również badania Denga i wsp. dowodzą, że domieszkowanie włókien węgla aktywnych MWCNT poprawia właściwości elektrochemiczne przez zwiększenie mezoporowatości, a także poprawia stabilność pracy i zmniejsza degradację ogniwa z 10% do 6%. Powierzchnia i przewodność elektryczna również uległa polepszeniu (o 25%), co w konsekwencji przekłada się na wzrost pojemności kompozytu aktywowanych włókien MWCNT [19].

Z kolei zespołowi Lu i wsp. [19] udało się wytworzyć prototypowy superkondensator składający się z węgla aktywnego i nanorurek węglowych, a elektrolit stanowiła ciecz jonowa. Taki superkondensator posiada wysokie napięcie (do 4V) oraz wyższą energię i moc prądu (gęstość prądu wynosi max 50Wh/kg). Zastosowana mieszanina materiałów węglowych generuje zwiększenie przewodnictwa elektrycznego, a duża ilość znajdujących się porów powoduje wzrost dostępu elektrolitu do ładunków przenoszonych w przestrzeniach CNT. Taka mieszanina materiałów węglowych poprawiła balans pomiędzy powierzchnią aktywną i dostępnością elektrolitu, przez co pojemność ogniwa wzrosła do 188 F/g [18].

Nanorurki węglowe, dzięki swoim unikatowym właściwościom, dodawane do superkondensatorów ładowanych elektrostatycznie, mogą stać się niezbędne dla przyszłego zastosowania takich ogniw w pojazdach hybrydowych czy przemyśle. Dzięki specyficznej budowie możliwa jest szybsza odwracalna adsorpcja jonów i szybsze procesy reakcji redoks. Kondensatory wykorzystujące CNT wykazują się lepszymi osiąganiami, a według Kim i wsp. utworzenie ogniwa CNT z polianiliną dodaje do tego zwiększoną odporność i dłuższy czas życia po wielu cyklach ładowania/rozładowania [23]. Badania pokazują, że ogniwo ulega degradacji tylko w 8%, co przekłada się na szersze zastosowanie takiego połączenia w elektronice [20].

Baterie

Baterie litowo-tlenowe wprowadzone w 1996 r. posiadają dużą energię teoretyczną, ale mają niską wydajność pracy, krótki czas życia i małą stabilność

elektrolitu. W przypadku układów tlenowych, trójwymiarowa sieć nanorurek węglowych wykazuje się sprzyjającym składowaniem produktów reakcji redoks i aktywnej dyfuzji, zwłaszcza w głębszych warstwach MWCNT, dlatego najczęściej są stosowane jako katalizatory [24, 25]. Badania potwierdzają także, że domieszkowanie MWCNT rutenem lub jego tlenkiem powoduje wzmocnienie właściwości przewodzących oraz stabilność pracy elektrody [24–26]. Dodatkowo atomy tego metalu powodują wyższą odwracalność procesów cyklicznych i, działając jako izolator pomiędzy MWCNT a litem, zwiększają żywotność takiej elektrody [25]. Badania wykazały także, że możliwa jest stabilizacja połączeń katoda/elektrolit, zawierających jako elektrodę MWCNT modyfikowaną rutenem, dzięki czemu jest możliwa długotrwała praca baterii litowo-tlenowych opartych na DMSO [28].

W ostatnim czasie również i baterie litowo-jonowe znajdują szerokie zastosowanie w przenośnych urządzeniach elektrycznych, z racji pożądanych cech, tj. wysokiej wartości energetycznej czy długoterminowej przydatności do użycia [26]. Biorąc pod uwagę popularyzację ogniw litowo-jonowych, wydawać by się mogło, że stopy na bazie litu są odpowiednim materiałem dla baterii używanych do magazynowania energii. Jednak nie jest to do końca prawdą, gdyż użycie stopów litowych może powodować zbyt duże ruchy atomów w obrębie elektrody, co skutkuje dużymi naprężeniami mechanicznymi podczas procesów ładowania i rozładowania ogniwa, z powodu których zmniejsza się jego żywotność. Powstające naprężenia, wynikają z faktu, że podczas procesów cyklicznych ma miejsce częściowy rozkład elektrody i migracja atomów [25]. Domieszkowanie takich baterii materiałem węglowym może poprawić stabilność elektrod, dzięki dużej powierzchni porowatej, stabilności chemicznej i niskiej gęstości rzeczywistej defektów, a także zmniejsza się ilość metali ciężkich używanych obecnie w bateriach [23]. Elektrody oparte o metaliczne kompozyty węglowe zapewniają dużą objętość dla akomodacji skupisk atomów metalu i stanowią ochronę dla elektrody [25]. Jednak wytworzenie włókien z CNT zapewnia nie tylko wysoką przewodność elektryczną, ale również dobrą adhezję spoiwa i elektrod baterii litowo-jonowej przy jednoczesnym zachowaniu integralności mechanicznej spoiwa. Nanowłókna CNT zapewniają nie tylko doskonałą przewodność elektryczną, ale również dobrze sprawdzają się w roli rusztowań i połączeń nanostrukturalnych substancji czynnych. Włókna poprawiają przenoszenie atomów litu, a także wydajność baterii, spełniając przy tym wymogi zielonej chemii [26]. Wu i wsp. przeprowadzając badania nad modyfikacją katody, dowiedli że umieszczenie nanocząstek SnO_2 w strukturze MWCNT poprawia właściwości elektrody, przewodnictwo zmienne zwiększa się (ok. 420 mAh/g w 100 cyklach) w porównaniu do elektrod wykonanych z innych materiałów węglowych [27].

Wielosłoiowe nanorurki węglowe stosowane są także coraz częściej w bateriach litowo-siarkowych. Użycie takiego materiału nie tylko powoduje lepszy

przepływ elektronów, ale również ogranicza migrację polisiarczków wytwarzających się podczas pracy elektrody. Badacze Kim i wsp. wykazali, że taka bateria dostarcza pojemność rozładowania ok. 400 mAh/g przy gęstości prądu 3 A/g, co jest ok. 2,5-krotnie lepszym wynikiem niż dla natywnych MWCNT. Badacze Wu i wsp. wykazali, że MWCNT nadają się do wykorzystania jako rusztowania dla cząsteczek siarczku litu. Takie elektrody wykazują mały nadpotencjał, dobrą stabilność katodową i małą impedancję przy wysokiej wydajności. Badania elektrochemiczne udowadniają, że elektroda zachowuje zdolności odwracalne przy pojemności ok. 700mAh/g [27].

Podsumowanie

Nanorurki węglowe mają duży potencjał elektrochemiczny i z powodzeniem mogą stanowić podstawę dla odnawialnych źródeł energii np. ogniw słonecznych, akumulatorach czy bateriach. Wprowadzając CNT jako materiał elektrodowy czy rozgraniczający, poprawie ulegają nie tylko właściwości mechaniczne, ale również polepszeniu ulega przepływ elektronów i dostęp elektrolitu do materiału katodowego. Lepszy przepływ elektronów opiera się głównie o bezoporowe przewodzenie, jakie obserwuje się w nanorurkach węglowych, a ponad to zmniejsza się ilość produktów ubocznych procesów redoks, które znajdują swoje miejsce w strukturze CNT, nie powodując degradacji elektrod. Modyfikowanie CNT na zewnętrznych warstwach eliminuje możliwe wakancje, wzmacniając tym samym ich właściwości elektronowe i mechaniczne, dzięki czemu mogą stanowić samodzielne elektrody. Przytoczone przykłady pokazują, że zmiana dotychczasowego materiału porowatego przyczynia się do zwiększenia pojemności i szybkości działania ogniw, co sprawia, że odnawialne źródła energii mogą być szerzej stosowane w życiu codziennym.

Literatura

- [1] S. Evers, L.F. Nazar, New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes *Acc. of Chem. Research*, 2013, 5, 1135–1143;
- [2] H.M. Kim, J.Y. Hwang, A. Manthiram, Y.K. Sun, High-Performance Lithium-Sulfur Batteries with a Self-Assembled Multiwall Carbon Nanotube Interlayer and a Robust Electrode-Electrolyte Interface, *ACS AMI*, 2015, 983–987
- [3] P. Pietrowski, Możliwości zastosowania nanorurek węglowych w technologiach sensorowych, *Przem. Chem.*, 2014, 9, 1612–1615;
- [4] A. Huczko, M. Kurcz, M. Popławska, Nanorurki węglowe: otrzymywanie, charakterystyka, zastosowania, Warszawa, WUW, 2014;

- [5] H. Wang, J. Luo, A. Robertson, Y. Ito, W. Yan, V. Lang, M. Zaka, F. Schaffel, M.H. Rummeli, G.A.D. Briggs, J.H. Warner, High performance field effect transistors from solution processed carbon nanotubes, *ACS Nano*, 2010, 11, 6659–6664, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn1020743>
- [6] Ch. Wang, J. Zhang, K. Ryu, A. Badamaev, L. G. De Arco, Ch. Zhou, Wafer-scale fabrication of separated carbon nanotube thin-film transistors for display applications, *Nano Lett*, 2009, 9, 4285 – 4291, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl902522f>
- [7] X. Liang, L. M. Peng, S. Wang, X.L. Wei, L. Ding, Y.Z. Zhu, Z.Y. Zhang, Q. Chen, Toward whole CNT circuit: the fabrication and performance of SWCNT field-effect transistors with local MWCNT interconnects, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 1339 – 1343, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200802758>
- [8] I. Yoon, K. Hamaguchi, I. V. Borzenets, G. Finkelstein, R. Mooney, B. R. Donald, Intracellular Neural Recording with Pure Carbon Nanotube Probes, *J. Plos One*, 2013, 6, 1–6
- [9] M. Walczyk, S. Biniak, Elektrochemiczne zachowanie wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych amoniakiem, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2016, t. 16, 235–243
- [10] K. Rajavel, M. Lalitha, J.K. Radhakrisnan, L. Senthilkumar, R.T.R. Kumar, Multiwalled Carbon Nanotube Oxygen Sensor: Enhanced Oxygen Sensitivity at Room Temperature and Mechanism of Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 23857–23865, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b04869>
- [11] P. Gayen, B.P. Chaplin, Selective Electrochemical Detection of Ciprofloxacin with a Porous Nafion/Multiwalled Carbon Nanotube Composite Film Electrode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*; 2015, DOI: 10.1021/acsami.5b07337;
- [12] Y.J. Xu, Y. Zhugang, X. Fu, New Insight for Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Doping Carbon Nanotubes: A Case Study on Degradation of Benzene and Methyl Orange, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 2669 – 2676;
- [13] V. Sgobba, D. M. Guldi, Carbon nanotubes as integrative materials for organic photovoltaic devices, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 153–157, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/B713798M>
- [14] J. Liu, Ch. Liu, F. Wang, Z. Li, Y. Song, J. Ji, Preparation of Pt Nanocrystals on Ultrasonic Cavitation Functionalized Pristine Carbon Nanotubes as Electrocatalysts for Electrooxidation of Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 23, 20099–20106
- [15] M.H. Yeh, L. Y. Lin, Ch. L. Sun, Y.A. Leu, J.T. Tsai, Ch.Y. Yeh, R. Vittal, K. Ch. Ho, Multiwalled carbon nanotube and reduced graphene

- oxide nanoribbon as the counter electrode for dye-sensitized solar cells, *J. Phys.Chem. C*, 2014, 118, 16626–16634
- [16] S. Sadhu, P. Poddar, Template-Free Fabrication of Highly-Oriented Single-Crystalline 1D-Rutile TiO₂-MWCNT Composite for Enhanced Photoelectrochemical Activity, *J. Phys.Chem*, 2014, 118, 19363–19373
- [17] S.H. Seo, S.Y. Kim, B.K. Koo, S.I. Cha, D.Y. Lee, Influence of electrolyte composition on the photovoltaic performance and stability of dye-sensitized solar cells with multiwalled carbon nanotube catalysts, *Langumir*, 2010, 26, 10341–10346,
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la100406p>
- [18] L. Zhu, W. Wu, Y. Zhu, W. Tang, Y. Wu, Composite of CoOOH Nanoplates with Multiwalled Carbon Nanotubes as Superior Cathode Material for Supercapacitors, *J. Phys.Chem*, 2015, 119, 7069–7075
- [19] Y. Su, I. Zhitomirsky, Electrophoretic Nanotechnology of Composite Electrodes for Electrochemical Supercapacitors, *J. Phys.Chem.*, 2013, 117, 1563–1570;
- [20] J. Zhou, D. Zhang, X. Zhang, H. Song, X. Chen, Carbon-Nanotube-Encapsulated FeF₂ Nanorods for High-Performance Lithium-Ion Cathode Materials, *ACS AMI*, 2014, 6, 21223–21229;
- [21] J.W. Kim, E.J. Siochi, J. Carpena-Nunez, K.E. Wise, J.W. Connell, Y. Lin, R.A. Wincheski, Polyaniline/Carbon Nanotube Sheet Nanocomposites: Fabrication and Characterization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 8597 – 8606, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/am402077d>
- [22] E. Yilmaz, Ch. Yogi, K. Yumanaka, T. Ohata, H. R. Byon, Promoting Formation of Noncrystalline Li₂O₂ in the Li–O₂ Battery with RuO₂ Nanoparticles, *Nano Lett.* 2013, 13, 4679 – 4684,
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl4020952>
- [23] M. Sathiva, A. S. Prakash, K. Ramesha, J. M. Tarascon, A. K. Shukala, V₂O₅-anchored carbon nanotubes for enhanced electrochemical energy storage, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 16291 – 16299;
- [24] Y. H. Jin, K. M. Min, S. D. Seo, H. W. Shim, D. W. Kim, Enhanced Li storage capacity in 3nm diameter SnO₂ nanocrystals firmly anchored on multiwalled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 22062 – 22067;
- [25] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*, 2010, 195, 2419 – 2430;
- [26] Z. Cao, B. Wei, Fragmented Carbon Nanotube Macrofilms as Adhesive Conductors for Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano*, 2014, 3, 3049 – 3059;
- [27] M. Wu, Y. Cui, Y. Fu, Li₂S Nanocrystals Confined in Free-Standing Carbon Paper for High Performance Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015, 7, 21479 – 21486.