

Раздел 1. «Металлургия»

МРНТИ 47.09.48

А.Ж. Алтынбасова, С.С. Айнабекова, А.Е. Ибраева, У.У. Умбетов

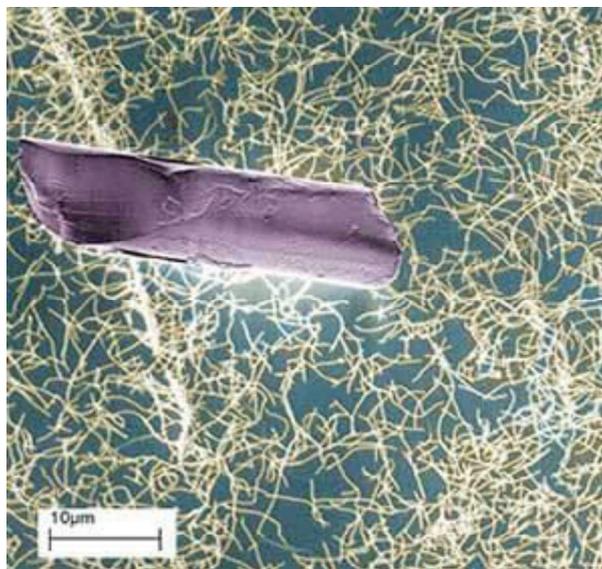
*Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан
(E-mail.ru: a.altynbasova@ttt.edu.kz)*

Углеродные нанотрубки

В статье представлена информация об углеродных нанотрубках, его свойствах, и его использовании. Исключительные физические и химические свойства УНТ делают их одним из наиболее перспективных кандидатов для широкого спектра применений. УНТ более разнообразны вследствие их уникальных физико-химических характеристик. Рекомендуемый предел воздействия УНТ и профилактические меры должны быть сформулированы государственными советами по безопасности и гигиене труда.

Ключевые слова: Углерод, нанотрубка, графен, аллотропия, нановолокна, полупроводник, транзисторы, букипаперс, электрод.

Углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические молекулы, состоящие из скрученных листов однослойных атомов углерода. Они могут быть одностенными (ОУНТ) диаметром менее 1 нм или состоящими из нескольких концентрически связанных между собой нанотрубок, многостенными (МУНТ), диаметры которых достигают более 100 нм. Их длина может достигать нескольких микрометров и даже миллиметров.



Фиолетовая структура представляет собой фрагмент человеческого волоса диаметром от 80 до 100 тысяч нанометров, а на заднем плане — сеть однослойных углеродных нанотрубок.

Как и их строительный блок УНТ химически связаны с помощью sp^2 -связей, чрезвычайно сильной формы молекулярного взаимодействия.

Эта особенность в сочетании с естественной склонностью углеродных нанотрубок связываться друг с другом за счет сил Ван-дер-Ваальса дает возможность разрабатывать сверхвысокопрочные

Раздел 1. «Металлургия»

материалы с малым весом, обладающие высокой проводимостью электрических и тепловых свойств. Это делает их очень привлекательными для многочисленных применений.

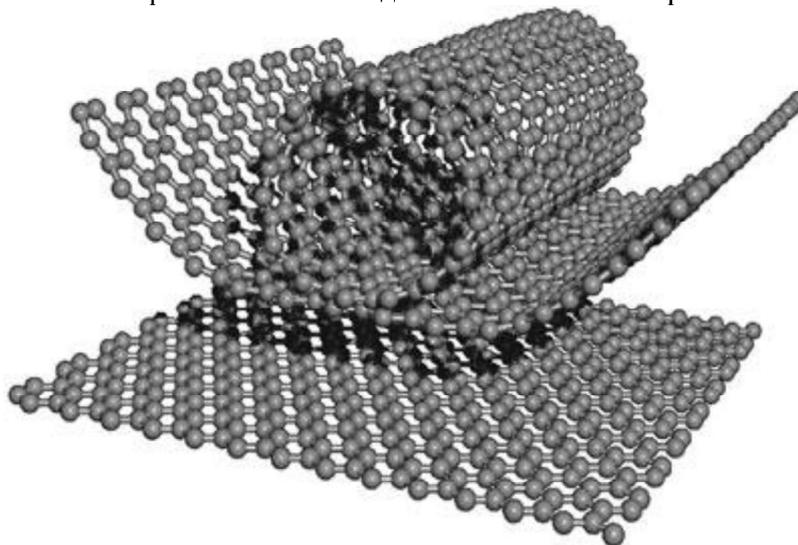


Схема того, как графен может свернуться в углеродную нанотрубку.

Углерод является четвертым по распространенности элементом во Вселенной и, в зависимости от расположения атомов углерода, принимает самые разные формы, называемые *аллотропами*. Углеродные аллотропы обладают уникальными свойствами прочности и электропроводности.

Твердый углерод при комнатной температуре имеет две классические структуры: алмаз и графит. В 1985 году открытие существования третьего и нового аллотропа углерода, содержащего шестьдесят идеально симметрично расположенных атомов углерода (также известных как C₆₀, фуллерен или бакиболы), означало крупный прорыв и открыло новую область углеродной нанохимии. Затем, в 1991 году, были открыты углеродные нанотрубки, а в 2004 году — графен.

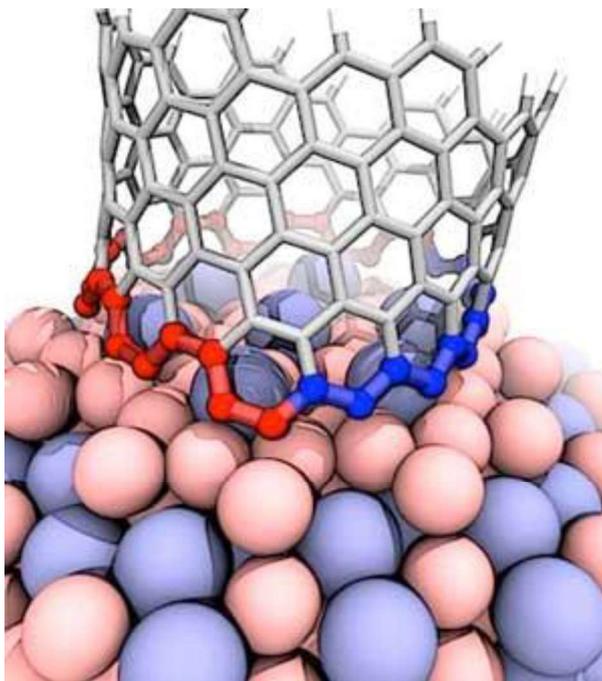
Электрические свойства углеродных нанотрубок.

Направление скручивания (свертывание или *хиральный вектор*) слоев графена определяет электрические свойства нанотрубок. Хиральность описывает угол гексагональной решетки атомов углерода нанотрубки.

Креслообразные нанотрубки, названные так из-за формы их краев, напоминающей кресло, имеют одинаковые индексы хиральности и очень востребованы благодаря своей идеальной проводимости. Они не похожи на *зигзагообразные* нанотрубки, которые могут быть полупроводниками. Если повернуть лист графена всего на 30 градусов, образуемая им нанотрубка изменит форму кресла на зигзагообразную или наоборот.

Хотя МУНТ всегда являются проводящими и достигают по крайней мере того же уровня проводимости, что и металлы, проводимость ОУНТ зависит от их хирального вектора: они могут вести себя как металл и быть электропроводящими; отображать свойства полупроводника; или быть непроводящим. Например, небольшое изменение шага спиральности может превратить трубку из металла в широкозонный полупроводник.

Раздел 1. «Металлургия»



На этой иллюстрации показана поверхность раздела между растущей углеродной нанотрубкой и кобальт-вольфрамовым катализатором. Атомное расположение катализатора заставляет нанотрубку быстро переходить из зигзагообразной (синий) в «кресло» (красный), что в конечном итоге вырастает в нанотрубку. (Изображение: Евгений Пенев/Университет Райса)

Свойства углеродных нанотрубок

Помимо своих электрических свойств, которые они унаследовали от графена, УНТ также обладают уникальными тепловыми и механическими свойствами, которые делают их интересными для разработки новых материалов:

- их механическая прочность на растяжение может быть в 400 раз выше, чем у стали;
- они очень легкие – их плотность составляет одну шестую плотности стали;
- их теплопроводность лучше, чем у алмаза;
- они имеют очень высокое соотношение сторон, превышающее 1000, т. е. по отношению к своей длине они чрезвычайно тонкие;
- площадь поверхности наконечника близка к теоретическому пределу (чем меньше площадь поверхности наконечника, тем более концентрировано электрическое поле и тем больше коэффициент усиления поля);
- как и графит, они обладают высокой химической стабильностью и противостоят практически любому химическому воздействию, если только не подвергаются одновременному воздействию высоких температур и кислорода — свойство, делающее их чрезвычайно устойчивыми к коррозии;
- их полая внутренняя часть может быть заполнена различными наноматериалами, отделяющими и защищающими их от окружающей среды — свойство, чрезвычайно полезное для приложений наномедицины, таких как доставка лекарств.

Все эти свойства делают углеродные нанотрубки идеальными кандидатами для электронных устройств, химических/электрохимических и биосенсоров, транзисторов, эмиттеров электронного поля, литий-ионных аккумуляторов, источников белого света, элементов хранения водорода, электронно-лучевых трубок (ЭЛТ), электростатических разрядов (ЭСР) и электростатические приложения.

Раздел 1. «Металлургия»

Разница между углеродными нанотрубками и углеродными нановолокнами

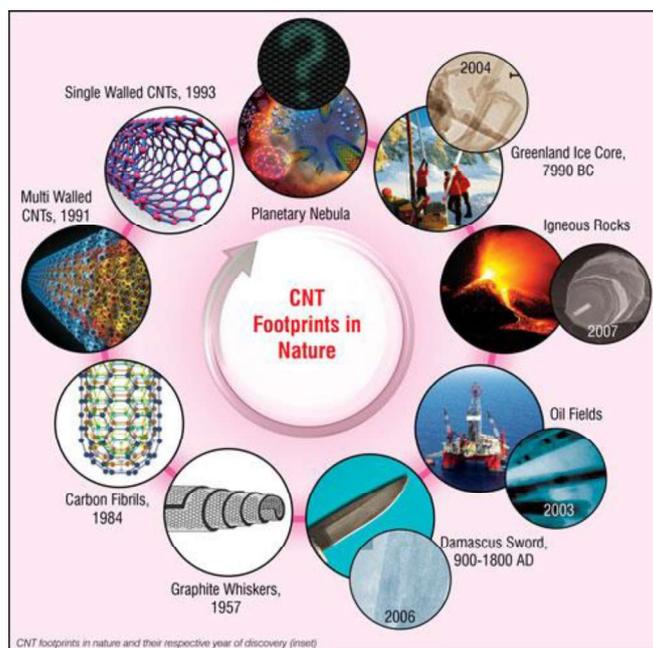
Углеродные нанотрубки отличаются от углеродных нановолокон (УНВ). УНВ обычно имеют длину несколько микрометров и диаметр около 200 нм. Углеродные волокна десятилетиями использовались для упрочнения соединений, но они не имеют такой структуры решетки, как УНТ. Вместо этого они состоят из комбинации нескольких форм углерода и/или нескольких слоев графита, уложенных под разными углами на аморфный углерод (где атомы не располагаются в упорядоченных структурах). УНВ обладают теми же свойствами, что и УНТ, но их прочность на растяжение ниже из-за их изменчивой структуры и они не полые внутри.

Для начала вы можете посмотреть эти пять коротких видеороликов об углеродных нанотрубках: Кто открыл углеродные нанотрубки?

Ежегодно публикуются тысячи статей по УНТ или смежным областям, и в большинстве этих статей заслуга открытия УНТ принадлежит Сумио Иидзуме, который в 1991 году опубликовал новаторскую статью в журнале Nature («Спиралевидные микротрубочки графитового углерода»). Сообщает об открытии многослойных углеродных нанотрубок.

При беглом просмотре научной литературы может сложиться впечатление, что Иидзума является фактическим первооткрывателем углеродных нанотрубок. Конечно, нет никаких сомнений в том, что он внес два основополагающих вклада в эту область, однако тщательный анализ литературы показывает, что он определенно не первый, кто сообщил о существовании УНТ.

Редакционная статья в журнале *Carbon* («Кому следует отдать должное за открытие углеродных нанотрубок?») попыталась прояснить ситуацию, описав хронологические события, которые привели к открытию углеродных нанотрубок. Если углубиться в историю углеродных нанотрубок, становится совершенно очевидным, что происхождение УНТ могло быть даже доисторическим по своей природе.



Следы УНТ в природе и год их открытия (врезка).

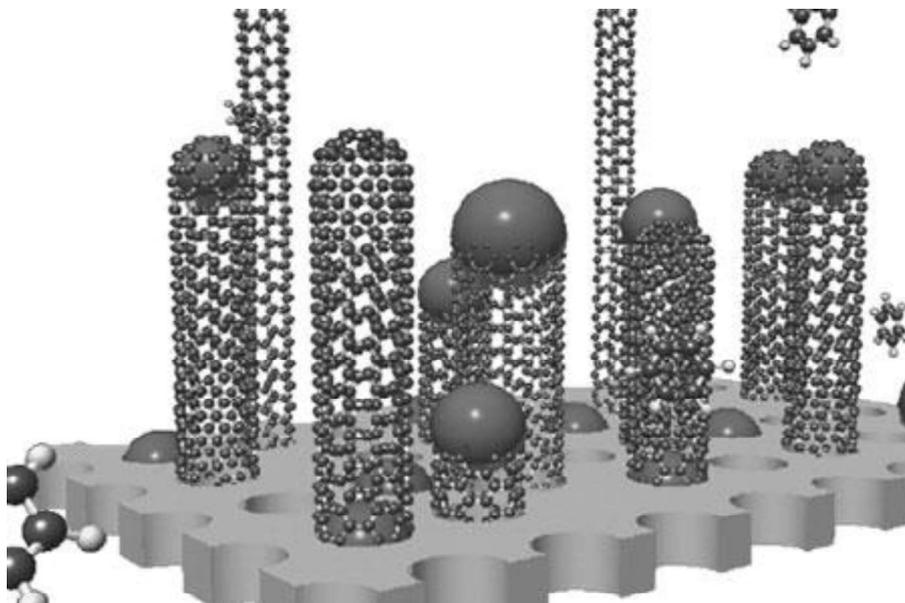
Как делают углеродные нанотрубки?

В настоящее время доступны три основных метода производства УНТ: дуговой разряд, лазерная абляция графита и химическое осаждение из паровой фазы (CVD).

В первых двух процессах графит сжигается электрически или с помощью лазера, а УНТ, образующиеся в газовой фазе, отделяются. Все три метода требуют использования металлов (например, железа, кобальта, никеля) в качестве катализаторов.

Раздел 1. «Металлургия»

Процесс CVD в настоящее время имеет наибольшие перспективы, поскольку он позволяет производить большие количества УНТ в более легко контролируемых условиях и с меньшими затратами. В процессе CVD производители могут комбинировать металлический катализатор (например, железо) с углеродсодержащими реакционными газами (такими как водород или монооксид углерода) для формирования углеродных нанотрубок на катализаторе внутри высокотемпературной печи.



Схематическое изображение роста УНТ на частицах катализатора во время CVD. Сначала развиваются мелкие частицы вторичного катализатора размером с диаметр УНТ, на которых начинают расти нанотрубки. Частица катализатора находится либо вверху, либо внизу формирующейся нанотрубки. Рост остановится, если частица катализатора дезактивируется за счет образования углеродной оболочки. (Изображение: © Королевское химическое общество)

Процесс CVD может быть чисто каталитическим или плазменным. Последний требует несколько более низких температур (200-500°C), чем каталитический процесс (до 750°C), и направлен на создание газонного роста УНТ.

Несмотря на то, что синтетические методы были усовершенствованы для получения углеродных нанотрубок высокой чистоты, образование побочных продуктов, содержащих примеси, таких как наночастицы, инкапсулированные металлом, металлические частицы на кончике углеродной нанотрубки и аморфный углерод, было неизбежным явлением, потому что металлические наночастицы необходимы для роста нанотрубок.

Эти чужеродные наночастицы, а также структурные дефекты, возникшие во время синтеза, имеют, к сожалению, следствие, что они изменяют физико-химические свойства полученных углеродных нанотрубок. Вот почему углеродные нанотрубки необходимо очищать с помощью различных методов, таких как кислотная обработка или ультразвук в конце производственного процесса.

Применение углеродных нанотрубок и их использование

УНТ хорошо подходят практически для любого применения, требующего высокой прочности, долговечности, электропроводности, теплопроводности и легкости по сравнению с обычными материалами.

В настоящее время УНТ в основном используются в качестве добавок к синтетике. УНТ коммерчески доступны в виде порошка, т.е. в сильно запутанной и агломерированной форме. Чтобы

Раздел 1. «Металлургия»

УНТ проявили свои особые свойства, их необходимо распутать и равномерно распределить по подложке.

Другое требование состоит в том, что УНТ должны быть химически связаны с подложкой, например пластиковым материалом. Для этого УНТ функционализируют, т.е. их поверхность химически адаптируют для оптимального включения в различные материалы и для конкретного применения.

Углеродные нанотрубки также могут быть сплетены в волокна, которые не только обещают интересные возможности для специального текстиля, но также могут помочь реализовать особенно утопический проект — космический лифт.

Материалы

Нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок привлекли большое внимание как очень привлекательная альтернатива обычным композитным материалам благодаря их механическим, электрическим, термическим, барьерным и химическим свойствам, таким как электропроводность, повышенная прочность на растяжение, улучшенная температура теплового отклонения или огнестойкость.

Эти материалы обещают обеспечить повышенную износостойкость и прочность на разрыв, антистатические свойства, а также снижение веса. Например, было подсчитано, что усовершенствованные композиты УНТ могут снизить вес самолетов и космических кораблей до 30%.

Эти композиционные материалы уже нашли применение в:

- спортивные товары (велосипедные рамы, теннисные ракетки, хоккейные клюшки, клюшки и мячи для гольфа, лыжи, байдарки; спортивные стрелы)
- яхтинг (мачты, корпуса и другие части парусников)
- текстиль (антистатический и электропроводящий текстиль («умный текстиль»); пуленепробиваемые жилеты, водостойкий и огнестойкий текстиль)
- автомобилестроение, воздухоплавание и космос (легкие, высокопрочные конструкционные композиты)
- промышленное проектирование (например, покрытие лопастей роторов ветряных турбин, манипуляторов промышленных роботов)
- защита от электростатического заряда (например, исследователи разработали электропроводящую и гибкую пленку УНТ специально для космических применений) и радиационная защита с помощью нанопен и аэрогелей на основе УНТ.



Ткань CNT остановила снаряд калибра 9 мм в оболочке в контролируемых баллистических испытаниях. Показанный материал имеет примерно такую же толщину, как шесть сложенных стопкой визитных карточек. (Источник: Нанокomp Технологии)

Раздел 1. «Металлургия»

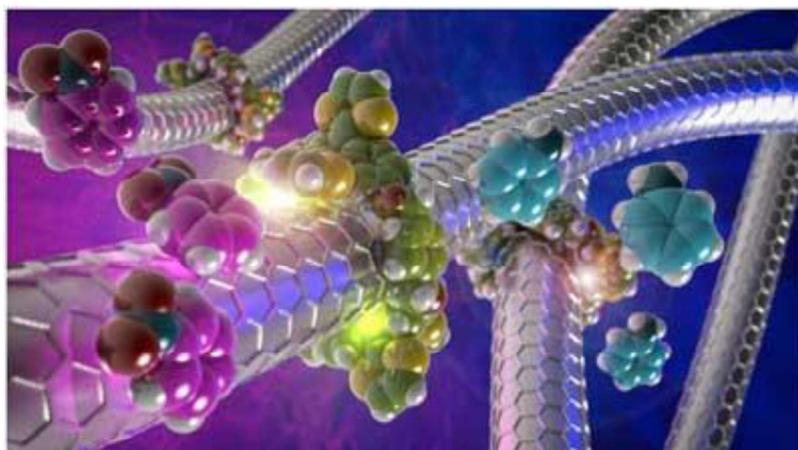
Катализ

Что делает углеродные нанотрубки столь привлекательными для катализа, так это их исключительно большая площадь поверхности в сочетании со способностью прикреплять практически любые химические соединения к их боковым стенкам. УНТ уже использовались в качестве катализаторов во многих соответствующих химических процессах, однако контролировать их каталитическую активность непросто.

Первоначально углеродные нанотрубки соединялись с молекулами посредством очень прочных связей (ковалентных связей), что приводило к очень стабильным соединениям. Однако такое соединение предполагает изменение структуры нанотрубки и, следовательно, ее свойств.

Это было бы аналогично прибиванию рекламного объявления к посту с помощью канцелярской кнопки: союз крепкий, но он оставляет дыру и в объявлении, и в poste. Также использовались слабые нековалентные силы, которые сохраняют структуру нанотрубок неповрежденной, но обычно дают кинетически нестабильные соединения. Сравнение в этом случае будет заключаться в том, чтобы прикрепить рекламу к посту. Ни реклама, ни пост не повреждены, но союз гораздо слабее.

Чтобы решить эту проблему, исследователи уже разрабатывают методы химической модификации углеродных нанотрубок путем механического связывания, что является первым примером механически связанных углеродных нанотрубок (MINT). Этот тип соединений столь же стабилен, как и ковалентные соединения, но в то же время так же бережно относится к исходной структуре, как и нековалентные соединения.



Положительная и отрицательная регуляция катализаторов из углеродных нанотрубок путем инкапсуляции в макроциклы. (Изображение: Эмилио М. Перес, IMDEA)

Транзисторы

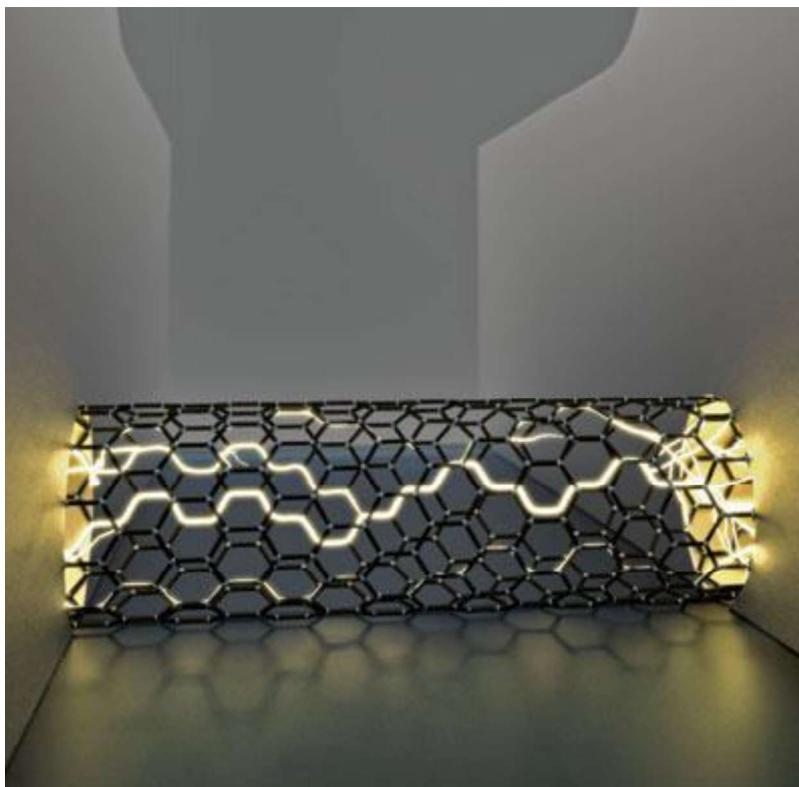
Несмотря на появление графена и других двумерных (2D) материалов, полупроводниковые однослойные углеродные нанотрубки по-прежнему считаются сильными кандидатами на создание следующего поколения высокопроизводительных, ультрамасштабных и тонкопленочных транзисторов, а также для оптических транзисторов. электронные устройства для замены кремниевой электроники (подробнее: «20 лет нанотрубчатый транзисторам»).

Один из важнейших вопросов заключается в том, могут ли CNT-транзисторы предложить преимущества в производительности по сравнению с кремнием при длине менее 10 нм.

В сообществе нанoeлектроников были неоднозначные мнения относительно того, сохранят ли транзисторы УНТ свою впечатляющую производительность при чрезвычайно больших длинах. Некоторые утверждали, что очень малая эффективная масса носителей будет способствовать явлению туннелирования, которое приведет к разрушению устройств на длине волны около 15 нм — мнение, поддерживаемое несколькими теоретическими исследованиями, в которых изучались устройства нанотрубок таких размеров.

Раздел 1. «Металлургия»

Между тем, другие по-прежнему были убеждены, что сверхтонкий корпус из одностенных углеродных нанотрубок — всего 1 нм в диаметре — обеспечит отличные характеристики транзистора даже в диапазоне менее 10 нм.



*Схема конфигурации транзистора из углеродных нанотрубок размером менее 10 нм.
(Изображение: Аарон Скотт, Университет Южного Иллинойса)*

До сих пор исследователи достигли только многообещающих экспериментальных результатов, и на данный момент остается множество проблем, связанных с интеграцией транзисторов CNT в производство микросхем в промышленных масштабах.

Датчики

Группа Сеса Деккера проложила путь к разработке электрохимических наносенсоров на основе УНТ, продемонстрировав возможности ОУНТ в качестве квантовых проводов и их эффективность при разработке полевых транзисторов.

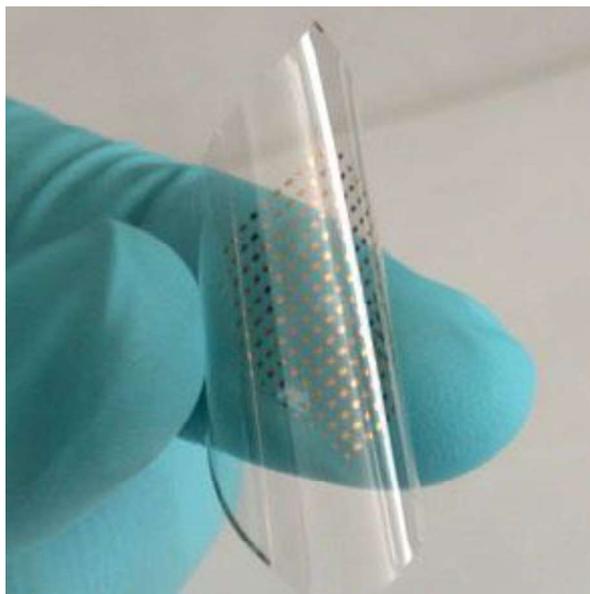
Многие исследования показали, что хотя УНТ являются прочными и инертными структурами, их электрические свойства чрезвычайно чувствительны к эффектам переноса заряда и химического легирования различными молекулами.

Большинство датчиков на основе УНТ представляют собой полевые транзисторы (ПТ). Хотя УНТ являются прочными и инертными структурами, их электрические свойства чрезвычайно чувствительны к эффектам переноса заряда и химическому легированию различными молекулами. CNTs-FET широко используются для обнаружения газов, таких как парниковые газы, в экологических приложениях.

Функционализация УНТ важна для того, чтобы сделать их селективными по отношению к целевому анализу. Различные типы сенсоров основаны на взаимодействии молекулярного распознавания между функциональными УНТ и целевыми аналитами.

Например, исследователи разработали гибкие датчики водорода с использованием однослойных углеродных нанотрубок, украшенных наночастицами палладия.

Раздел 1. «Металлургия»



Пример гибкого датчика водорода, изготовленного из однослойных углеродных нанотрубок. (Изображение: доктор Сан/Аргонн)

Нано-чернила

Составы чернил на основе дисперсий УНТ привлекательны для приложений печатной электроники, таких как прозрачные электроды, RFID-метки, тонкопленочные транзисторы, светоизлучающие устройства и солнечные элементы (подробнее: «Проводящие наноматериалы для приложений печатной электроники»).

Электроды

Углеродные нанотрубки широко используются в качестве электродов для химических и биологических датчиков и многих других электрохимических исследований. Благодаря своей уникальной одномерной молекулярной геометрии с большой площадью поверхности в сочетании с превосходными электрическими свойствами УНТ стали важными материалами для молекулярной инженерии поверхностей электродов, где разработка электрохимических устройств с возможностью переноса электронов в конкретных регионах имеет первостепенное значение.

Дисплеи

Учитывая их высокую электропроводность и невероятную остроту острия (чем меньше радиус кривизны острия, тем более концентрировано электрическое поле, тем выше автоэмиссия), углеродные нанотрубки считаются наиболее перспективным материалом для полевых эмиттеров и практичным материалом. например, УНТ в качестве эмиттеров электронов для автоэмиссионных дисплеев (FED).

Технология автоэмиссионного дисплея (FED) делает возможным создание нового класса недорогих плоскочелюстных дисплеев большой площади с высоким разрешением. Однако производство FED требует выращивания УНТ с точными размерами и плотностью. Высота, диаметр и острота наконечника влияют на напряжение, а плотность влияет на ток.

Букипаперс

Вискуарперс может найти множество применений: как один из самых теплопроводных известных материалов, Вискуарперс может привести к разработке более эффективных радиаторов для чипов; более энергоэффективный и легкий материал фоновой подсветки дисплеев; защитный материал для электронных схем от электромагнитных помех благодаря необычайно высокой токопроводящей

Раздел 1. «Металлургия»

способности; или переключаемые поверхности (см.: «Нанотехнологическая бумага для переключаемых поверхностей»).

Оптоэлектронные и фотонные приложения

В то время как отдельные нанотрубки генерируют дискретные тонкие пики оптического поглощения и излучения, макроскопические структуры, состоящие из множества собранных вместе УНТ, также демонстрируют интересное оптическое поведение.

Например, пучок ориентированных МУНТ длиной в миллиметр излучает поляризованный свет накаливания за счет нагрева электрическим током, а пучки ОУНТ дают более яркое излучение при более низком напряжении по сравнению с обычными вольфрамовыми нитями.

Наномедицина и биотехнология

Углеродные наноматериалы, такие как нанотрубки или графен, не только широко исследуются на предмет их потенциального использования в промышленности, но и представляют большой интерес для инженеров-биомедиков, работающих над приложениями нанотехнологий.

Существует значительный интерес к использованию УНТ для различных биомедицинских приложений. Физические свойства УНТ, такие как механическая прочность, электропроводность и оптические свойства, могут иметь большое значение для создания передовых биоматериалов.

Углеродные нанотрубки также могут быть химически модифицированы, чтобы представить специфические фрагменты (например, функциональные группы, молекулы и полимеры) для придания свойств, подходящих для биологических применений, таких как повышенная растворимость и биосовместимость, улучшенная совместимость материалов и клеточная чувствительность.

Углеродные нанотрубки, легированные азотом, например, были разработаны для приложений доставки лекарств.

Однако вопрос о цитотоксичности УНТ представляет собой область, которая уже привлекла большой исследовательский интерес и еще не привела к окончательному ответу. Учитывая неубедительное состояние этих нанотоксикологических исследований, исследователи говорят, что необходимы более систематические биологические оценки УНТ, обладающих различными химическими и физическими свойствами, для определения их точной фармакокинетики, цитотоксичности и оптимальных дозировок.

Фильтрация

Мембраны с высоким расходом являются важной частью будущей энергоэффективной очистки воды. Исследователи уже продемонстрировали эффективный перенос воды в углеродных нанотрубках с отверстиями менее одного нанометра.

Встраиваясь в жировые мембраны, нанотрубки сжимают входящие молекулы воды в единую файловую цепочку, что приводит к очень быстрому транспорту. Поток был в 10 раз быстрее, чем в более широких углеродных нанотрубках, и в 6 раз быстрее, чем в лучшей биологической мембране, белке под названием аквапорин.

Углеродные нанотрубки также использовались для демонстрации защитного текстиля с ультрадышащими мембранами. Эти мембраны обеспечивают скорость переноса водяного пара, превосходящую скорость коммерческих дышащих тканей, таких как GoreTex, даже несмотря на то, что поры CNT имеют ширину всего несколько нанометров.

Важно отметить, что они также обеспечивают защиту от биологических агентов благодаря очень маленькому размеру пор, менее 5 нанометров в ширину. Биологические угрозы, такие как бактерии или вирусы, намного больше и обычно имеют размер более 10 нм.

Чтобы эти мембраны также защищали от химических агентов, которые намного меньше по размеру, исследователи модифицировали поверхности УНТ функциональными группами, реагирующими на химическую угрозу. Эти функциональные группы будут чувствовать и блокировать угрозу, как привратники на входе в пору (подробнее: «Вторая кожа» защищает солдат от биологических и химических агентов).

Раздел 1. «Металлургия»

Литературы

- 1 Майкл Бергер «Нанообщество: раздвигая границы технологий», 2000.
- 2 Иидзима С. Спиралевидные микротрубочки графитового углерода. Природа, 1991.
- 3 Арико А.С., Брюс П., Скросати Б., Тараскон Дж.М., Ван Шалквейк В. Наноструктурные материалы для передовых устройств преобразования и хранения энергии, 2005.
- 4 Джаривала Д., Сангван В.К., Лаухон Л.Дж., Маркс Т.Дж., Херсам М.К. Углеродные наноматериалы для электроники, оптоэлектроники, фотовольтаики и датчиков, 2013.
- 5 Де Волдер МФЛ, Тауфик С.Х., Боуман Р.Х., Харт А.Дж. Углеродные нанотрубки: настоящее и будущее коммерческое применение, 2013.

А.Ж. Алтынбасова, С.С. Айнабекова, А.Е. Ибраева, У.У. Умбетов

Көміртекті нанотүтіктер

Мақалада көміртекті нанотүтікшелер, оның қасиеттері және қолданылуы туралы ақпарат берілген. Көміртекті нанотүтікшелердің ерекше физикалық және химиялық қасиеттері оларды қолданудың кең ауқымы үшін ең перспективалы үміткерлердің біріне айналдырады. Көміртекті нанотүтікшелер бірегей физика-химиялық сипаттамаларына байланысты әртүрлі. Көміртекті нанотүтікшелердің әсер етуінің ұсынылған шегі мен алдын алу шараларын мемлекеттік еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау кеңестері тұжырымдауы керек.

Түйін сөздер: көміртек, нанотүтік, графен, аллотропия, нанофибра, жартылай өткізгіш, транзисторлар, букипаперлер, электрод.

A.ZH. Altynbasova, S.S. Ajnabekova, A.E. Ibraeva, U.U. Umbetov

Carbon nanotubes

The article provides information about carbon nanotubes, its properties, and its use. The exceptional physical and chemical properties of carbon nanotubes make them one of the most promising candidates for a wide range of applications. Carbon nanotubes are more diverse due to their unique physicochemical characteristics. The recommended exposure limit for carbon nanotubes and preventive measures should be formulated by the State Occupational Safety and Health Councils.

Keywords: carbon, nanotube, graphene, allotropy, nanofibers, semiconductor, transistors, bookers, electrode.

References

- 1 Majkl Berger «Nanoobshchestvo: razdvigaya granicy tekhnologij», 2000.
- 2 Iidzima S. Spiralevidnye mikrotrubochki grafitovogo ugleroda. Priroda, 1991.
- 3 Ariko A.S., Bryus P., Skrosati B., Taraskon Dzh.M., Van SHalkvejck V. Nanostrukturnye materialy dlya peredovyh ustrojstv preobrazovaniya i hraneniya energii , 2005.
- 4 Dzharivala D., Sangvan V.K., Lauhon L.Dzh., Marks T.Dzh., Hersam M.K. Uglerodnye nanomaterialy dlya elektroniki, optoelektroniki, fotovol'taiki i datchikov, 2013.
- 5 De Volder MFL, Taufik S.H., Bouman R.H., Hart A.Dzh. Uglerodnye nanotrubki: nastoyashchee i budushchee kommercheskoe primeneniye, 2013.