

Материал был ранее опубликован. Ссылка для цитирования: Чан Лю Углеродные нанотрубки // 10 прорывных идей в энергетике на следующие 10 лет: 5-й юбилейный доклад Ассоциации по развитию международных исследований и проектов в области энергетики «Глобальная энергия», 2023. С. 12–19. Оригинальный полный текст доклада доступен по ссылке: <https://globalenergyprize.org/ru/2023/06/15/doklad-10-proryvnyh-idej-v-jenergetike-na-sledujushhie-10-let/>

Ч. Лю

Институт исследования металлов,
Китайская академия наук, Китай

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Введение. Углеродные нанотрубки представляют собой одномерную трубчатую структуру, состоящую из sp^2 -гибридизированных атомов углерода. Диаметр нанотрубки находится в диапазоне от субнанометра до 100 нанометров, а их длина обычно измеряется микрометрами и может достигать десятков сантиметров. В зависимости от количества составляющих коаксиальных графитовых слоев, нанотрубки подразделяются на одностенные, двустенные и многостенные. Одностенные УНТ (ОСУНТ) имеют три различные структурные конфигурации: "кресло", "зигзаг" и "хиральная" (рис. 1). В трубках типа "зигзаг" и "кресло" две противоположные связи С-С параллельны или перпендикулярны оси трубки, соответственно, в то время как в хиральных трубках связи С-С находятся под углом к оси трубки. Благодаря уникальной трубчатой структуре и прочным ковалентным связям С-С, УНТ обладают превосходными физико-химическими свойствами, включая сверхвысокую прочность на разрыв и высокое значение модуля Юнга, высокую электропроводность, высокую теплопроводность, отличную гибкость, хорошую химическую стабильность и термостабильность. Поэтому прогнозируется, что УНТ найдут широкое применение в электронике, оптоэлектронике, аэрокосмической промышленности, композитных материалах, автомобилестроении, хранении и преобразовании энергии и т.д.

Получение УНТ

Метод дугового разряда

УНТ были открыты в 1991 году при изучении под просвечивающим электронным микроскопом сажи, полученной в дуговом разряде. При зажигании дуги между двумя графитовыми электродами в атмосфере инертного газа или водорода атомы углерода испаряются с анода и самостоятельно формируют многостенные УНТ (МСУНТ). В 1993 году исследователи добавили в графитовый анод порошки переходных металлов (Fe и Co), в результате чего кластеры/наночастицы металлов, испаряясь, становятся катализатором для выращивания ОСУНТ. Метод дугового разряда прост как в настройке, так и в использовании. Из-за высокой температуры (~4000 К) электрической дуги подготовленные УНТ обычно имеют высокую степень графитизации. Однако в выращенных УНТ, как правило, присутствует большое количество примесей графита, аморфного углерода и остатков металлического катализатора. Кроме того, из-за сложности управления температурой и зоной действия дуги, зажигаемой между двумя графитовыми электродами, трудно точно настроить структуру полученных таким образом УНТ.

Метод лазерной абляции

В 1996 году использовали метод лазерной абляции. Лазерный луч использовался для локального получения высокой температуры и совместного испарения графитовой мишени и порошков металлических катализаторов, помещенных в реактор трубчатой печи. В результате были получены

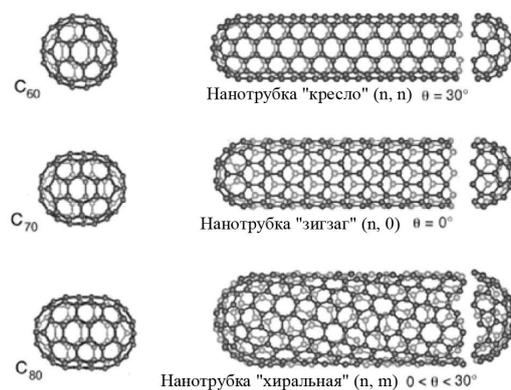


Рис. 1. Три типа ОСУНТ. (а) Кресло, (б) Зигзаг и (в) Хиральная

ОСУНТ с гораздо более высоким выходом продукта и чистотой по сравнению с теми, что были получены дуговым разрядом. Кроме того, было обнаружено, что под действием сил Ван-дер-Ваальса ОСУНТ для снижения общей поверхностной энергии собираются в пучки, содержащие до сотен отдельных нанотрубки. Пучки ОСУНТ с плотно упакованной регулярной структурой были названы кристаллическими канатами. Преимущество метода лазерной абляции заключается в более высоком выходе продукта и чистоте ОСУНТ, однако стоимость оборудования для лазерной генерации высока. Поэтому в настоящее время этот метод для получения УНТ используется редко.

Метод химического осаждения из паровой фазы

Химическое осаждение из паровой фазы (ХОП) в настоящее время является наиболее широко используемым методом получения УНТ. В отличие от графитового анода/мишени, используемых в методах дугового разряда и лазерной абляции, источниками углерода в ХОП обычно служат газофазные углеродсодержащие соединения, такие как метан, этилен, ацетилен, окись углерода, бензол, этаналь и др. С помощью катализаторов углеродсодержащие соединения при высоких температурах (обычно в диапазоне 600–1200 °С) разлагаются. Образующиеся атомы углерода растворяются в наночастицах катализатора и осаждаются при пересыщении. При этом катализатор служит также матрицей для роста УНТ, т.е. диаметр и хиральность УНТ тесно связаны с размером и структурой наночастиц катализатора. В зависимости от способа загрузки катализатора метод ХОП можно разделить на ХОП на носителе и ХОП с плавающим катализатором. В случае ХОП на носителе наночастицы катализатора предварительно осаждаются на поверхность пластин или пористых подложек, изготовленных, например, из MgO и SiO₂. В случае ХОП с плавающим катализатором прекурсор катализатора вместе с газом-носителем подается в высокотемпературную зону реактора, где он разлагается с образованием плавающих наночастиц, которые катализируют рост УНТ. Схема, показывающая процесс синтеза УНТ методом ХОП с плавающим катализатором (ПКХОП), представлена на рис. 2. ПКХОП, в зависимости от используемых параметров синтеза, может применяться для производства ОСУНТ, двустенных УНТ или многостенных УНТ (МСУНТ). Кроме того, процесс может быть непрерывным и включать в себя формирование частиц катализатора, зарождение и рост УНТ, а также прямой сбор УНТ. По сравнению с методами дугового разряда и лазерной абляции, метод ХОП обладает такими преимуществами, как низкая стоимость, крупномасштабное производство и хорошая контролируемость структуры продуктов УНТ. Например, используя метод ХОП, специально разработанные катализаторы и проводимое в процессе изготовления химическое травление, были синтезированы полупроводниковые ОСУНТ, металлические ОСУНТ и даже ОСУНТ со специфической хиральностью. Поэтому метод ХОП стал преобладающим методом синтеза УНТ как для академических, так и для промышленных целей.

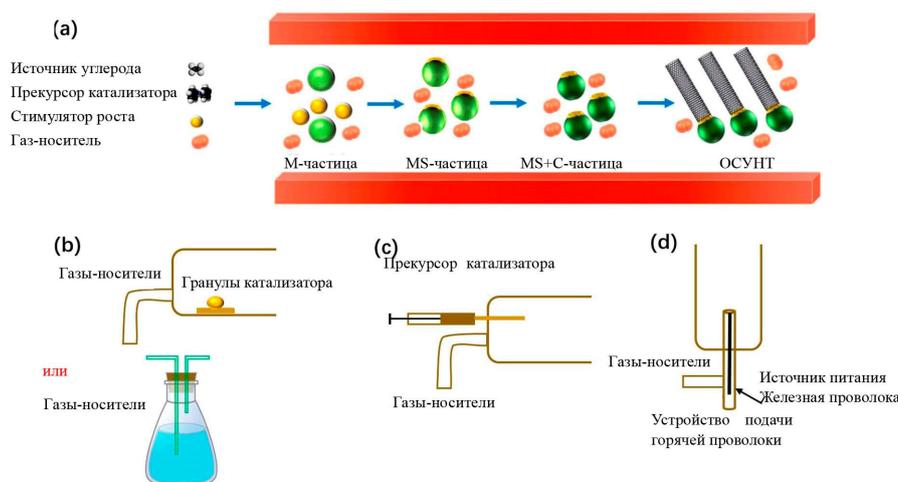


Рис. 2. а) Схема, показывающая синтез УНТ методом ПКХОП, и b-e) различные способы введения катализатора в реактор: (b) пересыщенный пар, (c) инжекция, (d) подача горячей проволоки и (e) генерация искровым разрядом

Очистка УНТ

Образцы УНТ сразу после приготовления обычно содержат такие примеси, как остатки металлического катализатора, аморфный углерод и другие формы нанougлерода. Поэтому во многих случаях для удовлетворения требованиям различных применений эти примеси необходимо удалить с помощью процесса очистки. УНТ могут быть очищены путем фильтрации с учетом их размеров, соотношения сторон и растворимости (как УНТ, так и наночастиц металлов и аморфного углерода). Хэддон и др. авторы сообщили об очистке УНТ центрифугированием, при использовании которого УНТ отделялись при соответствующей скорости центрифугирования ввиду разницы в плотности УНТ и примесей. Однако более широко используются не вышеупомянутые методы физической очистки, а химическая очистка. Углеродные наночастицы ввиду большого количества свободных связей и дефектов в аморфном углероде, а также высокой кривизны обычно химически более реакционноспособны, чем УНТ, и поэтому могут быть селективно удалены путем окисления. Наиболее простым и удобным газофазным окислителем является воздух. Эббесен и др. авторы прокаливали УНТ на воздухе при температуре 750 °С в течение 30 минут, в результате чего получили УНТ высокой чистоты. Хотя наночастицы металлических катализаторов можно легко удалить кислотной промывкой, они обычно покрыты слоями графитового углерода. Поэтому для одновременного удаления аморфного углерода и остаточных примесей катализатора наиболее эффективным оказалось сочетание окисления на воздухе и кислотной промывки. Также были разработаны методы жидкофазного окисления с использованием раствора перманганата калия, HNO_3 , H_2SO_4 или H_2O_2 в качестве окислителя. При очистке УНТ необходимо учитывать чистоту, выход продукта, стоимость, сложность и экологическую чистоту. Во многих случаях к желаемому результату может привести комбинация физической и химической очистки.

Электрохимические свойства УНТ

УНТ имеют уникальную трубчатую структуру, большую площадь поверхности, высокую электропроводность и прочность, поэтому они считаются идеальным материалом для использования в электродах литиевых аккумуляторах, обеспечивая требуемые электрохимические свойства.

УНТ анод для литий-ионных аккумуляторов

УНТ при его использовании в качестве анода литий-ионных аккумуляторов гарантируют, ввиду богатой порами структуры и большой площади поверхности, высокую литиевую емкость,

короткий путь диффузии ионов и высокую электропроводность, что обеспечивают быструю кинетику заряда-разряда. При этом высокая механическая прочность УНТ и их хорошая химическая стабильность обеспечивают длительный срок службы в циклическом режиме. Че и др. авторы впервые сообщили, что литиевая емкость УНТ анода достигла 490 мАч/г, что значительно выше, чем у традиционного графитового анода. Кроме того, было обнаружено, что емкость анода из УНТ тесно связана со степенью графитизации, т.е. хорошо кристаллизованные УНТ имеют более низкую литиевую емкость. Эом и др. авторы исследовали литиевую емкость при воздействии на УНТ сильной кислоты. Емкость при первом разряде и заряде достигала 1229 мАч/г и 681 мАч/г, соответственно. Повышенная литиевая емкость была объяснена наличием дефектов и открытыми полостями трубок. Ли и др. авторы подготовили вертикально выровненную матрицу УНТ на графеновой бумаге, которая показала обратимую литиевую емкость 290 мАч/г. Более того, поскольку графеновая бумага была использована для замены традиционного металлического токоприемника, общий вес аккумулятора снизился примерно на 80 %. Используя преимущества хорошей гибкости УНТ, Куи и др. авторы изготовили гибкий бумажный аккумулятор, где в качестве анода использовалась проводящая бумага, покрытая УНТ.

Благодаря высокой электропроводности и большой площади поверхности, УНТ продемонстрировали высокую емкость первого цикла и быструю кинетику заряда-разряда. При этом, однако, значительное количество лития расходуется на формирование границы раздела твердых электролитов, что приводит к высокой необратимой емкости. В результате прямое использование УНТ в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах было сильно ограничено.

Гибридный анод УНТ для литий-ионных аккумуляторов

УНТ обладают превосходными физико-химическими свойствами, вследствие чего обладают следующими преимуществами при создании композитного анодного материала:

- (1) Будучи одномерным проводником, УНТ могут образовывать электропроводящую сетку, обеспечивающую быстрый перенос электронов в композитном электроде;
- (2) Трубчатая структура, высокая прочность и отличная гибкость УНТ помогают уменьшить изменение объема и внутреннее механическое напряжение в процессе заряда-разряда;
- (3) Активные анодные материалы хорошо диспергированы и равномерно распределены по сетке УНТ, что позволяет эффективно предотвращать их агрегацию и отслаивание.

Ванг и др. авторы сообщили о гибридном анодном материале УНТ@Fe₂O₃, продемонстрировавшим превосходные электрохимические свойства по сравнению с чистым Fe₂O₃. Это объясняется повышенной электропроводностью соединений Fe₂O₃ с УНТ и лучшей дисперсией Fe₂O₃ на каркасе УНТ. Чжоу и др. авторы приготовили бумагу с матрицей ОСУНТ, используя методом ПК-ХОП. После термической обработки на воздухе остатки катализатора Fe в образце окислились, в результате чего был получен гибкий композитный анод УНТ-Fe₂O₃. Благодаря отсутствию необходимости в добавлении дополнительных токоприемников и связующих, этот анодный материал показал высокую емкость 1243 мАч/г и желаемую скорость заряда. Цуй и др. авторы осадили Si на бумагу с УНТ, используя метод ХОП и SiH₄ в качестве паровой фазы. При использовании в качестве анода этот гибридный материал показал сверхвысокую емкость 1711 мАч/г после 50 циклов (82 % от первоначальной). Гохье и др. авторы нанесли наночастицы Si на внешнюю стенку вертикально выровненных УНТ. При скоростях заряда-разряда 1,3С, 5С и 15С емкость достигла 3000 мАч/г, 1900 мАч/г и 760 мАч/г, соответственно. Аджаян и др. авторы приготовили коаксиальный гибридный анодный материал MnO₂/УНТ, показав обратимую литиевую емкость после 15 циклов, равную 500 мАч/г.

Анод с УНТ-наполнителем для литий-ионных аккумуляторов

Как упоминалось выше, УНТ можно использовать в качестве каркаса для загрузки активных материалов высокой емкости. При этом анодный материал, нанесенный на внешнюю поверхность УНТ, будет непосредственно контактировать с электролитом, образуя твердый электролитный

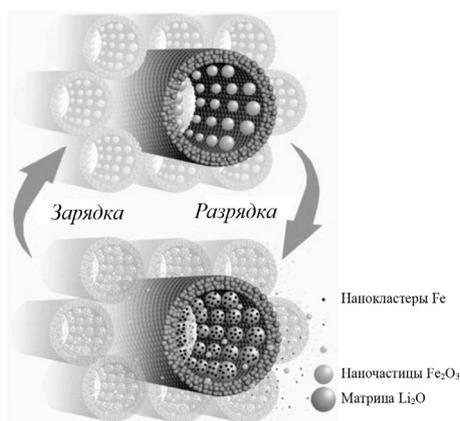


Рис. 3. Схематическое представление процесса заряда-разряда УНТ электрода, заполненного Fe_2O_3 , и роли УНТ в улучшении электрохимических характеристик

интерфейс, или отслаиваться от УНТ в процессе заряда-разряда. Но, поскольку, УНТ имеют уникальную полую трубчатую полость, можно заполнить УНТ электрохимически активными материалами, чтобы сформировать композитный анод. Такие аноды с наполнителем из УНТ обладают следующими преимуществами:

- (1) Изменение объема активного материала, используемого для заполнения УНТ, будет в значительной степени ограничено;
- (2) Обеспечивается хороший электрический контакт активного материала с сеткой УНТ и токоприемником;
- (3) Наноконтейнер из УНТ позволяет исключить агрегацию и выпадение наполнителя из активного материала.

Чжан и др. авторы подготовили УНТ, заполненные наночастицами Sn (Sn-внутри-УНТ), а также с нанесением наночастиц Sn на внешнюю стенку УНТ (Sn-снаружи-УНТ). Благодаря эффекту нанолокализации УНТ и лучшему электрическому контакту, Sn-внутри-УНТ показали высокую емкость 639,7 мАч/г после 170 циклов, превосходя по этому показателю Sn-снаружи-УНТ. Ю и др. авторы заполнили наночастицами Fe_2O_3 внутреннюю полость УНТ и продемонстрировали их сверхвысокую емкость, равную 2071 мА/ч. Процесс литификации и де-литификации УНТ, заполненных Fe_2O_3 , был изучен в процессе исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Значительно улучшенная литиевая емкость при использовании наночастиц Fe_2O_3 объясняется повышенным межфазным запасом лития, обратимой реакции LiOH с образованием LiH и межфазным превращением твердого электролита, происходящим из-за нанолокализации УНТ, а также очень малым размером частиц нанозерен $\text{Fe@Li}_2\text{O}$ и их хорошим электрическим контактом с УНТ [28]. Схематическое представление процесса заряда-разряда УНТ, заполненных Fe_2O_3 и роли УНТ в улучшении электрохимических характеристик показано на рис. 3.

Применение УНТ в литий-ионных аккумуляторах

Литий-ионные аккумуляторы стали наиболее распространенными перезаряжаемыми батареями, а углеродная сажа традиционно используется в качестве проводящей добавки для повышения электропроводности электродов. Эндо и др. авторы впервые добавили углеродные нановолокна в анод литий-ионного аккумулятора в качестве проводящего наполнителя с целью улучшения его циклических характеристик. Вскоре после этого Чжан и др. авторы разработали композитные электродные материалы кремний/графит/МСУНТ для литий-ионных аккумуляторов путем прямого смешивания. Фактически, в последние годы были коммерчески разработаны МСУНТ, используемые в качестве проводящей добавки для анодных и катодных материалов литий-ионных

аккумуляторов, таких как природные графитовые сферы и LiFePO_4 . Благодаря высокоэффективной электропроводящей сетки, образующейся при добавлении УНТ, значительно улучшаются скорость заряда и срок службы изготовленных литий-ионных аккумуляторов. С быстрым развитием электромобилей постоянно растет производство и использование УНТ в аккумуляторах большой мощности. МСУНТ массово производились несколькими компаниями в Китае, Корее, Японии и Европе. В 2023 году в Китае в электроды литий-ионных аккумуляторов будет добавлено более 7000 тонн МСУНТ.

Кремний обладает самой высокой теоретической литиевой емкостью – 4200 мАч/г, что более чем в 10 раз выше, чем у традиционного графитового анода (372 мАч/г). Он считается перспективным кандидатом на роль анода для литий-ионных аккумуляторов с высокой плотностью энергии. Однако серьезные изменения объема, вызванные внедрением/выведением лития, приводят к быстрому ухудшению характеристик кремниевого анода. Хотя сочетание кремния с МСУНТ было продемонстрировано как эффективное средство для увеличения срока службы аккумулятора, общие его характеристика, учитывавшая свойства, стоимость и сложность изготовления аккумулятора была неудовлетворительной. Недавно было обнаружено, что идеальной функциональной добавкой к кремниевому аноду могут быть ОСУНТ. Хи и др. авторы изучили электрохимические характеристики анодных материалов на основе ОСУНТ/Si и МСУНТ/Si. Было обнаружено, что для анода с добавлением ОСУНТ были достигнуты более высокая начальная разрядная емкость, более высокая начальная кулоновская эффективность и исключительно высокая циклическая стабильность. Это объясняется тем, что ОСУНТ могут поддерживать хороший контакт с активным материалом на основе Si даже при напряжении сжатия до 6,2 ГПа, в то время как МСУНТ теряют электрический контакт при длительном циклическом воздействии напряжения сжатия (до 8,9 ГПа) и напряжения растяжения (до 2,5 ГПа). При таких больших напряжениях более гибкие ОСУНТ, имеющие более значительные силы Ван-дер-Ваальса, обеспечивают хороший электрический контакт между активным материалом на основе кремния и токоприемником. На самом деле ОСУНТ уже коммерчески используются в кремниевых анодах и аккумуляторах с высокой плотностью энергии, а их объем рынка в Китае в 2024 году, по прогнозам, составит около 10 тонн.

Прогноз и перспективы

Прошло более 30 лет с момента открытия УНТ. За прошедшее время был достигнут заметный прогресс и получены значительные результаты. При этом, однако, остаются большие проблемы и открываются большие возможности. Контролируемый рост ОСУНТ с определенным диаметром, хиральностью и электронно-транспортными свойствами чрезвычайно важен как с точки зрения фундаментальных исследований, так и практического применения, особенно в нанoeлектронике и нано-оптоэлектронике. Свойства ОСУНТ, особенно электропроводность, очень чувствительны к их структуре. До сих пор трудно реализовать требуемый точный контроль из-за узкого структурного различия и малых различий в энергии образования ОСУНТ с разными свойствами. Ключом к решению проблемы контролируемого роста станут точное раскрытие механизма роста ОСУНТ и разработка эффективного катализатора, метода и установки для роста. Применение УНТ – еще один постоянно вопрос, привлекающий все большее внимание. Современные области применения УНТ в основном основаны на превосходной электропроводности УНТ, применяемых в качестве наполнителя. Широкое использование в МСУНТ литий-ионных батареях в качестве замены традиционной углеродной сажи основано именно на этом преимуществе.

Кроме использования в аккумуляторах, возможно также применение УНТ в электронике, композитах, 3D-печати, теплоотводе, прозрачных электродах, усовершенствованных волокнах и т.д. Характеристики прозрачных проводящих пленок на основе УНТ уже достаточно хороши для применения в сенсорных панелях. Для удовлетворения требований высокотехнологичных приложений, таких как фотоэлектроды солнечных элементов, необходима оптимизация элек-

тропроводности и конфигурации сетки из УНТ. Еще одним важным преимуществом УНТ является их прочность и гибкость, поэтому УНТ могут использоваться в качестве деталей в различных недавно разработанных гибких устройствах. Кроме того, композиты, армированные УНТ, обладающие повышенной жесткостью и прочностью могут найти применение и в других специфических областях. Хорошо проводящие, прочные и легкие волокна УНТ показали перспективность использования в аэрокосмической отрасли, электронике и национальной обороне. Согласно прогнозам, в ближайшие десять лет рынок как МСУНТ, так и ОСУНТ будет стремительно расширяться. Стоит отметить, что для каждого из вышеперечисленных потенциальных применений важно иметь УНТ с желаемой структурой и свойствами, причем во многих случаях с низкой стоимостью изготовления.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.** Science of fullerenes and carbon nanotubes. Academic Press, San Diego, 1996.
- [2] **Zhang R.F. et al.** Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz-flory distribution. ACS Nano 2013. 7: 6156–6161.
- [3] **Dresselhaus M.S., Eklund P.C.** Phonons in carbon nanotubes. Adv. Phys. 2000. 49: 705–814.
- [4] **Iijima S.** Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991. 354: 56–58.
- [5] **Liu C. et al.** Semi-continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method, Carbon 1999. 37: 1865–1868.
- [6] **Iijima S., Ichihashi T.** Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature 1993. 363: 603–605.
- [7] **Bethune D.S. et al.** Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic layer walls. Nature 1993. 363: 605–607.
- [8] **Thess A. et al.** Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. Science 1996. 273: 483–487.
- [9] **Li W.Z. et al.** Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. Science 1996. 274: 1071–1073.
- [10] **Cheng H.M. et al.** Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. Applied Physics Letters 1998. 72: 3282–3284.
- [11] **Hou P.X. et al.** Synthesis of carbon nanotubes by floating catalyst chemical vapor deposition and their applications. Advanced Functional Materials 2022. 32: 2108541.
- [12] **Liu C., Cheng H.M.** Controlled growth of semiconducting and metallic single-wall carbon nanotubes, Journal of the American Chemical Society 2016. 138: 6690–6698.
- [13] **Shelimov K.B. et al.** Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. Chemical Physics Letters 1998. 282: 429–434.
- [14] **Yu A.P. et al.** Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. Journal of the American Chemical Society 2006. 128: 9902–9908.
- [15] **Ebbesen T.W. et al.** Purification of carbon nanotubes. Nature 1994. 367: 519.
- [16] **Hou P.X., Liu C., Cheng H.M.** Purification of carbon nanotubes. Carbon 2008. 46: 2003–2025.
- [17] **Che G.L. et al.** Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. Nature 1998. 393: 346–349.
- [18] **Wu G.T. et al.** Structural characterization and electrochemical lithium insertion properties of carbon nanotubes prepared by the catalytic decomposition of methane. Journal of Solid State Electrochemistry 2003. 7: 129–133.
- [19] **Eom J.Y. et al.** Lithium insertion into purified and etched multi-walled carbon nanotubes synthesized on supported catalysts by thermal CVD. Carbon 2004 42: 2589–2596.
- [20] **Li S.S. et al.** Vertically aligned carbon nanotubes grown on graphene paper as electrodes in lithium-ion batteries and dye-sensitized solar cells. Advanced Energy Materials 2011. 1: 486–490.

- [21] **Hu L.B. et al.** Highly conductive paper for energy-storage devices. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2009. 106: 21490–21494.
- [22] **Wang Z.Y. et al.** Assembling carbon-coated α -Fe₂O₃ hollow nanohorns on the CNT backbone for superior lithium storage capability. *Energy Environ Sci* 2012. 5: 5252–5256.
- [23] **Zhou G.M. et al.** A nanosized Fe₂O₃ decorated single-walled carbon nanotube membrane as a high-performance flexible anode for lithium ion batteries. *J Mater Chem* 2012. 22: 17942–17946.
- [24] **Cui L.F. et al.** Light-Weight Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* 2010. 4: 3671–3678.
- [25] **Gohier A. et al.** High-Rate Capability Silicon Decorated Vertically Aligned Carbon Nanotubes for Li-Ion Batteries. *Adv Mater* 2012. 24: 2592–2597.
- [26] **Reddy A.L.M. et al.** Coaxial MnO₂/carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. *Nano Lett* 2009. 9: 1002–1006.
- [27] **Zhang H.K. et al.** Enhanced lithium ion storage property of Sn nanoparticles: The confinement effect of few-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem C* 2012. 116: 22774–22779.
- [28] **Yu W.J. et al.** High reversible lithium storage capacity and structural changes of Fe₂O₃ nanoparticles confined inside carbon nanotubes. *Adv Energy Mater* 2016. 6: 1501755.
- [29] **Yu W.J. et al.** Improved electrochemical performance of Fe₂O₃ nanoparticles confined in carbon nanotubes. *J Mater Chem* 2012. 22: 13756–13763.
- [30] **Endo M. et al.** Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) - Basic properties and their battery applications. *Carbon* 2001. 39: 1287–1297.
- [31] **Zhang Y. et al.** Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* 2006. 51:4994–5000.
- [32] **Yu W.J. et al.** Lithiation of silicon nanoparticles confined in carbon nanotubes. *ACS Nano* 2015. 9: 5063–5071.
- [33] **He Z.Y. et al.** Single-walled carbon nanotube film as an efficient conductive network for Si-based anodes. *Advanced Functional Materials* 2023. 33: 2300094.
- [34] **Liu C., Cheng H.M.** Carbon nanotubes: controlled growth and application. *Materials Today* 2013. 16: 19–28.
- [35] The Global Market for Graphene, Carbon Nanotubes, Carbon Nanofibers, Nanodiamonds, Fullerenes (Carbon Nanomaterials) and 2D Materials 2022–2032, *Carbon Nanomaterials Market Report*, 2022.