



Małgorzata Jakubowska¹, Dionizy Biało², Marcin Słoma^{3*}, Anna Młodziak⁴

^{1,4} Politechnika Warszawska, Instytut Inżynierii Precyzyjnej i Biomedycznej, Wydział Mechatroniki, ul. św. A. Boboli 8, 02-525 Warszawa, Poland

^{2,3} Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland

* Corresponding author. E-mail: marcin.sloma@mchtr.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 11.02.2008

NOWOCZESNE MATERIAŁY KOMPOZYTOWE ZAWIERAJĄCE NANORURKI WĘGLOWE DO ZASTOSOWAŃ W TECHNOLOGII GRUBOWARSTWOWEJ

Głównym celem pracy było wytworzenie grupy materiałów kompozytowych złożonych z żywic polimerowych i nanorurek węglowych jako fazy aktywnej do zastosowania w technologii grubowarstwowej. Zastosowano wielowarstwowe nanorurki węglowe o średnicy 40+50 nm i długości i 3+5 μm , otrzymane w procesie rozpadu węglodorów. Do wytworzenia warstw testowych użyto szeregu żywic polimerowych. Najlepsze właściwości elektryczne i optyczne posiadały warstwy wytworzone na bazie żywicy PMMA-PBMA i żywicy fotoutwardzalnej NN/F-121(907)/2. Ze względu na użyty materiał nanorurek węglowych proces technologiczny wytwarzania kompozycji grubowarstwowej musiał zostać zmodyfikowany. Mieszanie materiałów o rozmiarach cząstek w skali nanometrów niesie za sobą szereg trudności związanych z ich rozmiarami oraz siłami oddziaływania międzycząsteczkowego. Dlatego też zaproponowano metody mieszania zawieszin nanorurek za pomocą ultradźwięków. Kompozycje nanorurkowo-polimerowe mieszano w płucze ultradźwiękowej oraz z użyciem sonotrody ultradźwiękowej. Uzyskano szereg kompozycji o właściwościach elektrycznych umożliwiających ich zastosowanie w układach elektronicznych. W zależności od zawartości nanorurek węglowych przy zachowaniu jednorodności ich wymieszania możliwe było wykonanie transparentnych optycznie warstw elektroprowadzących. Zaobserwowano liniową zależność pomiędzy zawartością nanorurek w użytych kompozycjach a transparentnością optyczną otrzymanych warstw. Otrzymane warstwy transparentne optycznie o zawartości nanorurek poniżej 1% w kompozycji wykazywały rezystancję powierzchniową na poziomie $10^2+10^4 \Omega/\square$. Warstwy wytworzone z kompozycji zawierających powyżej 1% wagowo nanorurek były nieprzezroczyste optycznie, z rezystancją powierzchniową na poziomie 50 Ω/\square dla zawartości 5% nanorurek. Stwierdzono, że mimo bardzo dobrej jednorodności kompozycji mieszanych przy zastosowaniu sonotrody, następuje niszczenie struktury nanorurek. Otrzymane kompozycje zawierały nanorurki o długości poniżej 1 μm , co miało wpływ na znaczne zwiększenie rezystancji uzyskanych warstw. Otrzymane materiały będą mogły posłużyć do wytworzenia elektroluminescencyjnych struktur grubowarstwowych i czujników biomedycznych.

Słowa kluczowe: nanorurki węglowe, technologia grubowarstwowa, warstwy nanoszone sitodrukiem, przewodzące warstwy transparentne

MODERN COMPOSITE MATERIALS CONTAINING CARBON NANOTUBES FOR THICK FILM TECHNOLOGY APPLIANCE

Since their first observation more than a decade ago by Iijima, carbon nanotubes (CNT) have been the focus of considerable research. Carbon nanotubes (CNTs) are allotropes of carbon. This results in a nanostructure with diameter in range of nanometers, and length from hundreds of nanometers to centimeters. Numerous investigators have reported remarkable physical and mechanical properties for this new form of carbon, very useful in many applications in nanotechnology, electronics, biology and other fields of materials science. This paper focused on thick film technology of polymer-nanotube composites. Main objective was fabrication of novel composites group of polymers filled with carbon nanotubes, for thick film technology application in microelectronics. Material used in this investigations were multiwalled carbon nanotubes characterized to be 40+50 nm in diameter and 3+5 μm in length. Carbon material was used in "as obtained" form without purification or any further modification. From the range of organic resins two were selected for composite fabrication: PMMA-PBMA copolymer as 34% solution in butyl acetate carbide solvent, and UV curable resin NN/F-121(907)/2 as a mixture of carboxylic and ester groups polymer with Ebecryl 83 monomers and oligomers and Irgacure UV fotoiniciator. For PMMA-PBMA compositions traditional process of thick film composition fabrication was used, with minor modification. Suspension of CNT in solvent was stirred in ultrasonic bath for a half an hour, and after that resin was added and further stirred for another half an hour. After that, regular grinding in mortar was used followed by three-roll-milling process for further homogenization of CNT material in polymer resin. Similar process was used for UV curable resin composition preparation, except that nanotubes were directly added to diluted NN/F-121(907)/2 mixture. This way obtained compositions were not completely homogeneous with visible CNT agglomerates. In both cases compositions were screen printed onto glass substrate. PMMA-PBMA compositions were dried in 120°C for one hour to evaporate solvent and bind polymer layer. In case of UV curable resin samples were first dried for one hour in 90°C, and after that compositions were cured for 10 second by UV radiation with wavelength from 320+400 nm spectrum. Stripes 30 μm thick, 1 mm wide and 25 mm long, with whole area of 25 squares were screen printed for electrical tests. Rectangles with dimensions 25x35 mm were used for light transparency measurements. To achieve more homogeneous distribution of carbon nanotubes in polymer, the whole thick film composition fabrication process was modified to suit use of such nanoscale material. Stirring of materials with particle

sizes in range of nanometers is very complicated process because of the scale of particles and bonding forces between them. Therefore new stirring mechanisms were investigated including high energy sonotrode stirring and "in-situ" polymerization with NN/F-121(907)/2 resin. Unfortunately material obtained from high energy sonotrode stirring process, while characterized homogeneous in whole volume, presented higher resistance than samples prepared without sonotrode stirring. This rather unexpected result was fully understandable after SEM observations. CNT material was damaged by high energy process and cut to shorter structures, which resulted in fewer conduction paths created by nanotubes. Obtained materials with sufficient electrical and optical parameters will be used for further investigations.

Keywords: carbon nanotubes, thick film technology, screen printed layers, conductive transparent layers

WSTĘP

Odkryte w ubiegłym wieku, i dokładnie scharakteryzowane przez zespół pod kierownictwem Iijama w 1991 r. [1], nanorurki węglowe (z ang. carbon nanotubes - CNT) wywołały wielkie zainteresowanie zastosowaniem struktur nanometrycznych w wielu gałęziach badawczych i przemysłowych. Nanorurki węglowe są alotropowymi odmianami węgla powstałymi na skutek zwinięcia jednoatomowej płaszczyzny grafitowej, zwanej grafenem, w jednolity cylinder o średnicy rzędu nanometrów. Tak powstałe struktury mogą osiągać długości od kilku nanometrów do kilku centymetrów [2]. Pod względem budowy można rozróżnić dwie podstawowe struktury: nanorurki jednowarstwowe (Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNT), które są zbudowane z pojedynczych warstw grafenowych, i wielowarstwowe (Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNT) zbudowane z kilku, a czasem kilkudziesięciu warstw zwiniętych płaszczyzn grafitowych.

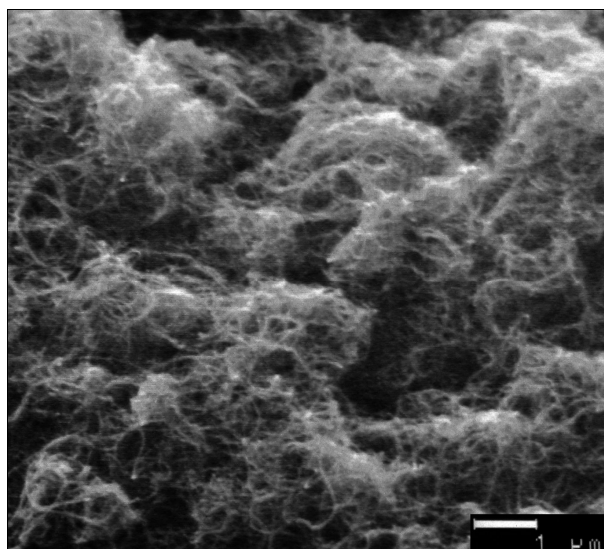
Zainteresowanie tego rodzaju strukturami wynika z ich niespotykanych dotąd w innych strukturach właściwości fizycznych, umożliwiających ich zastosowanie w konstrukcyjnych materiałach kompozytowych [3, 4], zaawansowanych układach elektronicznych i mechatronicznych [5, 6], czujnikach chemicznych i biologicznych [7, 8] oraz jako nośniki leków i innych substancji biologicznych [9] lub jako substancje magazynujące wodór [10]. Jednakże bezpośrednie przeniesienie nanorurek węglowych do tradycyjnych systemów i materiałów okazało się niemożliwe. Spowodowane jest to słabymi możliwościami przetwarzania i dodawania tych struktur do znanych powszechnie materiałów [11, 12]. Główną barierą uniemożliwiającą efektywne dodawanie nanorurek do innych materiałów są ich rozmiary i silne wiązania międzycząsteczkowe spowodowane rozwinętą powierzchnią [13]. Wiele badań zostało skierowanych na zagadnienie poprawienia procesów mieszania nanostruktur, skupiając się na aktywacji powierzchni i otrzymaniu zawiesin stabilnych w długich okresach czasu [14, 15] lub poprawie wydajności tradycyjnych procesów mieszania, takich jak mielenie w młynie kulowym [3]. Jednakże procesy te mają pewne ograniczenia w tworzeniu jednorodnych zawiesin lub zbyt mocno zmieniają właściwości nanorurek. Bardzo dobrą metodą jest gwałtowne rozprężanie zawiesin z nanocząsteczkami [16], które prowadzi do uzyskania największej jednorodności z obecnie dostępnych technik. Jednakże

ze względu na duży stopień skomplikowania procesu, kosztowność aparatury oraz jego czasochłonność w przygotowaniu nie znajduje on dużego zainteresowania.

W artykule zaprezentowano wyniki badań autorów nad wytworzeniem polimerowych kompozycji grubowarstwowych, zawierających nanorurki węglowe, zastosowanych później do wytworzenia polimerowych warstw elektroprzewodzących. Aby uzyskać kompozycje o jednorodnym rozmieszczeniu nanorurek w objętości żywicy, została wykorzystana metoda ultradźwiękowego mieszania sonotrodą sprawdzona wcześniej w przypadku tworzenia innych kompozycji grubowarstwowych [17]. Zastosowano również metodę mieszania przy użyciu ultradźwięków oraz mechanicznego ucierania. Uzyskane kompozycje posłużyły do wytworzenia grubowarstwowych wzorów testowych poprzez naniesienie metodą sitodruku na podłoże i poddanie procesowi utwardzenia w celu uzyskania ostatecznych właściwości [18]. W zależności od zastosowanej żywicy warstwy zostały utwardzone poprzez odparowanie rozpuszczalnika w podwyższonej temperaturze lub poprzez fotopolimeryzację inicjowaną promieniowaniem UV. Tak uzyskane warstwy oznaczone symbolami analogicznymi do kompozycji, z których zostały wytworzone, posłużyły do zmierzenia rezystancji powierzchniowej oraz transparentności optycznej. Obserwacje przeprowadzone pod mikroskopem optycznym i skaningowym pozwoliły określić stopień wymieszania kompozycji oraz jakość wytworzonych warstw.

PRZYGOTOWANIE MATERIAŁÓW

Do wytworzenia próbek zostały wykorzystane nanorurki wielowarstwowe otrzymane w procesie rozpadu węglowodorów. Obserwacje pod mikroskopem skaningowym umożliwiły określenie charakterystycznych wymiarów nanorurek. Oszacowana średnica wynosiła 40÷50 nm, a długość 3÷5 μm (rys. 1). Do wytworzenia warstw testowych użyto szeregu żywic polimerowych. Najlepsze wyniki osiągnięto, stosując dwie żywice: kopolimer metakrylanu metylu z metakrylanem butylu (PMMA-PBMA) oraz żywicę fotoutwardzalną NN/F-121(907)/2, będącą mieszaniną polimeru zawierającego grupy karboksylowe i estrowe z monomerami i oligomerami Ebecryl 83 oraz fotoinicjatorem UV Irgacure.



Rys. 1. Obraz SEM użytych do badań nanorurek węglowych
Fig. 1. SEM image of used carbon nanotubes

Nanorurki węglowe zostały wykorzystane bez wstępniego oczyszczania z innych struktur węglowych i pozostałości z procesu syntezy. Jako rozpuszczalnik został użyty toluen ze względu na dobrą rozpuszczalność PMMA-PBMA. Zawiesina nanorurek w rozpuszczalniku została poddana mieszanemu w płuczce ultradźwiękowej przez pół godziny w celu rozbicia aglomeratów nanorurek. Następnie do zawiesiny został dodany 34% roztwór żywicy PMMA-PBMA w octanie karbitolu butylowego i całość była dalej mieszana przez dodatkowe pół godziny w płuczce ultradźwiękowej. Otrzymaną zawiesinę poddano procesowi ucierania w młynku i walcowania na trójwalcarce celem dalszego ujednorodnienia i odparowania toluenu.

Otrzymane kompozycje polimerowo nanorurkowe na bazie żywicy PMMA-PBMA zostały naniesione na podłoże szklane metodą sitodruku, a następnie poddane procesowi utwardzania w temperaturze 120°C przez jedną godzinę. By umożliwić poprawny pomiar rezystancji i transparentności warstw, wytworzono dwa rodzaje struktur grubowarstwowych. Ścieżki o grubości 30 μm , szerokości 1 mm i długości 25 mm przeznaczone były do pomiaru rezystancji. Prostokąty o wymiarach 25x35 mm posłużyły do zbadania transparentności warstw.

Podobny proces wytwarzania kompozycji został zastosowany w przypadku żywicy utwardzanej promieniowaniem UV NN/F-121(907)/2 z tą różnicą, że otrzymana kompozycja została wysuszona przez godzinę w temperaturze 90°C, a następnie była utwardzana obustronnie promieniowaniem z zakresu 320÷400 nm przez 10 s.

Aby zbadać wpływ zawartości nanorurek węglowych na właściwości elektryczne i optyczne warstw, wytworzono szereg kompozycji na bazie obu żywic, zawierających różną zawartość wagową nanorurek w żywicach polimerowych. Skład kompozycji, na bazie których

wykonano obiekty badań, przedstawiono w tabeli 1. Procentowa zawartość wagowa odnosi się do składu kompozycji grubowarstwowej, w której poza żywicą i nanorurkami znajdują się również rozpuszczalniki, odparowywane z kompozycji w procesie suszenia i utwardzania warstwy.

TABELA 1. Skład kompozycji użytych do wytworzenia warstw grubych

TABLE 1. Compositions used for thick film fabrication

Symbol próbki	Polimer	Zawartość CNT % wag.
1	PMMA-PBMA	0,1
2	PMMA-PBMA	0,25
3	PMMA-PBMA	0,5
4	PMMA-PBMA	1
5	PMMA-PBMA	2
6	PMMA-PBMA	5
7	NN/F-121(907)/2	0,1
8	NN/F-121(907)/2	0,25
9	NN/F-121(907)/2	0,5
10	NN/F-121(907)/2	1
11	NN/F-121(907)/2	2
12	NN/F-121(907)/2	5

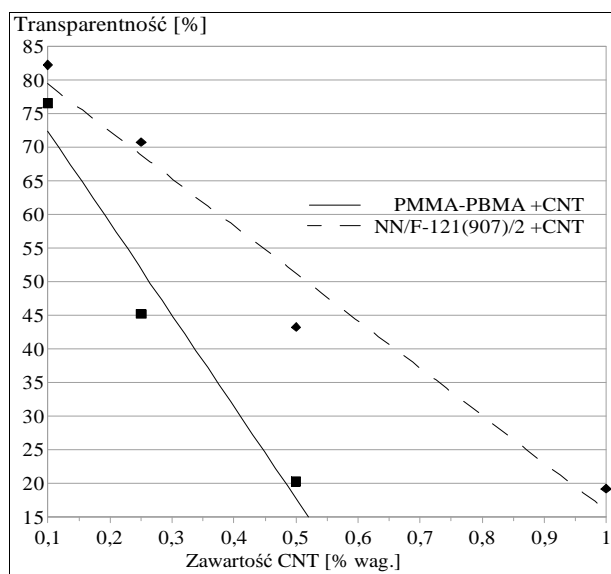
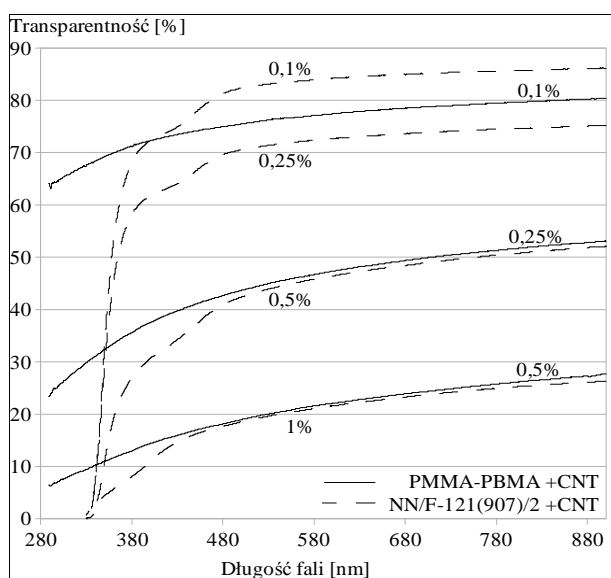
Kompozycje złożone z żywicy PMMA-PBMA zawierające nanorurki węglowe (próbki 1 i 2) zostały poddane procesowi mieszanemu ultradźwiękowego za pomocą sonotrody. Proces mieszania prowadzono przez 15 minut dla każdej próbki. Uzyskane kompozycje (odpowiednio 1_{SON} i 2_{SON}) poddano takiemu samemu procesowi nakładania i utwardzania jak w przypadku kompozycji mieszanych jedynie w płuczce ultradźwiękowej.

Pomiarów rezystancji dokonano na ścieżkach za pomocą multimetru Keithley 2001 metodą czteropunktową. Próbki o większej powierzchni zostały wykorzystane do pomiaru transparentności za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer Lambda40. Obserwacje przeprowadzono z wykorzystaniem stereoskopowego mikroskopu optycznego Stemi 2000 firmy Carl Zeiss Jena i skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) DSM-950 firmy Opton. Obserwacje pod mikroskopem optycznym były prowadzone bezpośrednio na wytworzonych warstwach w widoku górnym z dwupunktowym oświetleniem bocznym. Ponieważ warstwy poddane obserwacjom pod mikroskopem elektronowym wykazywały przewodnictwo elektryczne, specjalne procesy przygotowania próbek do obserwacji, tj. napylenie warstwy węglowej, nie były konieczne.

WYNIKI BADAŃ

Próbki wytworzone z żywicy PMMA-PBMA o zawartości nanorurek od 0,1 do 0,5% wykazywały transparentność optyczną, podobnie jak próbki na bazie

NN/F-121(907)/2 z zawartością nanorurek od 0,1 do 1% (rys. 2). W zakresie widma światła widzialnego (400÷700 nm) różnice w wartości transparentności dla pojedynczej próbki w zależności od długości fali światła nie przekraczały 10%. Znaczący spadek został zaobserwowany w paśmie bliskiego ultrafioletu dla żywicy NN/F-121(907)/2. Inicjatory polimeryzacji zawarte w niej są aktywowane przy długości fali z zakresu 320÷400 nm, dlatego w wynikach można zaobserwować znaczne tłumienie promieniowania z tego zakresu. Poniżej 280 nm pomiary nie były możliwe ze względu na właściwości szklanego podłoża, które tłumia promieniowanie poniżej tej długości fali. Zaobserwowano liniową zależność pomiędzy zawartością nanorurek w warstwie a jej transparentnością optyczną mierzoną względem średniej wartości transparentności w widmie światła widzialnego.

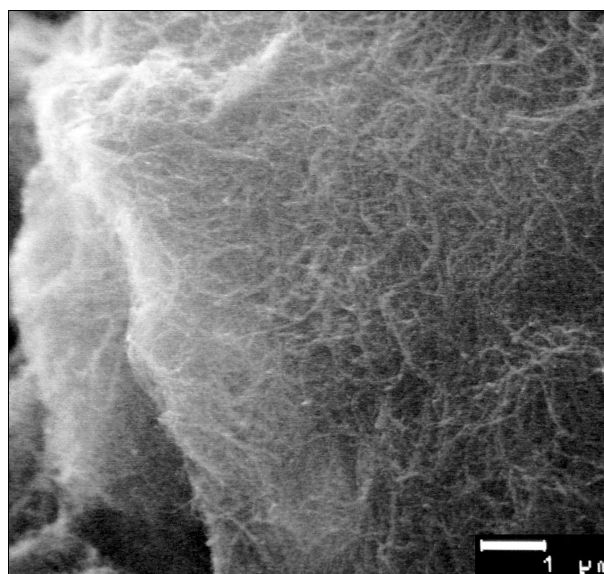
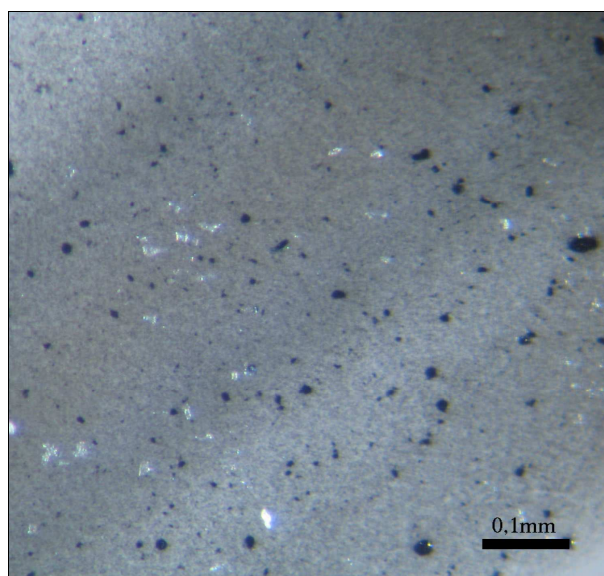


Rys. 2. Zależność transparentności warstw PMMA-PBMA i NN/F-121(907)/2 od zawartości nanorurek w kompozycjach

Fig. 2. Relationship between layer transparency and volume of CNT loading in PMMA-PBMA and NN/F-121(907)/2 compositions

Pozostałe próbki z zawartością nanorurek od 1 do 5% dla kompozycji złożonej z żywicy PMMA-PBMA nie wykazywały transparentności optycznej, podobnie jak próbki wytworzone z żywicy NN/F-121(907)/2 z 2 i 5% zawartością nanorurek w kompozycji.

Obserwacje warstw transparentnych za pomocą mikroskopu optycznego pozwoliły na określenie jednorodności rozmieszczenia nanorurek w objętości polimeru (rys. 3). Zaobserwowano zjawisko aglomerowania nanorurek mimo zastosowanego mieszania w płucze ultradźwiękowej. Obserwacje za pomocą mikroskopu elektronowego ukazały brak wpływu tego rodzaju mieszania na strukturę nanorurek. Większe obiekty widoczne na zdjęciu są zbudowane z materiału pozostałego po procesie syntezy nanorurek oraz z większych aglomeratów nanorurek, które nie uległy rozpadowi w procesie mieszania.

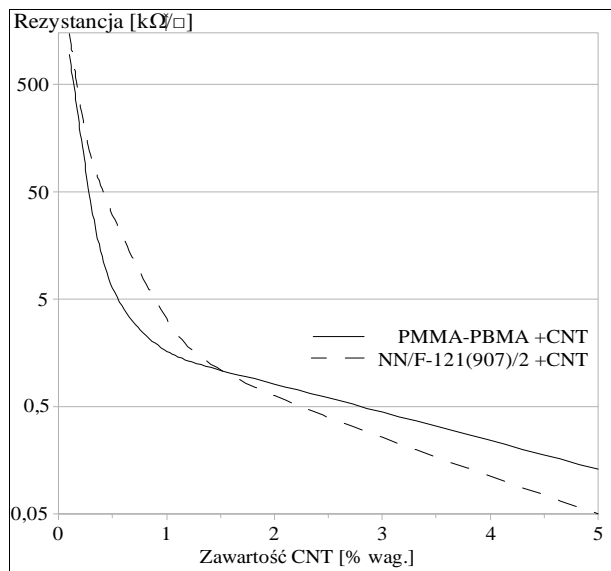


Rys. 3. Obrazy z mikroskopu optycznego i SEM wybranych obszarów warstwy nr 2

Fig. 3. Images from optical and scanning microscope of selected regions in layer nr 2

Zależność pomiędzy rezystancją powierzchniową otrzymanych warstw a zawartością nanorurek w kompozycjach zastosowanych do ich wytworzenia przedstawia wykres na rysunku 4.

Wartości rezystancji i transparentności optycznej dla poszczególnych próbek wyszczególnione są w tabeli 2.



Rys. 4. Zależność rezystancji wytworzonych warstw od zawartości nanorurek w kompozycji

Fig. 4. Relationship between film resistance and volume of CNT loading in composition

TABELA 2. Właściwości elektryczne i optyczne warstw wytworzonych z otrzymanych kompozycji

TABLE 2. Electrical and optical properties of thick film layers fabricated from obtained compositions

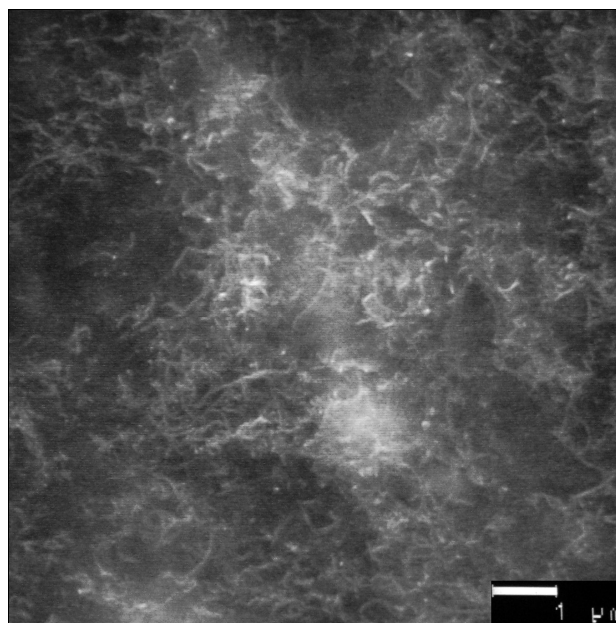
Symbol próbki	CNT % wag.	Transparentność %	Rezystancja pow. Ω/\square	Rezystywność Ω/m
1	0,1	~75	952k	28,56
2	0,25	~45	79k	2,37
3	0,5	~20	6,3k	$189 \cdot 10^{-3}$
4	1	Pomijalna	1,64k	$49 \cdot 10^{-3}$
5	2	Pomijalna	1,18k	$35 \cdot 10^{-3}$
6	5	Pomijalna	130	$3,9 \cdot 10^{-3}$
7	0,1	~82	1,46M	43,8
8	0,25	~70	172k	5,16
9	0,5	~43	30k	$900 \cdot 10^{-3}$
10	1	~19	3,25k	$97,5 \cdot 10^{-3}$
11	2	Pomijalna	630	$18,9 \cdot 10^{-3}$
12	5	Pomijalna	50	$1,5 \cdot 10^{-3}$
1 _{SON}	0,1	Niezmierzona	∞	∞
2 _{SON}	0,25	Niezmierzona	520k	15,6

Można zauważyć, że warstwy wytworzone na bazie żywicy foto utwardzalnej wykazują wyższą transparentność optyczną przy tej samej zawartości nanorurek niż analogiczne próbki na bazie żywicy PMMA-

-PBMA. Warstwy otrzymane z kompozycji 7, 8, 9 i 10 cechują się również niższą rezystancją przy porównywalnej z warstwami 1, 2 i 3 transparentności. Warstwa 10 pomimo wysokiej zawartości nanorurek ciągle wykazywała transparentność, gdzie analogiczna próbka 4 nie przepuszczała światła.

Zbadano parametry elektryczne wybranych warstw otrzymanych z próbek wymieszanych dodatkowo za pomocą sonotrody. Zmierzone wartości rezystancji zawarte są w tabeli 2 (1_{SON}, 2_{SON}). Rezystancja zmierzonych warstw okazała się większa niż dla wcześniejszych warstw wytworzonych z kompozycji mieszanych w płuczce ultradźwiękowej.

Obserwacje za pomocą mikroskopu SEM próbek 1_{SON} i 2_{SON} mieszanych sonotrodą ukazały zmianę struktury nanorurek. Ze względu na duże wartości energii drgań sonotrody nanorurki uległy częściowemu zniszczeniu, co widoczne jest na rysunku 5. Skrócenie ich długości z początkowych 3÷5 μm do wartości poniżej 1 μm było głównym czynnikiem wpływającym na większe wartości rezystancji w wytworzonych próbkach, co jest zgodne z założeniami teorii perkolacji. Pomimo zmiany struktury nanorurek w próbkach mieszanych przy użyciu sonotrody nie zaobserwowano zjawiska aglomeracji nanorurek.



Rys. 5. Obraz warstwy wytworzonej z kompozycji mieszanej sonotrodą

Fig. 5. SEM image of thick film prepared from sonotrode stirred composition

PODSUMOWANIE

Wytworzono grupę kompozycji polimerowych z dodatkiem nanorurek węglowych do zastosowania w mikroobwodach elektronicznych wytwarzanych technologią grubowarstwową. Odpowiedni dobór zawartości nanorurek w kompozycji pozwolił na wytworzenie warstw przewodzących elektrycznie i jednocześnie tran-

sparentnych optycznie. Uzyskano także bardzo niskie wartości rezystancji dla warstw wytworzonych z kompozycji zawierających 5% nanorurek węglowych. Zastosowano dwie metody mieszania ultradźwiękowego dla porównania jakości uzyskanych kompozycji. W wyniku badań stwierdzono, że mimo bardzo dobrej jednorodności kompozycji mieszanych przy zastosowaniu sonotrody następuje niszczenie struktury nanorurek. Dalsze badania i eksperymenty konieczne są do uzyskania warstw o lepszych właściwościach elektrycznych i optycznych.

LITERATURA

- [1] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 1991, 354, 56-58.
- [2] Zhu T., Zheng L.X., O'Connell M.J., Doorn S.K., Ultralong single-wall carbon nanotubes, *Nature Materials* 2004, 3, 673-676.
- [3] Esawi A., Morsi K., Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder, *Composites: Part A* 38, 2007, 646-650.
- [4] Boccaccini A.R., Acevedo D.R., Brusatin G., Colombo P., Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes, *Journal of the European Ceramic Society* 2005, 25, 1515-1523.
- [5] Tsai T.Y., Tai N.H., Lin I.N., Characteristics of carbon nanotube electron field emission devices prepared by LTCC process, *Diamond and Related Materials* 2004, 13, 982-986.
- [6] Lee N.S., Chung D.S., Han I.T., Kang J.H., Application of carbon nanotubes to field emission displays, *Diamond and Related Materials* 2001, 10, 265-270.
- [7] Minett A.I., Carolan N., Leane D., Kennedy R., Wallace G.G., Decoration of carbon nanotubes with biological entities for electronic device applications, *International Conference on Nanoscience and Nanotechnology ICONN 06*, 2006, 3-7.
- [8] Parikh K., Cattanach K., Rao R., Suh D.S., Wu A., Manohar S.K., Flexible vapour sensors using single walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B* 113, 2006, 55-63.
- [9] Kasifteker K., Ranjani S., Kousik S., Shoaxin L., Eric W., Applications of carbon nanotubes for cancer research, *Nanobiotechnology*, 2005, 1, 171-182.
- [10] Zidan R., Rao A.M., Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage, *U.S. DOE Hydrogen Program Review*, 2002.
- [11] Carreno-Morelli E., Yang J., Schaller R., Bonjour C., Carbon nanotube reinforced metal matrix composites, *Proc. EURO PM* 2003.
- [12] Zhong R., Cong H., Hou P., Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes, *Carbon* 2003, 41, 851.
- [13] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Physical properties of carbon nanotubes, 2003, 17-29.
- [14] Bystrzejewski M., Pichler T., Ruemmel M., Chemical functionalization of carbon nanotubes, *Wiadomości Chemiczne* 2006, 571-608.
- [15] Wang Z., Liu Q., Zhu H., Liu H., Chen Y., Yang M., Dispersing multi-walled carbon nanotubes with water-soluble block copolymers and their use as supports for metal nanoparticles, *Carbon* 2007, 45, 285-292.
- [16] Yang J., Wang Y., Dave R.N., Pfeffer R., Mixing of nanoparticles by rapid expansion of high-pressure suspensions, *Advanced Powder Technology* 2003, 14, 4, 471- 493.
- [17] Słoma M., Jakubowska M., Młozniak A., Multiwalled carbon nanotubes deposition in thick film silver conductor, *Proc. of SPIE Volume 6937*, 2007.
- [18] Holmes P., Loasby R., *Handbook of Thick Film Technology*, Electrochemical Publications Ltd, 2005.