

مطالعه روش‌های تولید و ریسندگی الیاف نانولوله‌های کربنی و بررسی کاربردهای آن

مهدی حسن زاده*، مرتضی امیدیان

مرکز مواد پیشرفته و نانو فناوری، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

چکیده

الیاف نانولوله کربنی به‌عنوان نسل جدیدی از نانوساختارهای کربنی، علاوه بر خواص ویژه و منحصر بفرد نانولوله‌های کربنی، دارای ساختار لیفی شگفت‌انگیز، استحکام و مقاومت مکانیکی بالایی می‌باشد. از اینرو قابلیت‌های کاربردی وسیعی در علوم مختلف یافته و مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. تاکنون برای ریسندگی و تولید الیاف نانولوله‌های کربنی روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به ریسندگی مستقیم به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD)، ریسندگی تر، تابیدن و آب رفتگی و همچنین دی‌الکتروفورسیس اشاره کرد. در این مقاله سعی گردیده به بررسی انواع روش‌های تولید الیاف نانولوله کربنی، ویژگی‌های ساختاری و بخشی از کاربردهای آن‌ها پرداخته شود.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، الیاف نانولوله کربنی، ریسندگی، هدایت الکتریکی.

Hasanzadeh_mahdi@yahoo.com: ایمیل نویسنده مسئول

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، الیاف نانولوله کربنی به‌عنوان نسل جدیدی از نانوساختارهای کربنی توجه محققان بسیاری را به خود معطوف داشته است. این ساختار جدید، به دلیل دارا بودن شیمی کربن، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، ساختار لیفی شگفت‌انگیز و مقاومت مکانیکی بالا از دیگر مواد نانوساختار متمایز شده است. پیش از کشف الیاف نانولوله کربنی، تارهای عنکبوت به‌عنوان مستحکم‌ترین ماده در میان مواد طبیعی و مصنوعی محسوب می‌شدند، اما این نانوساختارهای کربنی از نظر ساختاری و خواص مکانیکی، الیاف بسیار مستحکم تار عنکبوت و کولار را نیز پشت سر گذاشته‌اند. چقرمگی الیاف نانولوله کربنی، 750 g/j است که این مقدار بیش از چهار برابر چقرمگی الیاف کولار مورد استفاده در جلیقه‌های ضد گلوله و فولاد با وزن مشابه است. خواص فوق‌العاده نانولوله‌های کربنی سبب ایجاد قابلیت‌های کاربردی وسیعی در علوم مختلف شده است [۱].

۲- نانولوله کربنی

یک نانولوله مانند صفحه گرافیتی است که به شکل لوله درآمده باشد. باتوجه به نحوه اتصال دو سر صفحه گرافیتی به یکدیگر، انواع مختلفی از نانولوله‌ها بوجود آمده‌اند. نانولوله‌ها براساس نوع اتصالشان به سه دسته صندلی، زیگزاگ، و نامتقارن تقسیم می‌شوند [۲-۳]. نانولوله‌های کربنی علاوه بر برخورداری از استحکام بسیار بالا، دارای انعطاف و قابلیت پیچش خوبی نیز هستند. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی، هدایت

الکتریکی آن‌هاست که باتوجه به میزان نظم قرارگیری اتم‌ها، مقدار این خاصیت متغیر است [۲-۳].

۲-۱- ساختار

اتم‌های کربن در ساخت ترکیبات مهم شیمیایی بسیاری شرکت دارند و پایه و اساس فناوری‌های مختلفی هستند. این اتم‌ها علاوه بر ترکیب شدن با عناصر دیگر، می‌توانند با اتم‌های کربن نیز پیوند دهند. بنابراین چهار الکترون آزاد دارند که امکان تشکیل چهار پیوند را برای این اتم‌ها مهیا می‌سازد. پیوندهایی که این اتم‌ها تشکیل می‌دهند، در ترکیبات گوناگون به شکل‌های متفاوتی دیده می‌شود و بنابراین خواص متفاوتی نیز ایجاد می‌کند. این اتم‌ها در ساختار الماس چهار پیوند یگانه‌ی کوالانس ایجاد می‌کنند. یعنی هر اتم کربن با چهار اتم کربن دیگر پیوند می‌دهد. بنابراین از تمام ۴ ظرفیت خود برای تشکیل پیوند استفاده کرده است. در ساختار گرافیت، نانولوله و فولرن نیز پیوندهای یگانه‌ای بین اتم‌های کربن وجود دارد. با این تفاوت که هر اتم تنها با ۳ اتم دیگر پیوند می‌دهد و در نتیجه سه پیوند یگانه کوالانسی دارد. در این ساختارها اتم کربن یکی از ظرفیت‌های خود را مصرف نمی‌کند. این ظرفیت خالی که درواقع یک الکترون اضافی است، به شکل یک پیوند آزاد در خارج از صفحه‌ای که دیگر اتم‌ها در آن قرار دارند، قرار می‌گیرد. این پیوند آزاد یا معلق می‌تواند در شرایطی با گروه‌های عاملی یا دیگر اتم‌های رادیکالی موجود در محیط پیوند دهد [۴].

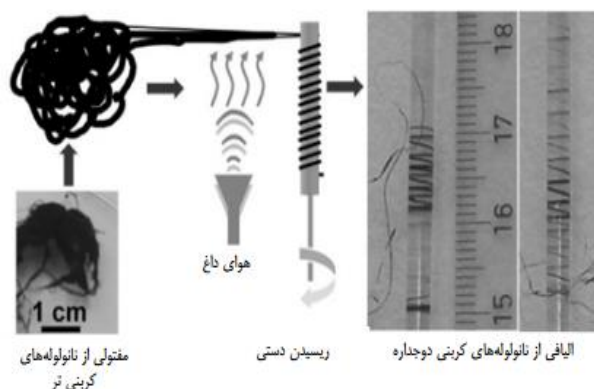
باشد، هدایت الکتریکی آن دسته از نانولوله‌ها بیشتر خواهد بود. تقسیم‌بندی نانولوله‌های کربنی به سه دسته صندلی، زیگزاگ و نامتقارن بر اساس نظم اتم‌های کربن در نانولوله و در نتیجه رسانایی آن‌ها انجام شده است؛ برای مثال نانولوله نوع صندلی ۱۰۰۰ بار از مس رساناتر است، درحالی‌که نوع زیگزاگ و نوع نامتقارن نیمه‌رسانا هستند. خاصیت نیمه‌رسانایی نانولوله‌های کربنی براساس نوع آن‌ها تغییر می‌کند [۴].

۳- روش های تولید و ریسندگی نانولوله‌های کربنی

برای ریسندگی و تولید الیاف نانولوله کربنی روش‌های مختلفی توسط محققان بررسی شده است که از این میان می‌توان به ریسندگی مستقیم به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD)، ریسندگی تر (ترریسی)، تابیدن و آب رفتگی^۱ و دی الکتروفورسیس اشاره کرد که در ادامه به شرح هر یک از آن‌ها می‌پردازیم.

۳-۱- ریسندگی مستقیم به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار

مؤثرترین روش برای تولید الیاف نانولوله کربنی در مقیاس تجاری، فناوری رسیدن بر پایه پنبه است. سابقه این فناوری به پنج هزار سال قبل برمی‌گردد. تولید نانولوله کربنی بر پایه روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD) استوار است. محلول پیش ماده کاتالیست شامل انحلال FeCl_3 و CoCl_3 در اتانول است. محصول بدست آمده روی یک سطح سیلیکونی که بر روی آن لایه‌نازکی از SiO_2 قرار دارد، گذاشته می‌شود. سطح سیلیکونی داخل کوره قرار داده شده و به مدت یک ساعت در 900°C ، درحالی‌که مخلوط در گاز فرمینگ جریان دارد، نگهداشته می‌شود [۷].



شکل ۱- شماتیک فرایند رسیدن الیاف نانولوله کربنی دوجداره (DWNT).

در ابعاد نانومتر، چند پارامتر مهم وجود دارد که تأثیر بسیاری بر خواص مواد دارند. اندازه و شکل فیزیکی نانومواد و چگونگی پیوندهای بین‌آمی آن‌ها، ازجمله این پارامترهاست. صفحات گرافن که با کنار هم قرارگرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند و در آن هر اتم کربن با سه کربن دیگر تشکیل پیوند کوالانسی می‌دهد، شبکه‌ای از شش‌ضلعی‌های منتظم را به وجود می‌آورد. به همین دلیل صفحات گرافن از استحکام بالایی برخوردار است. صفحات گرافیت نیز از اتصال چندین صفحه گرافن توسط پیوند واندروالسی به وجود می‌آید. علت نرمی گرافیت همین پیوندهای واندروالسی است. گرافن، به‌عنوان یک‌لایه تک اتمی، رسانای جریان الکتریسیته است. در مورد نانولوله‌های کربنی، پارامترهایی مانند طول، قطر، نحوه‌ی چینش اتم‌ها در ساختار نانولوله، تعداد دیواره‌ها، نقص‌های ساختاری و گروه‌های عاملی موجود بر روی نانولوله ازجمله خواص فیزیکی و شیمیایی هستند که در تعیین خواص آن نقش مهمی ایفا می‌کنند [۵].

۳-۲- خواص مکانیکی

نانولوله‌ها دارای پیوندهای مستحکمی در بین اتم‌هایشان هستند و به همین دلیل در برابر نیروهای کششی مقاومت و استحکام زیادی از خود نشان می‌دهند. به‌عنوان مثال نیروی لازم برای شکست یک نانولوله‌ی کربنی چند برابر نیروی لازم برای شکست یک قطعه فولاد - باضخامتی معادل یک نانولوله - احتیاج داریم. اما جالب است که بدانیم پیوندهای بین‌آمی در نانولوله‌ها علاوه بر ایجاد استحکام بالا، شکل‌پذیری آسان و حتی پیچش را در آن‌ها میسر می‌سازد. درحالی‌که فولاد تنها در برابر نیروهای کششی دارای مقاومت است و برای پیچش انعطاف‌پذیری لازم را ندارد [۴]. در بررسی کاربرد نانولوله‌ها و به‌کارگیری خواص آن‌ها، می‌توانیم به استفاده از این ترکیبات به‌عنوان تقویت‌کننده در مواد کامپوزیتی، اشاره کنیم. نانولوله‌ها بدلیل برخورداری از استحکام و شکل‌پذیری مناسب، در ساخت کامپوزیت‌های با زمینه فلزی، پلیمری و سرامیکی استفاده می‌شوند. اما مهم‌ترین عامل انتخاب نانولوله به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها، استحکام ویژه بالای آن است [۴].

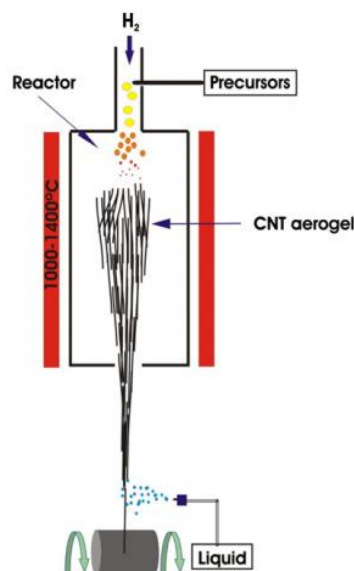
۳-۳- خواص فیزیکی

هدایت الکتریکی یکی از مهم‌ترین خصوصیات فیزیکی نانولوله‌های کربنی است. هدایت الکتریکی نانولوله‌های کربنی باتوجه به زاویه و نوع پیوندها، از دسته‌ای به دسته دیگر کاملاً متفاوت است؛ هر اتم در جایگاه خود در حال ارتعاش است، وقتی‌که یک الکترون (یا بار الکتریکی) وارد مجموعه‌ای از اتم‌ها می‌شود، ارتعاش اتم‌ها بیشتر شده و در اثر برخورد با یکدیگر بار الکتریکی واردشده را انتقال می‌دهند. هرچه نظم اتم‌ها بیشتر

¹ twisting and shrinking

شکل ۱ فرایند رسیدن الیاف را نشان می‌دهد که پس از بیرون کشیدن یک نوار نانولوله، توسط یک منبع هوای گرم خارجی، خشک شده و در انتها الیاف دوجداره (DWNT) روی یک میله شیشه‌ای پیچانده می‌شود [۸].

Zhou و همکارانش [۹] نیز با استفاده از پیرولیز هگزان، فروسین و تیوفن، الیاف نانولوله کربنی را در حد چند سانتی‌متر و با قطر چند صد ۲۰ طول‌های میکرومتری به دست آوردند. شکل ۲ شماتیک تولید مستقیم الیاف نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. در ریسندگی الیاف نانولوله کربنی به روش مستقیم، آئروژل حاصل استوانه‌ای توخالی است که سطح مقطع دایره‌ای داشته و پس از پایین آمدن در طول راکتور به دور یک میله استوانه‌ای پیچیده می‌شود.



شکل ۲- ریسندگی مستقیم الیاف نانولوله کربنی از فاز گازی [۱۰].

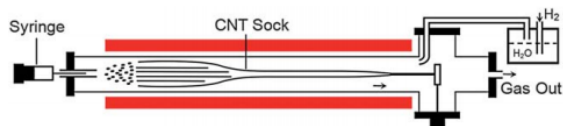
Li و همکارانش [۱۰] برای اولین بار سیستم پیچیدن الیاف را دقیقاً انتهای قسمت گرم کوره قراردادند که قبل از چسبیدن به جداره‌ها رسیدن انجام شود. Zhong و همکارانش [۱۱] نیز، موفق شدند با استفاده از آرایه‌های نانولوله کربنی، الیافی را به وجود آورند که نسبت به هر ماده مهندسی موجود بسیار قوی‌تر و سخت‌تر است. این محققان ادعا کردند که الیاف حاصل از آرایه‌های نانولوله کربنی، ۲۰ برابر قوی‌تر و سخت‌تر از الیاف نانولوله کربنی حاصل از روش‌های دیگر است. در این روش، شرایط تولید الیاف نانولوله کربنی به‌صورت زیر است:

- ایجاد سطح هموار و مسطح،
- نشان دادن کاتالیست روی سطح،

- قرار دادن سطح حاوی کاتالیست داخل کوره عبور گاز حاوی مخلوط کربنی و گازهای محافظت‌کننده از داخل کوره،
- گرم کردن کوره تا دمای از پیش تعیین‌شده رشد نانولوله‌های کربنی روی سطح به شکل یک آرایه نانولوله کربنی،
- بیرون کشیدن یک‌دسته از نانولوله‌های کربنی از آرایه نانولوله و ایجاد الیاف نانولوله کربنی [۱۲].

برای اینکه آرایه‌ها همبستگی بیشتری با یکدیگر داشته باشند، در هنگام بیرون کشیدن نوار نانولوله کربنی از آرایه، نوار نانولوله کربنی به‌وسیله یک حلال خیس می‌شود و این مسئله باعث جمع شدن نوار مفتولی نانولوله کربنی می‌گردد [۱۳]. همچنین این روش امکان ترکیب کردن دو یا چند مفتول با یکدیگر را به وجود آورده و باعث تشکیل یک مفتول ضخیم‌تر می‌گردد. به‌طورکلی، در این روش، فاکتور اصلی برای تشکیل الیاف برهم‌کنش واندروالسی میان نانولوله‌های کربنی است. لذا بایستی سطوح نانولوله‌های کربنی در حین رشد کاملاً تمیز باشند [۱۴].

Zhong و همکارانش [۱۵] در ریسندگی الیاف نانولوله کربنی به یک سیستم واکنش جریان گاز CVD افقی دست یافتند. همان‌طور که در Error! Reference source not found. ۳ نشان داده‌شده است، این سیستم شامل یک راکتور لوله کوارتز، یک کوره لوله‌ای، بخش چگالش بخارآب و یک سیستم ریسندگی است. راکتور لوله کوارتز که در یک کوره لوله‌ای با منطقه گرمایش ۱۰۰۰ میلی‌متری واقع شده است، دارای دو بازوی عبوری در انتهای پایینی‌اش است: یکی برای عبور لوله بخارآب برای چگالش در مسیر استفاده می‌شود و دیگری برای نصب دوک نخ‌ریسی برای ریسندگی الیاف نانولوله کربنی می‌باشد.



شکل ۳- ریسندگی الیاف نانولوله کربنی بر اساس یک سیستم واکنش جریان گاز CVD افقی.

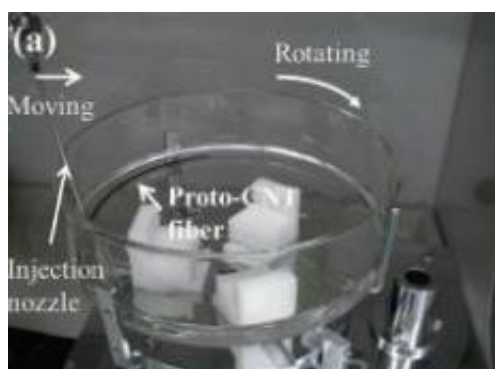
Error! Reference source not found. ۴f تصویر از راکتور لوله کوارتز و نخ نانولوله کربنی که در این راکتور تشکیل شده است را به‌وضوح نشان می‌دهد. Error! Reference source not found. ۵b یک نخ نانولوله کربنی پیچیده شده بر روی دوک را نشان می‌دهد که به مدت ۲۰ دقیقه با نرخ ۳ متر بر دقیقه ریسیده شده است. قطر این نخ در حالت کشیده نشده بین ۱ و ۳ میلی‌متر است که بسیار ضخیم‌تر از نخ‌هایی است (۲۰-۲۰۰

در کلروسولفوریک اسید (با غلظت ۳ wt.%، (b,c) خشک ریزی الیاف نانولوله کربنی از یک آرایه‌های نانولوله آرایش یافته [۱۶].

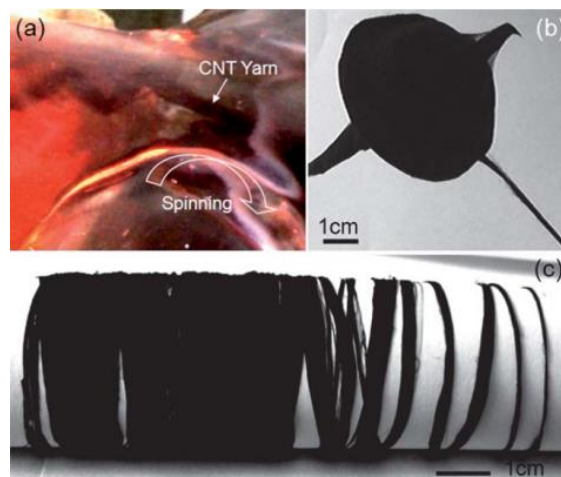
الیاف نانولوله کربنی پیوسته به روش اکستروژن کردن یک محلول آبی شامل نانولوله، که توسط مواد سطح فعال درون محلول پلیمری حل شده است، تولید می‌شود. این محلول معمولاً دارای درصد وزنی بالای پلیمر (۴۰ درصد پلی وینیل الکل) می‌باشند. برای دستیابی به الیاف متخلخل، نانولوله‌های کربنی در یک سوپر اسید مانند سولفوریک اسید و کلروسولفوریک اسید حل می‌شوند که پروتونیزاسیون قوی آن‌ها باعث جدا شدن نانولوله‌ها به صورت انفرادی می‌گردد و سطح فعال با غلظت بالا (۸ درصد وزنی برای سولفوریک اسید و ۲ تا ۶ درصد برای کلروسولفوریک اسید) را شکل می‌دهد که برای اکستروژن کردن الیاف مناسب است.

تحقیقات پیشین صورت گرفته توسط Behabtu و همکارانش [۱۷] نشان داده که الیاف ترریسی شده از محلول کلروسولفوریک اسید دارای هدایت الکتریکی ($2/9 \text{ MS m}^{-1}$) و هدایت حرارتی بالا ($380 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و خواص مکانیکی بالایی (متوسط استحکام کششی ۱ گیگاپاسکال و متوسط مدول یانگ ۱۳۰ گیگاپاسکال) هستند.

در پژوهشی دیگر Mukai و همکارانش [۱۸] نخ نانولوله کربنی با مقاومت بالا، استحکام و رسانایی الکتریکی بالا را توسط فرایند تر ریزی بدون اضافه کردن محلول پلیمری انعقادی یا اسید قوی تولید نمودند. برای این منظور ابتدا نانولوله‌های کربنی تک دیواره در یک محلول انعقادی شامل سدیم کلید دیسپرس شدند. این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵ درجه توسط عملیات فراصوت همزده شد تا اینکه نانولوله‌های کربنی در محلول بصورت یکنواخت دیسپرس گردند. بعد از آن محلول فوق مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه دیگر فراصوت داده شد. در نهایت مخلوط نانولوله کربنی دیسپرس شده داخل ۲-پروپانول (IPA) به داخل نازل تزریق شد تا یک لیف نانولوله کربنی ژل مانند تولید گردد (شکل ۶).



میکرومتر) که پیش از این توسط ریسندگی رسوب‌دهی شیمیایی بخار و فرآیندهای دیگر به دست آمده است [۱۵].

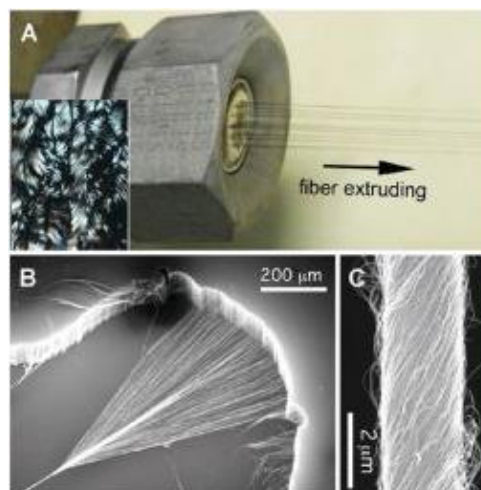


Error! Reference source not found. ۴- تشکیل نخ نانولوله کربنی.

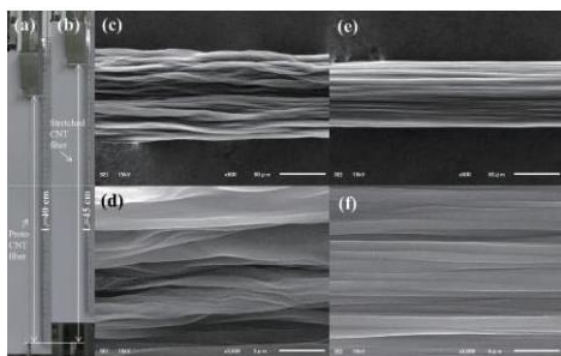
(a) تصویر نخ در راکتور لوله کوارتز پیش از ریسندگی بر روی دوک، (b) نخ نانولوله کربنی ریسیده شده بر روی دوک، (c) نخ‌های بدست آمده از دوک و جمع آوری شده بر روی رول کاغذی.

۳-۲- ریسندگی تر (ترریسی)

برای تبدیل نانولوله‌های کربنی به الیاف ممتد و پیوسته، تحقیقاتی به منظور دستیابی به خواص مکانیکی، الکتریکی و گرمایی مطلوب این نانولوله‌ها انجام شده است. از آنجایی که نانولوله‌های کربنی به طور معمول دارای طولی کم‌تر از چندین میلیمتر هستند، روشی تاثیرگذار برای تولید نانولوله‌های کربنی بدون تجمع نقص‌ها در یک نقطه از طول لیف، بسیار حائز اهمیت است. بدین منظور یکی از روش‌های موثر در تولید الیاف نانولوله کربنی، ترریسی الیاف از یک محلول نانولوله کربنی (شکل ۵) و خشک ریزی الیاف از یک جنگل نانولوله کربنی قابل کشش (شکل ۵B,C) می‌باشد [۱۶].



شکل ۵- تولید الیاف نانولوله کربنی، (a) ترریسی محلول نانولوله کربنی



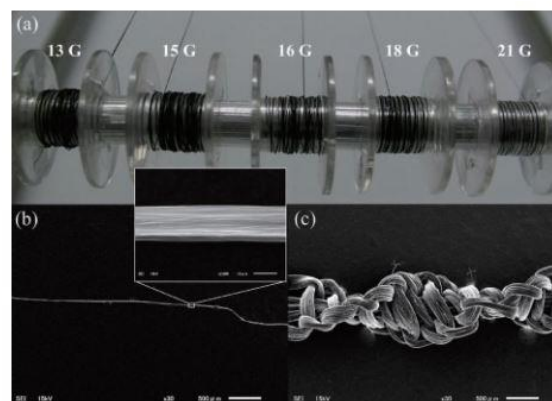
شکل ۸- تصاویر نشان دهنده فرایندهای کشش الیاف نانولوله کربنی، (a) الیاف Proto-CNT قبل از کشش، (b) الیاف نانوتیوب کربنی بعد از کشش، (c) تصاویر با بزرگنمایی کم و (d) تصویر با بزرگنمایی زیاد از الیاف نانولوله کربنی کشیده نشده، (e) تصاویر با بزرگنمایی کم و (e) و (f) بزرگنمایی زیاد از الیاف نانولوله کربنی کشیده شده [۱۸].

۳-۳- تابیدن و آب رفتگی

Liu و همکارانش [۱۹] الیاف نانولوله کربنی را از آرایه‌های نانولوله کربنی ابرهم‌راستا^۲ (SACNT) بوسیله یک روش ریسندگی که فرایندهای تابیدن و آب‌رفتگی (کوچک‌سازی) را ترکیب می‌کند، تولید کردند. این فرایند ریسندگی بصورت پیوسته بوده و لذا تولید نخ‌های طولانی با آن به آسانی امکان‌پذیر است. در این روش ابتدا یک آرایه نانولوله کربنی ابرهم‌راستا تابیده می‌شود و سپس برای تکمیل آب رفتگی از درون یک محلول عبور داده می‌شود. شکل ۹ فرایند ریسندگی به روش تابیدن و آب رفتگی را نشان می‌دهد. در این فرایند، نخست، یک لایه از آرایه SACNT به شکل نواری بلند بریده شده و به یک موتور چرخان متصل می‌شود. سپس همزمان با چرخش موتور، نخ نانولوله کربنی تابیده می‌شود. در ادامه، نخ تابیده از یک ظرف شیشه‌ای حاوی حلال (آب، اتانول، و یا استون) عبور کرده و از طریق یک کوره لوله‌ای در دمای ۱۰۰ °C، حلال باقیمانده برای تکمیل آب‌رفتگی پخت می‌شود. نخ نانولوله کربنی به‌دست‌آمده پس از فرایندهای تابیدن نخ‌ها و تکمیل آب‌رفتگی پارچه، خشک‌شده و محصولی خالص از نانولوله‌های کربنی بدست می‌آید. در نهایت الیاف حاصله توسط یک موتور چرخان با سرعت کم جمع‌آوری می‌گردد (شکل ۹).

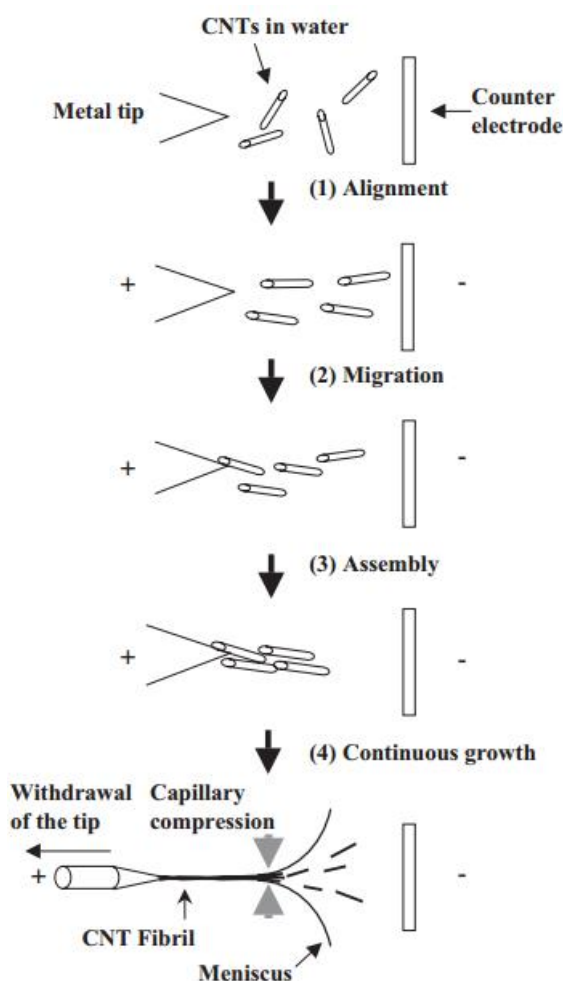


شکل ۶- مراحل تولید الیاف نانولوله کربنی، (a) تزریق محلول نانولوله کربنی دیسپرس شده در IPA، (b) تولید الیاف Proto-CNT بعد از تزریق [۱۸]. بعد از اینکه الیاف نانولوله کربنی به مدت چند ساعت در آب غوطه ور گردید، الیاف نانولوله کربنی نهایی توسط فرایند کشش خشک به دست آمد (شکل ۷). تولید موفق الیاف نانولوله کربنی پیوسته نیازمند برقراری تعادل بین دیسپرس شدن نانولوله‌های کربنی در محلول و جذب منسجم در میان نانولوله‌های کربنی می‌باشد.



شکل ۷- (a) تصاویر الیاف نانوتیوب کربنی تولید شده در قطرهای مختلف، تصاویر SEM (b) لیف نانولوله با قطر کم، (c) الیاف بافته شده نانولوله کربنی [۱۸].

الیاف P-CNT تولید شده با این روش، علیرغم عدم حضور پلیمر حمایت‌کننده می‌توانند تا ۱۰ درصد کشیده شوند (شکل ۸). سطح الیاف نانولوله کربنی کشیده شده (الیاف s-CNT) وقتی که با الیاف کشیده نشده (non-s-CNT) مقایسه می‌شود، نشان‌دهنده نرم بودن و نظم زیاد در الیاف کشیده شده می‌باشد (شکل ۸ و f).

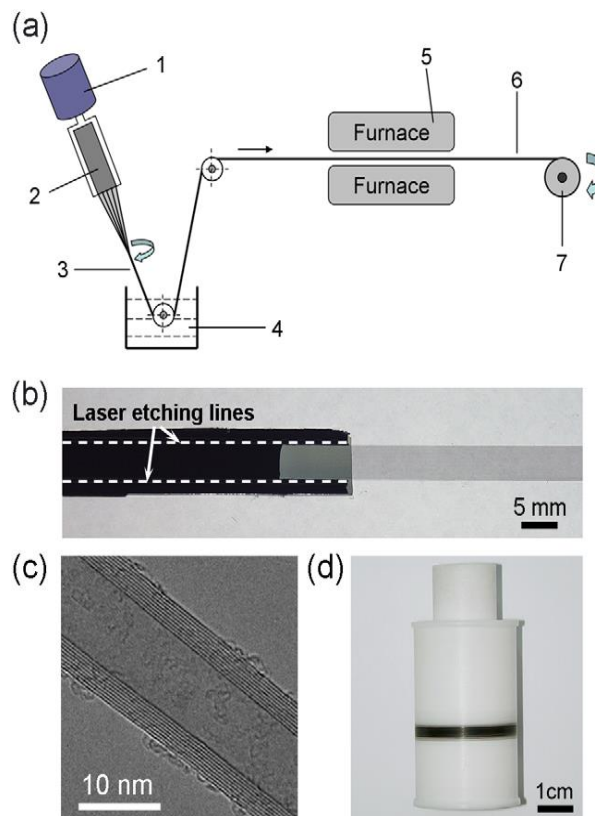


شکل ۱۰- مراحل ریسندگی نخ نانولوله کربنی به روش دی الکتروفورسیس [۲۰].

۴- ساختار و خواص عملکردی نخ نانولوله کربنی

۴-۱- خواص مکانیکی

نخ‌های نانولوله کربنی استحکام کششی بالایی تا بیش از ۱۰ گیگا پاسکال دارند و در گستره وسیعی از قطرها از چندین تا دهها میکرومتر قابل دسترسی می‌باشند (شکل ۱۱b). بسیاری از نانولوله‌های کربنی ریسیده شده دارای قطر بین ۶ و ۱۵ نانومتر با چند دیواره می‌باشند. براساس مطالعات صورت گرفته هیچگونه ارتباطی بین قطر و تعداد دیواره‌های نانولوله‌های کربنی و استحکام نخ‌های تولیدی وجود ندارد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد، استحکام و مدول نخ‌های تابیده شده نانولوله کربنی با زاویه تاب افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به نقطه بیشینه، شروع به کاهش می‌کند. استحکام نخ در زاویه تاب سطح در حدود ۲۰ درجه به بیشینه مقدار خود و مدول در زاویه ۱۰ درجه به بالاترین مقدار می‌رسد.

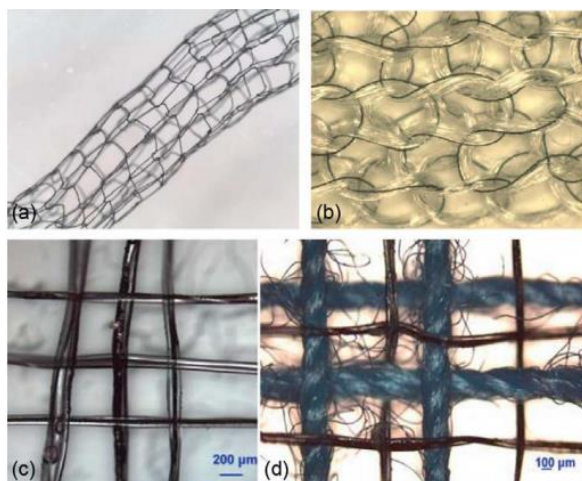


شکل ۹- تجهیزات فرایند ریسندگی نخ نانولوله کربنی، (a) شماتیک فرایند ریسندگی، (b) نوار بلندی از آرایه SACNT پس از لایه برداری لیزری، (c) نانولوله‌های کربنی در آرایه SACNT (d) نخ نانولوله کربنی جمع آوری شده به طول ۴۰ متر.

۴-۳- دی الکتروفورسیس

Tang و همکارانش [۲۰] با استفاده از میدان الکتریکی جریان متناوب (AC) موفق به تولید الیاف نانولوله کربنی شدند. نانولوله‌های کربنی در داخل لیف بوسیله نیروهای واندروالس پیوند برقرار کرده و در طول محور لیف همراه می‌شوند. در این روش قطر الیاف پارامترهای زیادی نظیر سرعت کشش، گرادیان میدان الکتریکی، غلظت سوسپانسیون و تیزی نوک فلز (تنگستن) وابسته است. کنترل طول نانولوله کربنی با استفاده از فاصله‌ای که نوک فلز طی می‌کند و اختلاف سرعت حرکت نوک فلز و تشکیل نانولوله کربنی انجام می‌شود. شکل ۱۰ مراحل انجام این روش را نشان می‌دهد.

نخ‌های نانولوله کربنی توان دستیابی به استحکام بالاتر از نخ‌های متداول صنعت نساجی نظیر پشم ($70 - 80 \text{ cN/tex}$) و پنبه ($\sim 10 \text{ cN/tex}$) را دارند. همچنین این نخ‌ها تاب زنده کمتری از نخ‌های مرسوم نساجی دارند. نخ‌های نانولوله کربنی دارای مقاومت بالا در برابر سایش و گره خوردگی نیز هستند. این خواص باعث می‌شود که فرایندهای پایین دستی نظیر بافندگی و مقدمات آن برای نخ‌های نانولوله کربنی راحت‌تر شوند. رسانایی الکتریکی این نخ‌ها، بکارگیری پارچه‌های حاصل از آنها را برای کاربردهایی نظیر منسوجات الکترونیک، راحت‌تر و مناسب‌تر می‌کند. در شکل ۱۳ ساختارهای تهیه شده از نخ‌های نانولوله کربنی را نشان داده است.



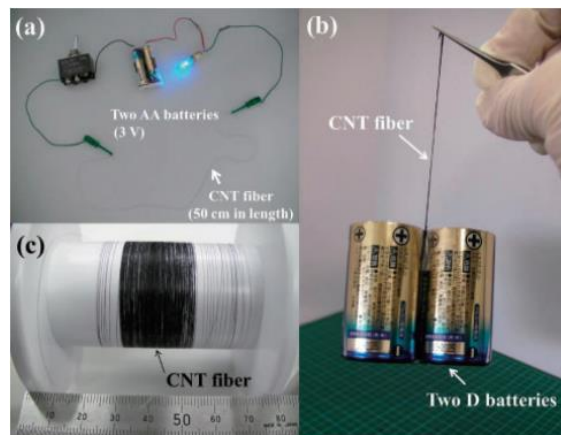
شکل ۱۳- ساختار نخ‌های نانولوله کربنی چند دیواره: (a) تصویر لوله بافته شده از نخ نانولوله. (b) تصویر SEM از پارچه بافته شده از نخ CNT/پنبه. (c, d) تصویر پارچه‌های حاصل از نخ‌های دولا CNT [۲۲].

۲-۵- حسگرها

مقامات الکتریکی نخ‌های نانولوله کربنی تابیده شده به هنگام اعمال تنش تغییر می‌کند. نخ‌های نانولوله کربنی قابلیت استفاده بعنوان حسگر برای تشخیص همزمان تنش و دما را دارند. حساسیت به تنش حسگرهای حاصل از نخ‌های نانولوله کربنی بین $1.4 - 1.8 \text{ mV/V/1000 } \mu\text{m}$ در دمای اتاق است و حساسیت دمایی آنها $91 \text{ } \mu\text{A/}^\circ\text{C}$ می‌باشد. بخش کوتاهی از نخ‌های نانولوله کربنی گرما دیده را می‌توان در گسیل‌دهنده‌های میدانی الکترون استفاده کرد.

۳-۵- ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر

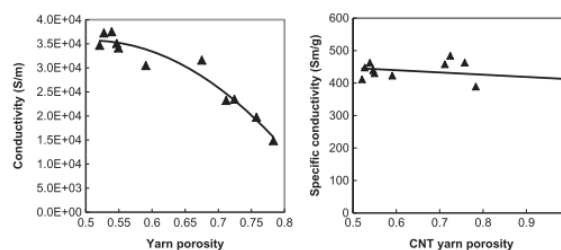
استفاده از خازن‌ها برای منابع انرژی الکتریکی پیش از اختراع باتری‌ها بوده است. نسل جدید خازن‌ها که به عنوان ابرخازن‌ها شناخته می‌شوند، انرژی الکتریکی را براساس دو اصل ذخیره‌سازی مختلف، در منبع ذخیره می‌کنند: ظرفیت خازنی دولایه استاتیک و شبه خازن‌های الکتروشیمیایی. ابرخازن‌ها دارای چگالی انرژی



شکل ۱۱- کاربردهای نخ نانولوله کربنی: (a) روشن کردن یک لامپ مینیاتوری، (b) بلند کردن دو باتری، (c) تصویر نخ‌های پیوسته نانولوله کربنی [۱۸].

۲-۴- خواص الکتریکی

هدایت الکتریکی تاحد زیادی به تخلخل نخ نانولوله کربنی وابسته است. با این حال، هنگامی که هدایت الکتریکی به صورت هدایت الکتریکی ویژه، نرمال می‌شود، تغییر خاصی در هدایت الکتریکی که ناشی از تخلخل نخ نانولوله‌های کربنی باشد، بوجود نمی‌آید (شکل ۱۲).



شکل ۱۲- تاثیر تخلخل نخ روی هدایت الکتریکی (سمت چپ) و هدایت الکتریکی ویژه (سمت راست) نخ‌های نانولوله کربنی.

یکی از روش‌های موثر برای افزایش هدایت الکتریکی نخ نانولوله کربنی، پوشش‌دهی نخ توسط فلزات می‌باشد. بطور مثال در مطالعه‌ای که توسط Zhang و همکارانش [۲۱] انجام شد، پوشش‌دهی نخ نانولوله کربنی با نقره، سبب افزایش قابل توجه هدایت الکتریکی گردید. این افزایش چشمگیر، که به عنوان نفوذ الکتریکی^۳ شناخته می‌شود، هنگامی رخ می‌دهد که ذرات با هدایت الکتریکی بالا، مسیرهای هدایت الکتریکی را در ساختار ایجاد کنند. بدلیل اندازه کوچک و طبیعت ذرات نقره، استحکام نخ پوشیده شده تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد.

۵- کاربردهای نخ نانولوله کربنی

۱-۵- منسوجات

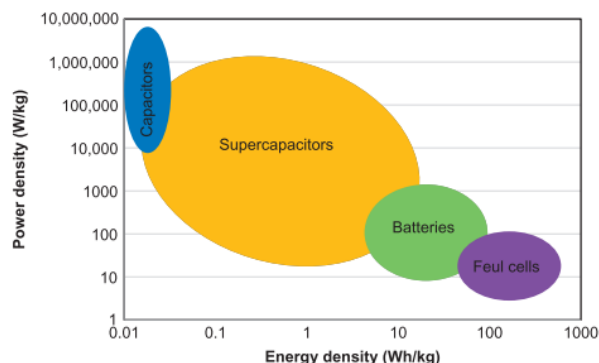
³ electrical percolation

نظامی می‌توان به لباس‌های هوشمند، جلیقه‌های ضدگلوله، هواپیماهای ترابری نظامی، بالگردها، جنگنده‌ها، موشک اندازها، پهپادها و ماهواره‌ها اشاره کرد. همچنین استفاده در ابرخازن‌ها، گسیل‌دهنده‌های میدانی، آنتن‌ها، باتری‌ها و سیم‌های هادی از دیگر کاربردهای الیاف نانولوله کربنی در صنایع برق و مخابرات است. تاکنون تنها اندکی از محققان بر روی روش‌های تهیه الیاف نانولوله کربنی متمرکز شده‌است. براین اساس برای ریسندگی و تولید الیاف نانولوله‌های کربنی روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به ریسندگی مستقیم به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD)، ریسندگی تر، تابیدن و آب رفتگی و همچنین الکتروفورسیس اشاره کرد.

۷- منابع

- 1- Wong, Y. W. H., Yuen, C. W. M., Leung, M. Y. S., Ku, S. K. A., & Lam, H. L. I. Selected applications of nanotechnology in textiles. *AUTEX Research Journal*, 6(1), 1-8, (2006).
- 2- Wang, X., Li, Q., Xie, J., Jin, Z., Wang, J., Li, Y., Jiang, K.; & Fan, S. Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. *Nano letters*, 9(9), 3137-3141 (2009).
- 3- Inman, M. Legendary Swords' Sharpness, Strength From Nanotubes, Study Says. *National Geographic New*. (2006).
- 4- Mintmire, J. W., Dunlap, B. I., & White, C. T. Are fullerene tubules metallic?. *Physical Review Letters*, 68(5), 631(1992).
- 5- Dekker, C. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics today*, 52, 22-30 (1999).
- 6- Ko, F., Gogotsi, Y., Ali, A., Naguib, N., Ye, H., Yang, G. L., Li, C., & Willis, P. Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns. *Advanced materials*, 15(14), 1161-1165 (2003).
- 7- Zheng, L., Zhang, X., Li, Q., Chikkannanavar, S. B., Li, Y., Zhao, Y., Liao, X.I., Jia, Q., Doorn, S.K., Peterson, D.E., & Zhu, Y. Carbon-Nanotube Cotton for Large-Scale Fibers. *Advanced Materials*, 19(18), 2567-2570 (2007).
- 8- Ci, L., Punbusayakul, N., Wei, J., Vajtai, R., Talapatra, S., & Ajayan, P. M. Multifunctional Macroarchitectures of Double-Walled Carbon

تقریباً ۱۰ درصد باتری‌های مرسوم هستند، اما قدرت آنها ۱۰ تا ۱۰۰ برابر بیشتر است که در شکل ۱۴ قابل مشاهده است.



شکل ۱۴- نمودار راگون باتری‌ها و ابرخازن‌ها.

باتری‌های انعطاف‌پذیر و ابرخازن‌ها منابع قدرت مطلوبی برای الکترونهای قابل حمل هستند و نمادی از زندگی مدرن به شمار می‌روند. این دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی انعطاف‌پذیر ممکن است دارای ساختار یک بعدی و دوبعدی باشند. ابرخازن‌های دو بعدی بیشتر از ورقه‌های فلزی، فیلم‌های پلاستیکی، کاغذها و پارچه‌ها ساخته می‌شوند. ابرخازن‌های یک بعدی و یا خطی می‌توانند از مواد خطی مثل سیم‌های فلزی، سیم‌های پلاستیک/لاستیک، الیاف کربن، نانوالیاف کربن ساخته شوند. این مواد همچون جمع‌کننده‌های شارژ برای مواد فعال، از خود مقاومت نشان می‌دهند. مواد فعال که در ابرخازن‌های یک بعدی استفاده می‌شود، می‌تواند نانوذرات کربن، اکسید فلزی و پلیمرهای رسانا باشد. اکسیدهای فلزی و پلیمرهای رسانا به دلیل ساختار مناسب و خاصیت و توان بالا در ساختار شبه خازنی و ابرخازنی، برای شارژ و دشارژ مواد با کارایی بالا بشمار می‌روند. اکسیدهای فلزی مثل MnO_2 ، CoO_2 ، NiO_2 ، RuO_2 مواد شکننده‌ای هستند و برای ساخت ابرخازن‌های رشته‌ای که برای استفاده در منسوجات الکترونیک استفاده می‌شوند، مناسب نیستند. این مساله را می‌توان با استفاده از نخ‌های نانولوله کربنی به عنوان ماده اصلی حل کرد. علاوه بر استحکام بالا، انعطاف‌پذیری و پایداری ابعادی برای بافندگی، نخ‌های نانولوله کربنی دارای ساختار متخلخل و رسانایی الکتریکی بالایی نیز هستند. نخ‌های نانولوله کربنی ریسیده شده دارای رسانایی بیشتر (سه برابر) از فیلم‌های پلیمری و سایر الیاف هستند.

۶- نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

الیاف نانولوله کربنی به دلیل برخورداری از خواص مطلوب نظیر انعطاف‌پذیری بالا، استحکام بالا، هدایت الکتریکی مناسب، پتانسیل‌ای کاربردی بسیاری زیادی دارند و در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند. به‌طور مثال در صنایع

- 20- Tang, J., Gao, B., Geng, H., Velez, O. D., Qin, L. C., & Zhou, O. Assembly of 1D Nanostructures into Sub-micrometer Diameter Fibrils with Controlled and Variable Length by Dielectrophoresis. *Advanced Materials*, 15(16), 1352-1355 (2003).
- 21- Zhong, D., Zhong, Y., Miao, M., Metallic conductivity transition of carbon nanotube yarns coated with silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 25, 275702, (2014).
- 22- Miao, M., "Carbon nanotube yarns for electronic textiles", 3rd Chapter in "Electronic Textiles, Smart Fabrics and Wearable Technology", Edited by: Tilak Dias, (2015).
- 9- Davis, V. A., & Pasquali, M. *Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials* (2005).
- 10- Li, Y. L., Kinloch, I. A., & Windle, A. H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science*, 304(5668), 276-278. (2004).
- 11- Zhang, X., Li, Q., Holesinger, T. G., Arendt, P. N., Huang, J., Kirven, P. D., Clapp, T.G., DePaula, R.F., Liao, X.I., Zhao, Y.O., Zheng, L. Ultrastrong, stiff, and lightweight Carbon-Nanotube fibers. *Advanced Materials*, 19(23), 4198-4201 (2007).
- 12- Jiang, K., Fan, B., Li, Q., U.S.Patent, US7045108B2, -5-16 (2006).
- 13- Jiang, K., Fan, S., U.S.Patent, US0166223A1-7-19 (2007).
- 14- X Zhang, K Jiang, C Feng, P Liu, L Zhang, J Kong, T Zhang, Q Li, S Fan, *Adv. Mater.*, Vol. 18, (2006).
- 15- Zhong, X. H., Li, Y. L., Feng, J. M., Kang, Y. R., & Han, S. S. Fabrication of a multifunctional carbon nanotube "cotton" yarn by the direct chemical vapor deposition spinning process. *Nanoscale*, 4(18), 5614-5618 (2012).
- 16- Di, J., Zhang, X., Yong, Z., Zhang, Y., Li, D., Li, R., & Li, Q. Carbon-Nanotube Fibers for Wearable Devices and Smart Textiles. *Advanced Materials* (2016).
- 17- Behabtu, N., Young, C.C., Tsentalovich, D.E., Kleinerman, O., Wang, X., Ma, A.W., Bengio, E.A., ter Waarbeek, R.F., de Jong, J.J., Hoogerwerf, R.E., & Fairchild, S.B. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science*, 339(6116), 182-186 (2013).
- 18- Mukai, K., Asaka, K., Wu, X., Morimoto, T., Okazaki, T., Saito, T., & Yumura, M. Wet spinning of continuous polymer-free carbon-nanotube fibers with high electrical conductivity and strength. *Applied Physics Express*, 9(5), 055101 (2016).
- 19- Liu, K., Sun, Y., Zhou, R., Zhu, H., Wang, J., Liu, L., Fan, S., & Jiang, K. Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method. *Nanotechnology*, 21(4), 045708 (2009).