

الأساليب التخليقية للأنابيب الكربونية النانوية Synthetic Approaches for Carbon Nanotubes

بنجكينج وي، وروبرت فاجتي، وبوليكيل م. أجايان

Bingqing Wei, Robert Vajtai, and Pulickel M. Ajayan

يُقدّم هذا الفصل بإيجاز أنواعاً مختلفة من التراكيب الكربونية النانومترية، مثل الفوليرينات، والأنابيب الكربونية النانوية، والبصل (حلقات) الكربوني (أو الكربون بصلي الشكل) النانوي، والألياف الكربونية النانوية، والألماسات النانوية، والكربون المنشط المسامي النانوي، بالإضافة لأساليب تشييدها، وسيتم - على وجه الخصوص - وصف الأساليب التخليقية لإنتاج الأنابيب الكربونية. وإنه لمن المهم في أي استعراض من هذا القبيل، مناقشة التطبيقات المتنوعة للأنابيب النانوية. وبالنظر في نطاق هذا الكتاب، سنقدم مجرد موجز على أحد التطبيقات المستقبلية الرئيسة للأنابيب النانوية، وهي الطب الحيوي، وذلك بعد مناقشة الطرائق التخليقية لإنتاج تراكيب نانوية مبتكرة أساسها الكربون.

٢,١ المقدمة Introduction

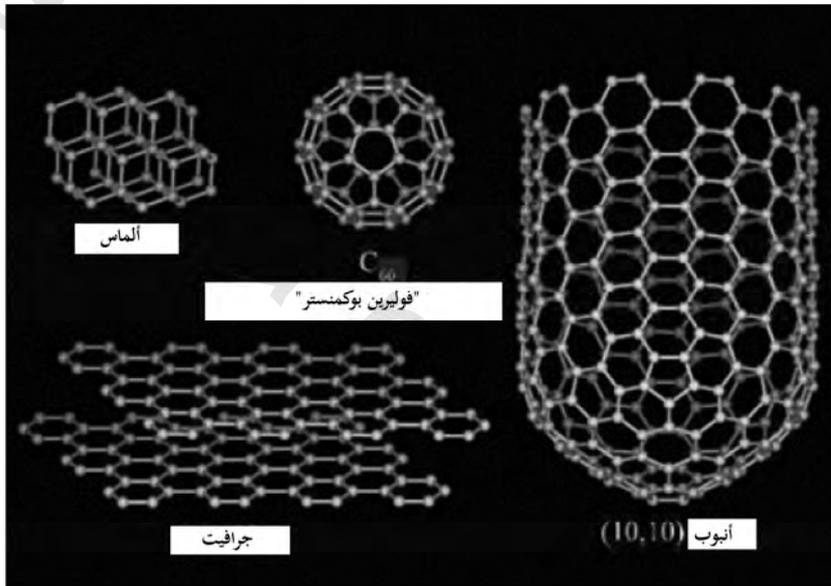
الكربون أحد أهم العناصر الموجودة في الطبيعة، وفي جسم الإنسان، كما يتواجد في العديد من التراكيب المختلفة بخواص مختلفة تماماً، مثل الجرافيت والألماس،

والكربون غير المتبلور. ويعد الجرافيت والألماس من التراكيب البلورية المتشاكلة isomorphic المختلفة للكربون، ولكن تغيرت وجهة النظر هذه عند اكتشاف الفوليرينات والأنابيب النانوية، والتي انبثق منها اكتشاف مجموعة كاملة مختلفة من تشييدات الكربون الهندسية المختلفة طوبولوجياً بأبعاد نانومترية. ومن الجدير أولاً التمييز بين تلك الاختلافات التركيبية لمختلف التراكيب الكربونية، ثم بعدئذٍ سنعرض في المقاطع التالية أحدث الإنجازات في صنع هذه التراكيب الكربونية.

٢,١,١ تركيب المواد الكربونية النانوية Structure of Carbon Nanomaterials

إن ذرات الكربون في الجرافيت والألماس، والفوليرينات (C_{60})، تتماسك سويًا بروابط تساهمية قوية. وكما هو موضح في الشكل رقم (٢,١)، يكون ترتيب شبكية الذرات ونوع الترابط، هما اللذان يميزان هذه الأشكال للكربون العنصري. إن فهم كيفية ترتيب ذرات الكربون في كل نوع من المواد، يسمح بفهم أفضل لسبب امتلاك هذه المركبات لخواص مختلفة. وبالنظر إلى الجرافيت - على سبيل المثال - نجد أنه عبارة عن صفائح سداسية كبيرة من شبكية قرص العسل (نحروبية)، وتكون الروابط قوية في هذه المستويات. تتفاعل تلك الصفائح مع بعضها، ولكنها تتباعد عن بعضها بمسافة (~ 3.35 أنجستروم)، وتتم هذه التفاعلات عن طريق قوى فان دير فالس Van der Waals الضعيفة. ولأن طبقات الحلقات الكربونية، يمكن أن تنزلق فوق بعضها بعضًا، فإن الجرافيت يعد من مواد التشحيم الجيدة. وعلى أية حال، ترتبط كل ذرة كربون في الألماس مع أربع ذرات كربون أخرى في ترتيب رباعي السطوح. ويمكن أن يُشَقَّ (يفلق) الألماس على طول محاوره (مستوياته)، ولكن لا يمكن تقشيريه على حدة إلى طبقات، بسبب هذا الترتيب الرباعي السطوح للذرات الكربون. إن الـ C_{60} أهم عضو في عائلة الفوليرين، ويكون على شكل كرة القدم، وغالبًا ما تسمى بوكي بول buckyball، وهو يشبه القباب الجيوديسية geodesic المستقرة التي بُنيت من قِبَل المهندس

المعماري بوكمنستر فولر Buckminster Fuller. ولعل الاختلاف الأكبر للفوليرينات، بالمقارنة إلى نظرائها من الألماس والجرافيت البلوري، هو أن الفوليرينات جزيئات ذات أعداد محددة بالضبط (٦٠، ٧٠، ٨٢، ... إلخ) من ذرات الكربون. والفوليرينات كيانات منفصلة، ولكن يمكن أن تُستخدم كلبنة لبناء للشبكات. والأنابيب الكربونية النانوية، هي امتدادات لتركيب الفوليرين، كما سنناقشها لاحقاً في هذا الفصل.

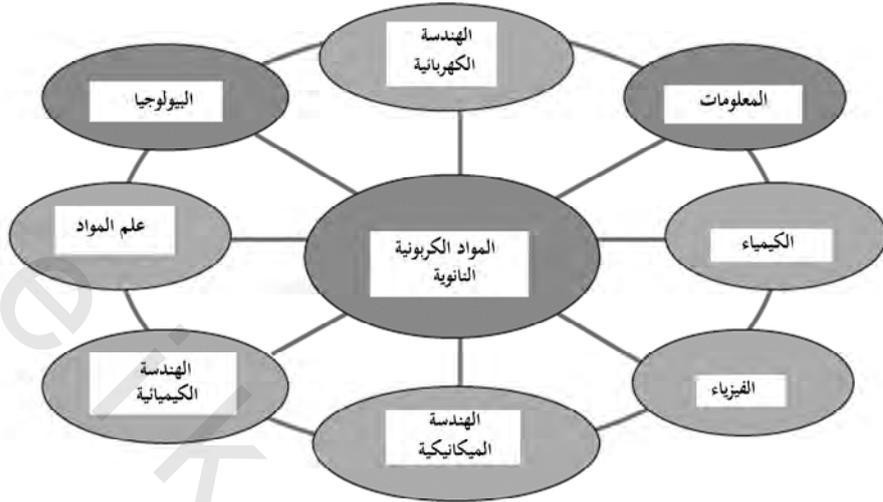


الشكل رقم (٢،١). التراكيب الكربونية البلورية المختلفة [1].

٢،١،٢ مدى واسع من الخواص Wide Range of Properties

لقد أدت الفوليرينات ومشتقاتها، الأنابيب الكربونية النانوية، إلى وجود بحوث واسعة وجذابة، وتبشر بأن تكون إحدى المواد الرئيسة في تقنية النانو. وعلى خلاف المواد الموجودة الأخرى، فقد وجدت مواد الكربون النانوية العديد من التطبيقات التقنية والعلمية في مجالات متنوعة، كما هو موضح في الشكل رقم (٢،٢).

وبسبب التشكيلة الواسعة من الخواص الممتازة المتأصلة في التراكيب الكربونية النانوية (ميكانيكية، وكهربائية وحرارية)، وتحديدًا الأنابيب النانوية، ونتيجة لبساطة تراكيبها؛ (جعلتها أنظمة نموذجية جيدة لدراسة فيزياء المواد في مقياس نانوي)؛ فإنها تؤدي دوراً مهماً في التوسع السريع الحالي للدراسات الأساسية على التراكيب النانوية، وإمكانية استخدامها في تقنية النانو. واستناداً على أبعادها، وتراكيبها الإلكترونية المبتكرة، ووظيفتها الكيميائية المتحكم فيها؛ فمن المتوقع أن تستخدم أنابيب الكربون النانوية، ومواد الكربون النانوية الأخرى في عدة تطبيقات، بما في ذلك المجالات الطبية والطبية الحيوية، مثل توصيل العقاقير، والأجهزة التشخيصية. وفي هذا الفصل، سوف نلقي نظرة على الطرائق المختلفة لتشييد تراكيب الكربون النانوية، مع التركيز على الأنابيب النانوية، ومناقشة القيود في هذه الإجراءات بإيجاز. ومن هنا نبدأ بمقدمة عن الأعضاء في عائلة مواد الكربون النانوية، بما في ذلك الفوليرينات، والبصل النانوي nano-onions، والألياف النانوية، والأنابيب النانوية، والألماس بمقياس النانو، والكربون شبيه الألماس، والكربون المسامي النانوي المنشط (المقطع ٢.٢). وبعد ملخص موجز في المقطع (٢.٣) عن الأساليب الرئيسة لتشييد الأنابيب الكربونية النانوية، وهي التفريغ بالقوس الكهربائي، والتذرية (الاستئصال) بالليزر، وترسيب البخار الكيميائي (CVD)؛ سنركز جهودنا الأخيرة على التحكم في نمو بنى الأنابيب النانوية، استناداً على نمو انتقائي موقع الركيزة، بتقنية ترسيب البخار الكيميائي (CVD)، كما هو ملخص في المقطع (٢.٤). وكما سيتم أيضاً تقديم منظور الأنابيب النانوية في التطبيقات الطبية والطبية الحيوية في المقطع (٢.٥)، قبل الاستنتاج.



الشكل رقم (٢، ٢). المجالات التقنية والعلمية لبحوث المواد الكربونية النانوية ذات الصلة.

٢، ٢ عائلة المواد الكربونية النانوية

Family of Carbon Nanomaterials

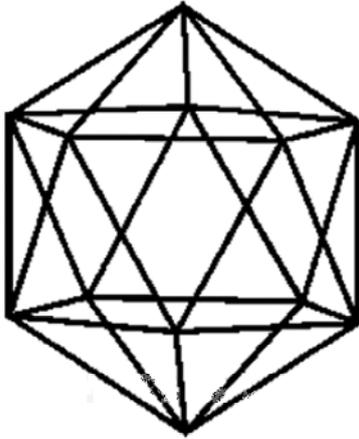
وكما ذكر بإيجاز في بداية هذا الفصل ، فإن الشكل المكتشف الأكثر حداثة من الكربون البلوري ، هو عائلة الفوليرين. وتم اكتشاف الفوليرينات في عام ١٩٨٥ [2] ، وقد أدى اكتشاف الـ C_{60} ، إلى اكتشاف الأنابيب الكربونية النانوية في عام ١٩٩١ [3]. ومنذ ذلك الحين ، يقوم الباحثون في جميع أنحاء العالم باستكشاف كل من العلوم الأساسية والتطبيقات المحتملة لهذه المواد المتكثرة. وفي هذا المقطع ، سيتم تقديم التراكيب وتقنيات التشييد لعدة مواد كربون نانوية مهمة.

٢، ٢، ١ الفوليرينات Fullerenes

إن C_{60} - بوكمنستر فوليرين أو بوكي بول تتكون من ٦٠ ذرة كربون ، في شكل بنية (تركيب) كرة القدم. ويتم ترتيب ذرات الكربون في الـ C_{60} ، في قشرة تتكون من ٢٠ شكلا سداسيا ، و١٢ شكلا خماسيا. وهذا مطلوب من قِبَل نظرية اويلر Euler's

theorem، حيث يتطلب ١٢ شكلاً خماسياً؛ لجعل تركيب صدفة مغلقة من شبكية قرص العسل سداسية مستوية. وللفلورينات الأكبر: (C_{70} ، C_{82} ،... إلخ) تراكمات متماثلة، تحتوي بالضبط على ١٢ شكلاً خماسياً ضرورية للإغلاق، ولكن بأعداد مختلفة من الأشكال السداسية.

إن تركيب البلورة المقترح لـ C_{60} ، هو ذو العشرين وجهاً مقطوعاً، ويكون مشتقاً من ذي العشرين وجهاً بإجراء عملية قص، تقطع كل واحدة من الزوايا (القمم) الاثنتي عشرة ١٢ (انظر الشكل رقم ٢،٣). ويتم استبدال كل زاوية بحلقة خماسية الأضلاع (حلقة خماسية)، شكل خماسي. وعملية القص هذه تحول أيضاً كل الوجوه المثلثية الأصلية العشرين إلى حلقات سداسية الأضلاع، أشكال سداسية. وفي التركيب المقترح، تكون كل زاوية من زوايا ذي العشرين وجهاً مشغولة بذرة كربون، وكل ذرة كربون متناسقة بثلاثي الطية، مشابهة للتناسق في الجرافيت، فيما عدا الإنحاء (التقوس) المحدث بالأشكال الخماسية في الشبكية.



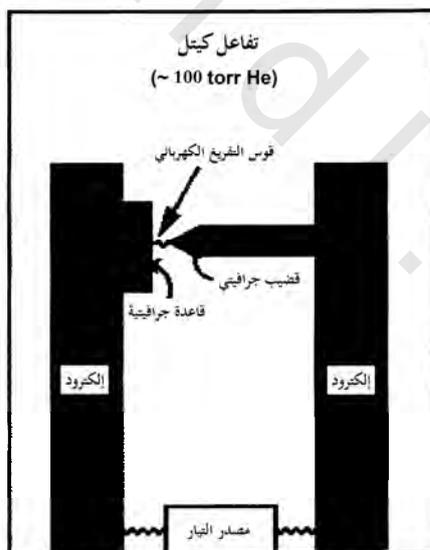
(أ)



(ب)

الشكل رقم (٢،٣). (أ) الشكل ذو العشرين وجهاً، (ب) الشكل ذو العشرين وجهاً المقطوع - C_{60} .

ويتم تشييد C_{60} عادة ، كما هو موضح في الشكل رقم (٢،٤) ، بالاستخلاص الكهربائي من السخام الناتج في تفريغ القوس الكهربائي بين إلكترودين من الجرافيت. إن سخام الكربون الأسود، الذي يمكن أن يستخلص منه C_{60} والفوليرينات الأخرى، يحتوي على أجزاء صغيرة جداً فقط من الفوليرينات. وتتم عملية الاستخلاص باستخدام المذيبات العضوية، التي تذوب فيها الفوليرينات. وفي الوقت الحاضر لا توجد استخدامات عملية للفوليرينات؛ ومع ذلك، تُظهر البحوث المنجزة مؤخراً على الفوليرينات بعض فرص استخدامها للأغراض الطبية، مثل تثبيط فيروس نقص المناعة البشرية (الإيدز)، وذلك بربط الفوليرينات إلى الفيروس، وهكذا يُمنع استنساخ الفيروس [4]. ويمكن أن تؤدي التعديلات الكيميائية على الفوليرينات لمعدات ومركبات جمعية متنوعة في نهاية المطاف إلى استخدامها في مجالات الكيمياء الحيوية والصيدلانية.

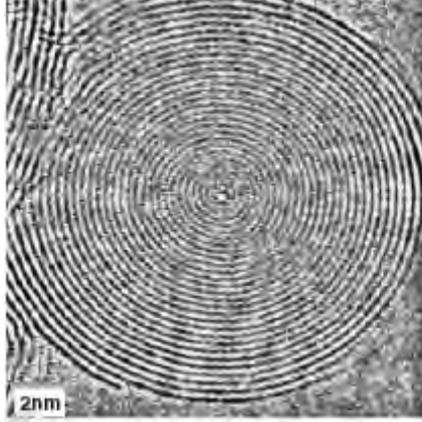


الشكل رقم (٢،٤). جهاز اتصال قوس كهربائي، يستخدم لصناعة الكميات العيانية من C_{60} .

٢,٢,٢ الكربون بصلي الشكل (الفوليرينات المتداخلة)

Carbon Onions (Nested Fullerenes)

إن أوغارتي Ugarte، هو أول من اكتشف تراكيب الفوليرين المتداخلة شبه الكروية [5]. ولقد أُجري الكثير من البحوث المكثفة لإنتاج تراكيب الفوليرين المتداخلة وتصويرها (الشكل رقم ٢.٥) [6]. يؤدي التشعيع الإلكتروني المكثف لعينات من الكربون غير المتبلور أو الجرافيت في المجهر الإلكتروني، إلى جرفته (معالجة بالجرافيت) graphitization (عندما يتم تشعيع بادرة غير متبلورة)، ثم تععيد مستويات الجرافين graphene وأخيراً، فالإغلاق، يؤدي إلى جرافيت بصلي الشكل متراكم (متحد مركز) القشرة الكروية تماماً. وعندما يتم إجراء مثل تجربة التشعيع هذه، عند درجات حرارة العينة فوق ٤٠٠°م، لا يحدث تراكم الخلل (العيب)، ويتكون الشكل البصلي بشكل متماسك تماماً. يكشف الفحص الدقيق لذلك الشكل البصلي عن خاصية فريدة للضغط الذاتي خلال التشعيع. ويتجلى هذا نفسه من جانب تخفيض المسافات الفاصلة، (أو التباعد) بين القشور تحت الطبقة الفاصلة العادية للجرافيت البلوري (٠,٣٣٥ نانومتر). ويمكن تفسير هذه الظاهرة بالفقد الدائم للذرات من القشور الخارجية، كنتيجة للرش (أو إزالة غير حرارية للذرات) sputtering بشعاع الإلكترون. وفي حالة فقد ذرتي كربون متجاورتين في قشرة الكربون بصلي الشكل (مكانيين شاغرين)، فإنه يتم إغلاق هذه القشرة مرة ثانية، بتخفيض عدد الأوجه. إن إعادة الترتيب بواسطة تحويل ستون- ويلز Stone-Wales، سيؤدي إلى تكوين أشكال خماسية وسباعية [7]؛ ويضمن الدمج المناسب لكلا الشكلين الخماسي والسباعي، انحناء كروياً منتظماً للصلة. ويُولد التقلص (الانكماش) للقشور توترا سطحيا بها؛ مما يجعل الجسم كروياً، ويُولد ضغطاً داخل الصلة.



الشكل رقم (٢,٥). صورة
المجهر الإلكتروني النفاذ
عالي التباين HRTEM
لكربون بصلي الشكل.
(بتصريح من المرجع [6]).

وحديثاً تم تسجيل طريقة بسيطة لإنتاج البصل الكربوني النانوي الكروي عالي الجودة بكميات كبيرة، بدون استخدام أجهزة تفريغ باهظة الثمن [8]. وقد تم توليد الجسيمات البصلية النانوية المتداخلة، من خلال تفريغ القوس الكهربائي بين إلكترودي الجرافيت، مماثلة لتلك المستخدمة لإنتاج C_{60} ، لكن مغمورة في ماء منزوع الأيونات، أي في بيئة غير مخلخلة الهواء. بعد عملية التفريغ الكهربائي، يبقى البصل النانوي طافياً على سطح الماء، بينما تهبط بقية تراكيب الكربون المنتجة إلى قاع الكأس، وتعطي مادة عالية النقاء. إن متوسط القطر للبصل النانوي، هو ٢٥-٣٠ نانومتر (المدى من ٥-٤٠ نانومتر)، وهو مدى حجم مفيد للعديد من تطبيقات التشحيم. وقد استخدم البصل النانوي بنجاح كحفاز فعال في تفاعل صناعي مهم، لتحويل أثيل البنزين إلى الستايرين [9]. إن تشييد الستايرين، يعد أحد أهم عشر عمليات كيميائية صناعية، وتجرى عادة باستخدام حفاز أكسيد الحديد المعزز بالبوتاسيوم (K-Fe)، وذلك لإحداث نزع هيدروجين مؤكسد لأثيل البنزين. وتكون هذه العملية محدودة ثرموديناميكياً (دينامياً حرارياً) إلى محصول بحد أقصى ٥٠٪. وعلى النقيض من ذلك، يُنتج بصل الكربون الستايرين بحد أقصى ٦٢٪ في

هذه التجارب التمهيدية ، ويتوقع الباحثون المزيد من التحسين ، كما يعتقد الباحثون أن المفتاح لحافز أكثر نشاطاً ، ما زال يكمن في التوزيع الأمثل للمواقع النشطة على سطح بصل الكربون النانوي.

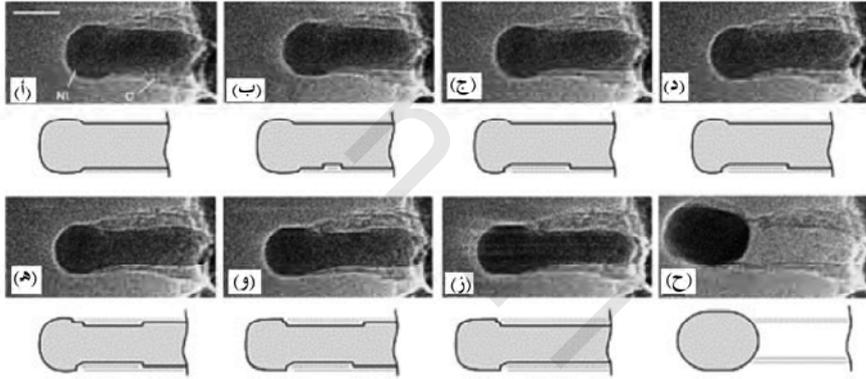
٢,٢,٣ الألياف الكربونية النانوية Carbon Nanofibers

إن مصطلح "الألياف الكربونية النانوية" يعبر عن عائلة كبيرة من الكربون النانوي الخيطي (ألفيلي) المختلف. وتتعلق الألياف الكربونية النانوية ، مثل الأنابيب الكربونية النانوية أساساً بتراكيب الجرافيت ، وقد تم فحص تلك التراكيب جيداً على مدار الخمسين عاماً الماضية ، أو على نحو ذلك [10-12].

لقد كانت الألياف الكربونية (تراكيب بحجم ميكروني) موجودة منذ عدة عقود ، وهي مواد مهمة تجارياً ، ويمكن تصنيعها بطرائق متنوعة ، مثلاً باستخدام البوليمرات العضوية ، مثل البولي أكريلونيتريل ، أو بترسب الطور البخاري ، بمساعدة جسيمات الحفاز (ألياف كربونية نامية من البخار أو VGCFs) [13, 14]. والأخيرة تكون في تركيب ، ومورفولوجيا ودرجة جرفته أقرب إلى الألياف الكربونية النانوية.

تفترض النماذج المقترحة لنمو الليف الكربوني ، بأن العملية تتكون عادة من خطوتين: الأولى: تنمية شعيرات أساسية بنسبة الطول إلى القطر عالية ، بنمو طور البخار بمساعدة الحفاز ، وبعد ذلك (في بعض الأحيان جزئياً فقط) ، يؤدي ترسيب الكربون المجرف إلى زيادة سمك تركيب القالب إلى الأبعاد النهائية [15-17]. إن مرحلة النمو الابتدائية مرحلة صعبة الفهم. وحديثاً جداً ، قدمت أجهزة المجهر الإلكتروني النفاذ الحديثة إمكانية تتبع المراحل المبكرة من نمو الليف النانوي ، وبدقة تحليل زمني ومكاني كافٍ [18, 19]. وكما هو معروض في الشكل رقم (٢,٦) ، يتحول شكل التوازن الابتدائي لجسيم الحفاز (هنا جسيم النيكل Ni) ، إلى شكل مطول للغاية. ويبدو أن استطالة جسيم النيكل Ni متلازم بتشكيل صفائح الجرافين عند السطح الفاصل بين

الجرافين-النيكل Ni، بمستوياتها الأساسية (002)، الموجهة بشكل متوازٍ إلى سطح الـ Ni. ولذلك، فإن إعادة تشكيل عنقود النيكل Ni النانوي، يساعد على اصطفاف طبقات الجرافين في تركيب أنبوبي. وتستمر استطالة بلورة النيكل Ni النانوية، حتى تصل إلى نسبة طول للعرض عالية، قبل أن تنقلص فجأة إلى شكل كروي، في غضون أقل من ٠,٥ ثانية [الشكل رقم ٢,٦ (ح)]. ويُعزى هذا الانكماش إلى حقيقة، أن الزيادة في طاقة سطح النيكل Ni، لا يمكن تعويضها بالطاقة الناتجة من ترابط الليف الجرافيتي إلى سطح النيكل. إن سيناريو الانكماش / الاستطالة، يستمر بطريقة دورية كنمو الليف النانوي.



الشكل رقم (٢,٦). صور سريعة توضح تسلسل عملية تنامي الليف الكربوني النانوي. (مقتبس من المرجع [19]).

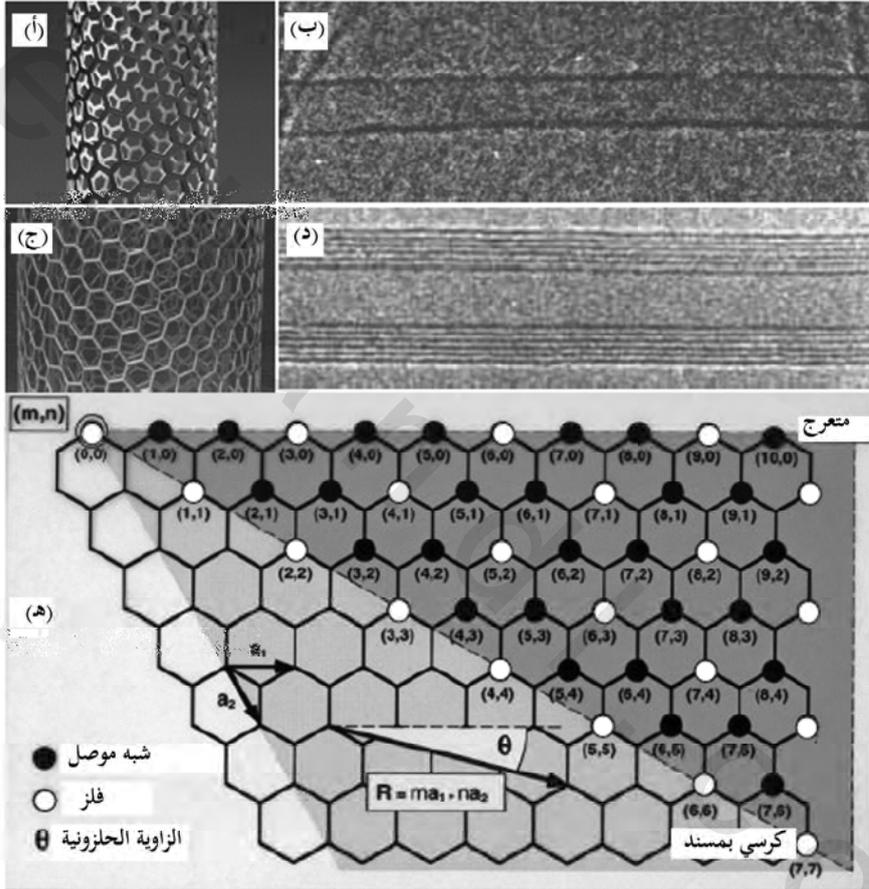
للألياف الكربونية النانوية تطبيقات مختلفة، وتستخدم عادة كحشوات (كمالئات)؛ لتحسين الخواص الميكانيكية والحرارية للمواد المركبة [20]. وتشمل التطبيقات الأخرى استخداماتها كحشوات توصيل كهربائية، وكداعم حفاز في الأجهزة الإلكترونية النانوية، وكعضلات اصطناعية، وكبواغث مجال، وأيضا في

مصنوعات تخزين الطاقة الغازية والكهروكيميائية. إن إنتاج الألياف الكربونية النانوية تعد عملية تقنية ناضجة ، وتوجد بالفعل وحدة تصنيع تجارية في اليابان ، تنتج ٤٠ طناً سنوياً من الألياف الكربونية النانوية النامية بالبخر [21].

٤, ٢, ٢ الأنابيب الكربونية النانوية Carbon Nanotubes

شُيدت الأنابيب الكربونية النانوية ، والأسطوانات النانوية من روابط الكربون المهجنة sp^2 ، على شكل شبكية قرص العسل السداسية ، كما في الجرافيت. يتم اشتقاق الأنابيب الكربونية النانوية ذات التجويف المركزي من صفائح الجرافين الملفوفة على شكل أنابيب ، عديمة الشقوق [22, 23]. تنتهي الأنابيب النانوية بغطاء من الفوليرين ، بستة أشكال خماسية على كلا الطرفين. ترتبط الخواص الميكانيكية والكهربائية الفريدة للأنابيب الكربونية النانوية بعلاقة مباشرة بخصائص روابط الكربون وتنظيمها في شبكية الأنابيب. ويمكن أن تميّز الأنابيب النانوية بعدد الطبقات التي تصنع جدرانها الأسطوانية: الأنابيب النانوية أحادية الجدار (SWNTs) ، والأنابيب النانوية متعددة الجدار (MWNTs). ويعرض الشكل رقم (٢.٧) نماذج وصور المجهر الإلكتروني النفاذ عالي الوضوح (HRTEM) لأنابيب نانوية أحادية الجدار (SWNTs) ، ولأنابيب نانوية متعددة الجدار (MWNTs). وعلى طول محور الأنابيب ، تُظهر الأنابيب الكربونية النانوية خواص ميكانيكية ممتازة؛ بسبب طبيعة رابطة الكربون-الكربون القوية ، والتركيب عديم الشقوق. إن الخاصية الأكثر إثارة للاهتمام في أنابيب الكربون النانوية ، تأتي من التركيب الإلكتروني الفريد. واعتماداً على القطر والكيرالية (الكيرالية: عدم التماثل أو التناظر المرآوي) chirality ، يمكن أن تكون الأنابيب الكربونية النانوية ، إما أسلاكاً معدنية نانوية بخاصية النقل الكمي ، وإما مواد شبه موصلة نانوية بفجوات نطاق متفاوتة. وتُظهر الأنابيب الكربونية النانوية أيضاً موصليّة كهربائية وحرارية جيدة واستقراراً كيميائياً ، وقوة ميكانيكية عالية. وبسبب هذه

الخواص، تعد الأنايب الكربونية النانوية مادة واعدة للتطبيقات المتنوعة (الأمثلة، انظر المقطع ٢.٥) [22-24]. وسوف يُقدّم وصف تفصيلي لتشييد الأنايب الكربونية النانوية في المقطعين رقمي: (٢,٣) و (٢,٤).

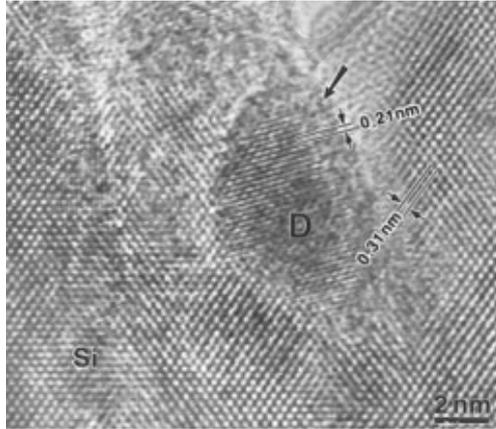


الشكل رقم (٢,٧). تراكيب الأنايب الكربونية النانوية. (أ) و(ب)، هما الأنايب النانوية أحادية الجدار SWNT و(ج) و(د)، هما الأنايب النانوية متعددة الجدار MWNT. مؤشرات (معاملات) بزوج من الأعداد الصحيحة (n, m)؛ لتصنيف تراكيب أنابيب: ترمز النقاط البيضاء إلى أنابيب معدنية نانوية، والنقاط السوداء إلى أنابيب شبه موصلة نانوية. (مقتبس من المرجع [23]).

٢,٢,٥ الألماس النانومتري وكربون يشبه الألماس

Nanoscale Diamonds and Diamond-Like Carbon

إن أغشية الألماس النانوية البلورية، هي مواد جديدة فريدة من نوعها، ولها الكثير من التطبيقات في مجالات متنوعة، مثل علم الاحتكاك والتآكل tribology، والكاثودات الباردة، والمواد مقاومة التآكل الكيميائي، والإلكترونيات الكهروكيميائية، وطلاءات امثالية على أجهزة الأنظمة الكهروميكانيكية الدقيقة (MEMS). لقد تم إنتاج بلورات الألماس الصناعية بنجاح في الخمسينيات، من خلال الضغط العالي، ودرجة الحرارة العالية. وهناك طريقة بديلة، وهي ترسيب البخار الكيميائي CVD للماس في ضغط منخفض (نموذجياً باستخدام خليط من غازي الهيدروجين/ الميثان CH_4/H_2 ، المثار على ركائز محفوظة في درجة حرارة من ٧٠٠ إلى ٨٠٠ م°)، وهي طريقة مستخدمة بنجاح خلال الفترة من ١٥ - ٢٠ سنة الماضية. وبمساعدة انحياز مزدوج، استخدم ترسيب البخار الكيميائي ساخن الفتيلة، لتشييد الألماس النانوي (الشكل رقم ٢.٨) [25].



الشكل رقم (٢,٨). صورة المجهر الإلكتروني النفاذ عالي الوضوح HRTEM لبلورات الألماس نمت مباشرة (قطرها ~ ٦ نانومتر)، على سطح السيلكون، بترافف (باصطفاف) عشوائي. (مقتبس من المرجع [25]).

لقد تم تشييد الألماس البلوري النانوي الفائق (UNCD)، بتعديل عملية ترسيب البخار الكيميائي ببلازما الميكروويف (MPCVD) [26]. ويتم تشييد أغشية الألماس البلوري النانوي الفائق UNCD الرقيقة باستخدام البلازما الغنية بالأرجون، بدلاً من البلازما الغنية بالهيدروجين، التي تستخدم عادة لترسيب ماس بلوري دقيق (بحجم حبيبة < 1 ميكرومتر). ويؤدي استخدام كميات صغيرة من غازات مصدر الكربون (C_2H_2 ، CH_4 ، C_{60}) مع الأرجون إلى تشكيل دايمرات C_2 (ثنائيات الوحدة dimers)، والتي تمثل أنواع النمو لكل أغشية الألماس البلوري النانوي الفائق UNCD الرقيقة. إن الألماس البلوري النانوي الفائق UNCD، الذي نما من بوادر الـ C_2 ، يتكون من حبيبات فائقة الصغر (٢-٥ نانومتر)، وحدود حبيبة حادة ذرياً. وهذه الأغشية متفوقة في العديد من الطرائق إلى أغشية الألماس البلورية الدقيقة التقليدية. إنها ناعمة، وكثيفة، وخالية من الثقوب، ونقية الطور، ويمكن أن تكون مغلفة بشكل امثالي حول تشكيلة كبيرة من المواد، وتراكيب بنسبة طول للعرض عالية. ويحظى الألماس البلوري النانوي الفائق UNCD بتشكيلة واسعة من التطبيقات الصناعية في الأنظمة الكهروميكانيكية الدقيقة (MEMS)، وطلاء الاحتكاك، وكمفاتيح فوتونية في وصلات متقاطعة ضوئية، وكاثودات انبعاث مجال، وإلكترونيات كهروكيميائية، وطلاءات كتيمة على الزراعات الحيوية [26]. وبالقدرة على محاكاة أو تكييف كل من تركيب الغشاء، والخواص الإلكترونية بشكل مستقل، يمكن أن يُحسن الألماس البلوري النانوي الفائق UNCD لعدة تطبيقات مهمة. إن القدرة على تطعيم (أشابة) المادة إلكترونياً لكلا النوعين n - p ، تفتح الباب بشكل مذهل أمام الجيل القادم من الإلكترونيات المتكبرة عالية السرعة، التي تتحمل درجات حرارة عالية والمتوافقة حيوياً. وبالإضافة إلى أغشية الألماس البلورية النانوية، فهناك شكل آخر جدير بالذكر

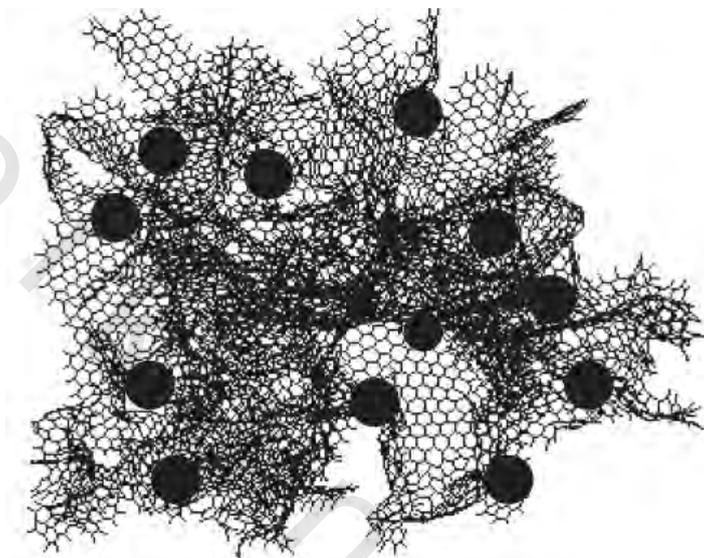
من أشكال مواد الكربون النانوية، مثل الكربون شبيه الألماس، الذي تم تقييمه كطلاء لتحسين التوافق الحيوي لزراعة العظام والقلب والأوعية الدموية [27].

٦,٢,٢ الكربون المسامي النانوي المنشط Nanoporous Activated Carbon

إن مساحة سطح الجسم الصلب تزداد عندما يصبح مسامياً نانوياً، ويؤدي ذلك إلى تحسين الحفز، والامتزاز، وخواص الامتزاز. إن الكربون المنشط مثال للمادة المسامية النانوية، مثل الزيوليتات، التي تم استخدامها لفترة طويلة. ويتكون الكربون المسامي النانوي من كربون ذي مساحة سطح عالية جداً، بتوزيع حجم مسام ضيق جداً ومتناغم. إنه مناسب في تطبيقات، مثل أنظمة تخزين الطاقة، والحفز، والممتازات النوعية، وفصل الغاز. ولقد طور بحث حديث تقنية القوالب (تقنية عمل القالب)، باستخدام جسيمات السيليكا النانوية، التي يمكن أن تنتج كربوناً منشطاً بأحجام مسام منتظمة، ٨ نانومتر و١٢ نانومتر. وتظهر المواد المنتجة امتزازاً بدرجة أكبر ١٠ مرات من الكربون المنشط التجاري [28]. إن مساحة السطح العالية للمواد الكربونية المسامية مثالية؛ لتثبيت (لاحتواء) جسيمات الحفاز المعدني المنتشرة، لاستخدامها في الحفز غير المتجانس (الشكل رقم ٢,٩).

لقد تم تحضير الأغشية الكربونية المسامية النانوية بالتحلل الحراري لبولي (كحول الفرفريل (furfuryl)، على أقراص فولاذ مقاوم للصدأ مسامية، وقد تم فحصها لفصل الغاز [30]. ويمكن أن تُحضر أغشية المنخل الكربوني المسامي النانوي الجزئي بحجم عالٍ جداً، وانتقائية للشكل. ويتيح هذا الفرصة لتوسيع نطاق التطبيق للأغشية الكربونية إلى ما بعد تدفق انتقائي سطحي. تستطيع المناخل الكربونية المسامية النانوية الجزئية تلك، بأحجام مسام أقل من ٥ أنجستروم، أن تفصل النيتروجين عن الأكسجين، وقد كانت معروفة لبعض الوقت، وهي الأساس لامتزاز تأرجح ضغط

النيتروجين. وتعتمد عملية الفصل المنفذة على طبقات رقيقة معبأة بالكربون المسامي النانوي على حركية الانتشار، بدلاً من الديناميكا الحرارية للامتزاز.



الشكل رقم (٢،٩). مخططات المستويات الذرية للتركيب الكربوني المسامي النانوي بحفاز محمل. (مقتبس من المرجع [29]).

٢،٣ تشييد الأنابيب الكربونية النانوية

Synthesis of Carbon Nanotubes

هناك العديد من طرائق التشييد، مثل القوس الكهربائي، وترسيب البخار الكيميائي، والتذرية بالليزر، والتحلل الحراري، والطرائق الكهروكيميائية، والتشييد المعتمد على القالب، والذهب، وهلم جرا، والتي استخدمت لتشييد الأنابيب الكربونية النانوية. وفي هذا المقطع، سيتم تقديم ثلاث تقنيات رئيسة لتشييد الأنابيب الكربونية النانوية، وكل من الأنابيب النانوية أحادية الجدار (SWNTs)، والأنابيب

النانوية متعددة الجدار (MWNTs). وهذه الطرائق هي: طريقة التفريغ القوسي، وتذرية بالليزر (تبخير الليزر النبضي)، وترسيب البخار الكيميائي.

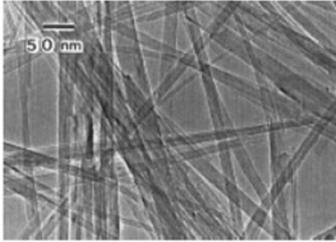
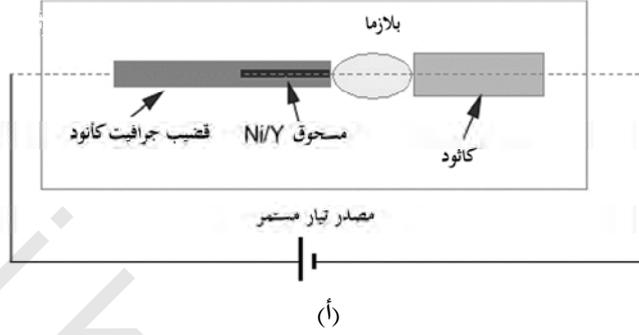
١,٣,٢ نمو الأنابيب النانوية بطريقة تفريغ القوس الكهربائي

Nanotube Growth via the Arc-Discharge Method

لقد كانت طريقة القوس الكهربائي، هي الطريقة الأولى المذكورة لإنتاج الأنابيب الكربونية النانوية [3]، وأيضاً تقنية الإنتاج الشامل الأولى [31]. ويتم استخدام إلكترودين من الجرافيت عالي النقاوة، لإنتاج أنابيب نانوية متعددة الجدار (MWNTs). وأثناء عملية النمو، تتشكل الأنابيب النانوية على الكاثود؛ ويتم استهلاك الأنود بشكل مستمر في هذه العملية.

إن تعديل هذه الطريقة بإدخال جسيمات حفاز معدنية مختلفة في إلكترود الكربون، تؤدي إلى إنتاج الأنابيب النانوية أحادية الجدار (SWNTs) [32, 33]. ولتنفيذ هذه التجربة، فإن الإعداد يكون مماثلاً لذلك المستخدم لتشديد الأنابيب النانوية متعددة الجدار MWNT، ولكن عن طريق حفر ثقوب صغيرة القطر في الأنود، معبأة بخليط حفاز معدني ومسحوق الجرافيت (الشكل رقم ٢,١٠). وقد تم تجربة عدة معادن ومزيج من المعادن؛ للحصول على نوعية ومحصول جيد من الأنابيب النانوية، والأفضل حتى الآن، هو خليط النيكل Ni مع اليتريوم Y [34]. وبعد مرور زمن نمو قصير (نموذجياً عدة دقائق)، قد تتجمع شبكة من مادة شبه نسيجية (متشابكة)، تحتوي على أنابيب نانوية أحادية الجدار SWNTs من غرفة التفاعل. وتكشف عمليات فحص العينة باستخدام المجهر الإلكتروني النفاذ عن وجود تراكيب منظمة من حبال الأنابيب النانوية، التي تتكون من عشرات الأنابيب النانوية أحادية الجدار (SWNTs). ومن عيوب هذه الطريقة، أن العينات تشتمل على كمية كبيرة من أنابيب الكربون اللانانوية الملوثة وبقايا الحفاز؛ ولذلك يستلزم إجراء تنقية متعدد الخطوات بعد

التشييد؛ للحصول على عينات نقية. إن آلية تشكيل أنبوب النانو في القوس الكهربائي لم يتم تأكيدها، على الرغم من اقتراح العديد من النماذج [35].



(ج)

(ب)

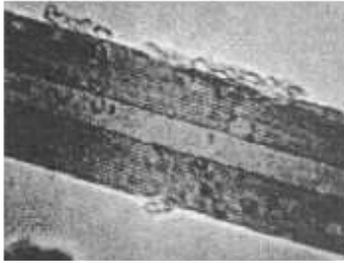
الشكل رقم (٢،١٠). (أ) جهاز لإنتاج الأنايب الكربونية النانوية بطريقة القوس الكهربائي. وإعداد الجهاز يُنتج أنابيب نانوية متعددة الجدار (MWNTs)، عندما يتم استعمال قضبان الكربون النقي كالكثودات، ويُنتج أنابيب نانوية أحادية الجدار (SWNTs)، عندما يتم خلط حفاز معدني بقلب الأنود. (ب) صور فوتوغرافية لترسيب الكاثود. (ج) صورة المجهر الإلكتروني النفاذ لأنابيب نانوية متعددة الجدار MWNTs.

٢،٣،٢ إنتاج الأنايب الكربونية النانوية عن طريق التذرية بالليزر

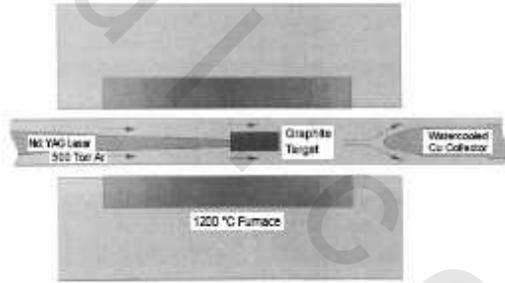
Carbon Nanotubes Produced by Laser Ablation

في تقنية التذرية بالليزر للمخطط انظر الشكل رقم ٢،١١ (أ)، يتم وضع هدف من الجرافيت في الفرن، ويتم تذريره بنبضة ليزر قوية في جو خامل. وفي بادئ

الأمر، تم استخدام إلكتروود كربون نقي، في درجة حرارة محيطية ١٢٠٠ م، في تيار من غاز الأرجون المتدفق. ويقوم غاز الأرجون الناقل بجمع النواتج، ويرسبها كسحام على ركيزة مبرده بالماء [36]. ويتكون السحام من أنابيب نانوية، بطبقات تتراوح من ٤ إلى ٢٤ طبقة [الشكل رقم ٢,١١ (ب)]، وبأطوال تصل إلى ٣٠٠ نانومتر، ومصحوبة بكميات قليلة من تراكيب شبه بصلية. وتم إنتاج الأنابيب النانوية أحادية الجدار (SWNTs) فقط مؤخراً، عندما تم خلط الأهداف (إلكتروودات الجرافيت)، بنسب مئوية صغيرة (أقل من ١٪ بالوزن)، من معدن حفاز، مثل (مسحوق النيكل-الكوبالت) [37]. وتحت الظروف المثلى، يُنتج هذا الأسلوب كمية كبيرة من أحبال الأنابيب النانوية، أحادية الجدار (SWNTs) "البلورية"، المتجمعة ذاتياً، بشبكية (مثلثية) ثابتة، بطول ١٧ أنجستروم تقريباً. ولإنتاج الأنابيب النانوية أحادية الجدار (SWNTs) على نطاق كبير، وبمعدلات كبيرة (١,٥ جرام/ساعة)، فقد تم استخدام ليزر الإلكترون الحر عالي الطاقة، (طاقة تصل إلى ٢٠٠ وات في التجربة).



(ب)



(أ)

الشكل رقم (٢,١١). (أ) أول جهاز تجريبي لإنتاج الأنابيب الكربونية بالتذرية بالليزر. (ب) الأنابيب النانوية متعددة الجدار MWNT المنتجة في تلك التجارب الأولى. (مقتبس من المرجع [36]).

وعلى الرغم من الجهود الناجحة في السنوات القليلة الماضية لإنتاج كميات كبيرة من الأنايب النانومترية بطريقتي النمو، ذات درجة الحرارة العالية، والمذكورتين أعلاه، إلا أنهما لم تكونا قابلتين للتطبيق بسهولة، لإنتاج كميات على المستوى الصناعي.

٢,٣,٣ ترسيب البخار الكيميائي كأداة لإنتاج الأنايب الكربونية النانوية

Chemical Vapor Deposition as a Tool for Carbon Nanotube Production

إن ترسيب البخار الكيميائي (CVD)، هو أيضاً طريق فعال لنمو الأنايب الكربونية النانوية، باستخدام جسيمات الفلزات الانتقالية، مثل الحديد، والكوبالت، والنيكل كحفازات، والهيدروكربونات كمواد للكربون. وخلافاً للأساليب تفرغ القوس الكهربائي وتذرية الليزر، فإن طريقة ترسيب البخار الكيميائي CVD، تنتج الأنايب الكربونية النانوية بشكل مستمر، ويمكن أن تكون قادرة على إنتاج كميات أكبر. وفي درجات حرارة محددة، على سبيل المثال، من ٦٥٠-١٠٠٠ م، تتفكك الهيدروكربونات، مثل الميثان CH_4 ، والأستيلين C_2H_2 ، والبنزين، والزيلين، والهكسان، وغيرها، وترسب على الركيزة، أو على أسطح الغرفة. وبهذه الطريقة، يمكن أن تنمو الأنايب الكربونية النانوية على سطح الركيزة بشكل عشوائي، أو بشكل متراسف (مصطف)، اعتماداً على ظروف النمو.

ويمكن تصنيف طريقة ترسيب البخار الكيميائي CVD كعمليات "جدار- ساخن"، أو "جدار- بارد". وتستخدم عادة عمليات الجدار الساخن، مثل ترسب بخار كيميائي حراري، وفرن الأنبوب عالي الحرارة، ويتم تحميل الركيزة داخل الأنبوب، وتسخين كامل الأنبوب بالفرن، من أجل تسخين الركيزة إلى درجة حرارة النمو. ويتم إدخال الهيدروكربون في الأنبوب، ويتفكك هناك. وعلى أية حال، يتم تسخين العينة فقط في عمليات الجدار البارد، مثل ترسيب بخار كيميائي محسن

بالبلازما، بالتحكم في درجة حرارة حامل العينة، وبذلك يترك كامل النظام عند درجة حرارة منخفضة نسبياً. وهناك عدة بارامترات تؤثر على نمو الأنابيب الكربونية النانوية، مثل درجة حرارة النمو، ومصدر الكربون، والركيزة، والحفاز، ونسبة الحفاز على الكربون، وغيرها.

ومن بين عمليات ترسيب البخار الكيميائي (CVD)، توجد عملية واحدة فريدة من نوعها، وهي عملية تحويل أول أكسيد الكربون عالي الضغط (HiPCO)؛ لتشييد الأنابيب النانوية أحادية الجدار SWNTs، وهي عملية تستحق الذكر [39]. وبدلاً من استخدام الهيدروكربون كبادرة، تُغذى هذه الطريقة بأول أكسيد الكربون عالي الضغط (٣٠-٥٠ ضغط جوي)، كمصدر للكربون. ويمكن الحصول على إنتاج واسع النطاق نسبياً (١٠ جرام في اليوم) من أنابيب نانوية أحادية الجدار SWNTs، عالية النقاوة، بتدفق غاز أول أكسيد الكربون عالي الضغط على عناقيد حفازة من الحديد، والتي تتشكل في موقعها الأصلي من تفكك الـ $Fe(CO)_5$ ، وتكثيف ذرات الحديد.

٢,٤ التحكم في تشييد بُنى الأنابيب الكربونية النانوية

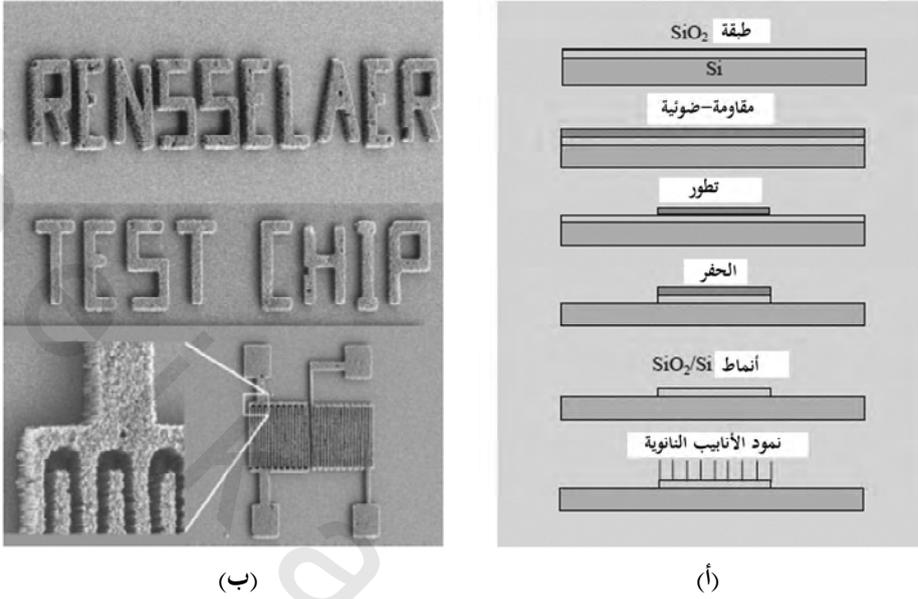
Controllable Synthesis of Carbon Nanotube Architectures

في هذا المقطع، نلخص بعض جهودنا الأخيرة، الموجهة نحو النمو المتحكم فيه، والتوصيف الكهربائي والتركيبى لتراصف الأنابيب النانوية على الركائز المستوية، بترسيب بخار كيميائي. إن نمو موقع الركيزة الانتقائي [40] للأنابيب النانوية، يُمكننا من إنشاء أنابيب نانوية متعددة الجدار MWNT، متراصفة بشكل جيد على سطح الركيزة. ويزيل هذا أي حفاز قبل خطوة الترسيب في عملية التصنيع. وقد يتحقق تصنيع الأجهزة الكهروميكانيكية الدقيقة والنانوية، المستند على هذه الأنواع، من الشبكات ثلاثية الأبعاد للأنابيب الكربونية النانوية في المستقبل من خلال هذا الأسلوب.

٢,٤,١ نمو موقع الركيزة الانتقائي Substrate-Site-Selective Growth

في عملية ترسيب البخار الكيميائي المحددة هذه، نضع أنماط سيليكون/أكسيد السيليكون SiO_2/Si المعروفة سلفاً (الشكل رقم ٢.١٢)، في فرن الأنبوب التقليدي. وقد تم إتمام الأنايب النانوية من خليط من الزيلين (C_8H_{10})، والفيروسين $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$. ويتم تسخين المفاعل مسبقاً بشكل تدريجي، حتى تصل درجة الحرارة إلى 800°C ، وبعدئذ يتم تسخين محلول (0.01 جرام مل $^{-1}$) من الفيروسين في الزيلين مسبقاً إلى 150°C ، ويتم تغذيته داخل المفاعل. ويكون الفيروسين في هذا التفاعل بادئ تنوي الأنبوب النانوي، والزيلين هو مصدر الكربون. وتؤدي مجموعة البوادر هذه، إلى نمو عالي الانتقاء من الأنايب النانوية متعددة الجدار MWNTs، بقطر من 20 إلى 30 نانومتر على أسطح أكسيد السيليكون، ولم يتم ملاحظة نمو الأنبوب النانوي على أسطح السيليكون الأصلي، أو على طبقة الأكسيد الطبيعية. ويتكون الغشاء من أنابيب نانوية متراصة عمودياً، بتباعد متوسط من المركز إلى المركز، يصل إلى 50 نانومتر [41].

وللكشف عن سبب انتقائية الركيزة القوية هذه، قمنا بالتحقيق في آلية تشكيل جسيم الحفاز على ركائز مختلفة. وتشكل الجسيمات وترسب على كل من أسطح السليكا والسيليكون، بحجم تقريبي $20-40$ نانومتر، في منطقة أكسيد السيليكون، وبحجم أكبر قليلاً في منطقة السيليكون. وقد أظهرت القياسات المجراة بواسطة محلل مسبار الإلكترون الدقيق، وبمطيافية إلكترون أوجيه Auger، أن الحديد والكربون منتشر على كل المناطق. وأظهرت مشاهد المجهر الإلكتروني النفاذ العرضية، أن الجسيمات على قمة أسطح أكسيد السيليكون، تكون عبارة عن حديد جاما نقى (fcc Fe)، وهو حفاز فعال لنمو الأنبوب الكربوني النانوي. وعلى أية حال، يتكون سيليسيد الحديد على سطح السيليكون من خلال تفاعلات جسيمات الركيزة، ولا تعد أطوار السيليسيد هذه حفازات فعالة [42].



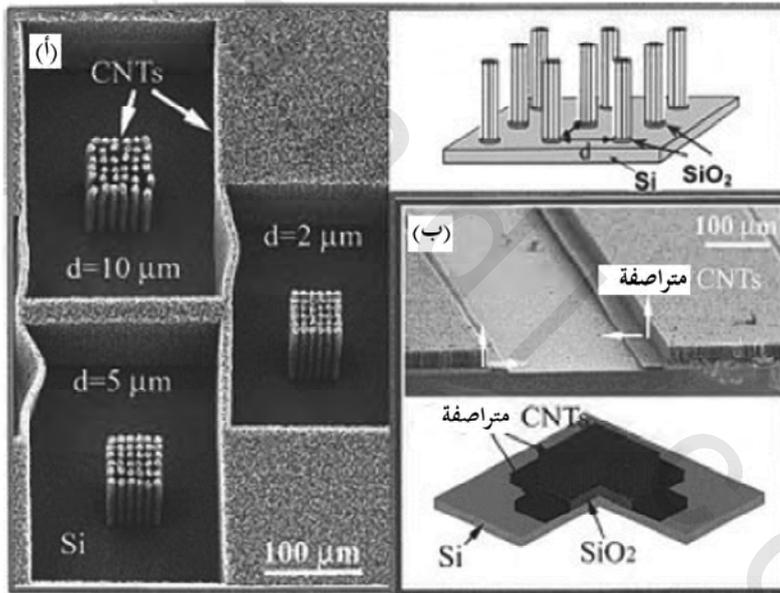
الشكل رقم (٢، ١٢). العملية المستخدمة لإنشاء أنماط السيليكا على ركيزة السيليكون. (أ) التسلسل من الأعلى إلى الأسفل: إنتاج طبقة أكسيد السيليكون على رقاقة السيليكون؛ طلاء مغزلي مقاوم للضوء، تعرّض ضوئي خلال القناع وتطور مادة المقاومة، نمش أكسيد السيليكون SiO₂، إزالة المقاومة الضوئية، ونمو الأنابيب النانوية على سطح أكسيد السيليكون SiO₂ المنمط. (ب) طبقات من أنابيب نانوية متعددة الجدار MWNT منمطة.

٢، ٤، ٢ بُنى الأنابيب النانوية ثلاثية الأبعاد

Three-Dimensional Nanotube Architectures

إن انتقائية الموقع من الحفاز العائم في طريقة ترسيب البخار الكيميائي، تعد أداة قوية لتصميم تراكيب متوسطة الحجم، مماثلة لتلك المستخدمة في أجهزة الأنظمة الكهروميكانيكية الدقيقة (MEMS). ولإيضاح هذه الإمكانية، نفذنا نمواً متعدد الاتجاهات بشكل متزامن، ونمو متعدد الطبقات من الأنابيب النانوية المرتبة [43, 44]. ولتوفير العمق للنمو الأفقي، يتم ترسيب طبقات السيليكا السميكة، بترسيب بخار

كيميائي محسّن بالبلازما (PECVD)؛ لإحداث مزايا السيليكا بنسبة طول إلى العرض عالية. وتم إنتاج أنماط السيليكون / أكسيد السيليكون Si/SiO_2 من الأشكال المختلفة بالطباعة الليثوغرافية الضوئية، متبوعة بمجموعة من عمليات النمش الجاف أو الرطب. ويتم محاكاة عملية نمو الأنابيب النانوية المعتمدة على ترسيب البخار الكيميائي بطريقة مشابهة لتلك الموصوفة أعلاه، باستخدام مخلوط الزيولين / الفيروسين (الشكل رقم ١٣، ٢). وبهذه الطريقة ينمو الأنبوب النانوي في اتجاهات متعامدة، بشكل متبادل وانحرافات مائلة، (وتلك الاتجاهات، لا متعامدة ولا مستوية، فيما يتعلق بمستوى الركيزة) [44].

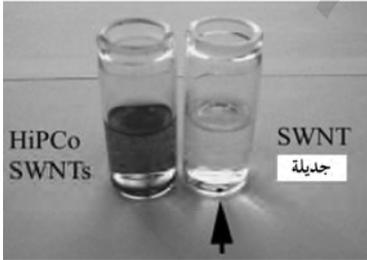


الشكل رقم (٢، ١٣). تراكيب الأنابيب الكربونية النانوية المترسبة على قوالب سيليكون/سيليكا، ثلاثية الأبعاد منمطة. طول الأنابيب النانوية في الاتجاهين الرأسي والأفقي حوالي ٦٠ ميكرومتر. وكان سمك طبقة أكسيد السيليكا SiO_2 ٨،٥ ميكرومتر في التجربة الموجودة. (مقتبس من المرجع [43]).

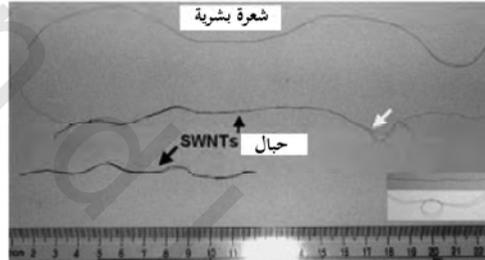
٢,٤,٣ جدائل الأنابيب النانوية أحادية الجدار فائقة الطول

Super-Long SWNT Strands

يمكن أن تنمو أيضاً تراكيب متوسطة الحجم من الأنابيب النانوية، أحادية الجدار (SWNTs)، بتقنيات تشمل توصيل حفاز طور البخار، مماثلة لتلك المذكورة أعلاه. ولقد قمنا بتشيد جدائل طويلة من الأنابيب النانوية، أحادية الجدار (SWNTs) المرتبة، (الشكل رقم ٢,١٤)، بتقنية ترسيب بخار كيميائي (CVD)، بطريقة الحفاز العائم، لكن في فرن عمودي، باستخدام n -هكسان كمصدر للكربون [46,45]. ويتم إدخال محلول الـ n -هكسان، المحتوي على 0.018 جرام مل⁻¹، والثيوفين 0.4% بالوزن في المفاعل، بعد تسخين المفاعل إلى درجة حرارة التحلل الحراري (1100°M)، واستخدام الهيدروجين كغاز ناقل.



(ب)



(أ)

الشكل رقم (٢,١٤). (أ) جديلة أنبوب نانوي مصنوعة من أنابيب نانوية أحادية الجدار SWNT، منتجة حتى الآن. (ب) مقارنة عينتين متماثلتي الكتلة (الجدائل الطويلة، وأول أكسيد الكربون عالي الضغط HiPCO)، واللنان تم معالجتهما بالموجات فوق الصوتية في محلول الإيثانول.

وفي هذه العملية تتشكل الأنابيب النانوية، أحادية الجدار SWNTs بوفرة، بمحصول $0.5 \sim$ جرام لكل ساعة. إن السمة الفريدة لعملية التعويم العمودي، هي تشكيل جدائل من الأنابيب النانوية، أحادية الجدار SWNT طويلة جداً، وبكميات

كبيرة أيضاً (تقريباً ٢٠-٣٠٪ من الناتج). وتتكون جدائل الأنابيب النانوية، أحادي الجدار SWNT من جبال ذات أقطار صغيرة، والتي تبدو طويلة جداً أيضاً، وطالما الجديلة طويلة (تصل إلى عدة بوصات)، فيمكن التعامل معها يدوياً بسهولة تامة.

إن أطراف رامن المأخوذة من مناطق مختلفة على طول الجدائل، متشابهة جداً لبعضها بعضاً؛ مما يدل على وجود تجانس على طول الجدائل. ويتم تحديد قطر الأنابيب النانوية، أحادية الجدار SWNTs، من تردد أنماط التنفس الشعاعية، وهي في حدود ١,٧-١,١ نانومتر، مع هيمنة الأنابيب من ١,١ نانومتر، بموجب تحقيقاتنا باستخدام المجهر الإلكتروني النفاذ TEM. وقد أجريت قياسات مباشرة على هذه الجدائل، وهي اختبار قابلية الشد المباشر والقياسات الكهربائية. وكان تسجيل قياس الإجهاد في الجدائل على جدائل الأنابيب النانوية أحادية الجدار SWNTs الفردية ذات أطوال بالسنتيمترات، وأقطار من ٥-٢٠ ميكرومتراً. وكانت قيم المعامل التي تم الحصول عليها مباشرة من القياسات، تتراوح من ٤٩-٧٧ جيجا باسكال، وهي أصغر من المتوقع للأنابيب النانوية الفردية، ولكنها ما تزال كبيرة نسبياً، مقارنة إلى الألياف الموجودة. وتم قياس المقاومة الكهربائية العيانية لجدائل الأنابيب النانوية في مدى يتراوح من درجة حرارة الغرفة، حتى ٥ كلفن، باستخدام طريقة الأربعة مسبار. وتقع درجة حرارة الانتقال من الحالة الفلزية، إلى حالة أشباه الموصلات، عند حوالي ٩٠ كلفن. إن قيمة المقاومة الفلزية حوالي ستة أضعاف قيمة الحزم الوحيد المذكورة سابقاً، ولكنها أقل من قيمة أي من تراكيب الأنابيب النانوية أحادية الجدار SWNT العيانية الأخرى؛ مما يشير إلى استمرار مسارات التوصيل على طول الجدائل النانوية الطويلة.

لقد احتلت الأنابيب الكربونية النانوية، مزدوجة الجدار (DWNTs)، صدارة الأبحاث في السنوات الأخيرة في علم الأنابيب النانوية، ويرجع ذلك إلى حقيقة أنها في

الحدود بين الأنابيب النانوية، أحادية الجدار SWNTs، والأنابيب النانوية متعددة الجدار MWNTs؛ يمكن أن تمتلك كل المزايا. إنها تفتح إمكانية توظيف الجدار الخارجي؛ مما يضمن الاتصالات مع البيئة الخارجية، بينما تحتفظ بالخواص الميكانيكية والإلكترونية الرائعة للأنبوب النانوي الداخلي. وقد يثبت أن هذا مفيد جداً لدمجها (لتكاملها) في الأنظمة والمواد المركبة. وقد تم إنتاج الأنابيب الكربونية النانوية مزدوجة الجدار (DWNTs) لأول مرة بالتحلل الحراري لبادرة عضوية [47]، وتم تشييدها حديثاً باستخدام تفريغ القوس الكهربائي، وتقنيات ترسيب البخار الكيميائي [49].

٢,٥ نظرة على التطبيقات الطبية الحيوية

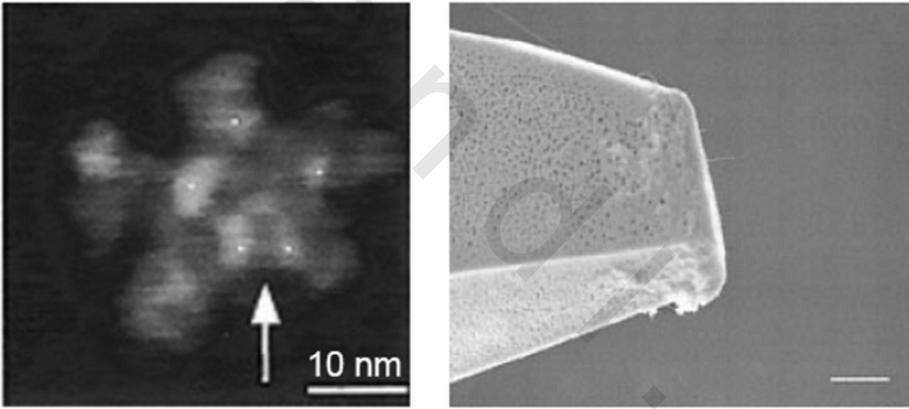
Perspective on Biomedical Applications

ونتيجة لحقيقة أن المواد الكربونية النانوية، وبشكل خاص الأنابيب الكربونية النانوية، لها تراكيب مبتكرة، وأبعاد صغيرة محددة جيداً، مقترنة بموصلية حرارية وكهربائية عالية جداً، ومرونة وقوة ميكانيكية عالية، كما نوقش سابقاً، فقد تم اقتراح الكثير من التطبيقات المتوقعة المختلفة للأنابيب النانوية، مثل الأجهزة الإلكترونية النانوية، وتخزين الطاقة، والمركبات النانوية، والحساسات النانوية، والكثير من التطبيقات الأخرى. ولمزيد من الاستعراض المفصل عن هذا الموضوع، يمكنك الاطلاع على المراجع [22-24]. وبالنظر في نطاق هذا الكتاب، فسوف نقدم لمحة موجزة عن الأنابيب النانوية في التطبيقات الطبية الحيوية، وهي إحدى مجالاتها المستقبلية الرئيسة للتطبيق.

٢,٥,١ التصوير والتشخيص Imaging and Diagnostics

والمثال المدهش المبين في الشكل رقم (٢,١٥)، يستخدم الأنابيب النانوية متعددة الجدار MWNT الفردية، المرتبطة بنهاية طرف مجهر المسبار، الأمامي لتصوير

الجزيئات الحيوية [50]. إن ميزة طرف الأنبوب النانوي، هي نحافته (نحوه) slenderness، وقدرته على تصوير معالم أشياء صغيرة جداً، مثل (الشقوق السطحية العميقة)، التي يكاد يكون من المستحيل تصويرها باستخدام مسبار السيليكون المحفور بسماكة أكبر أو أطراف معدنية. ويمكن تصوير الجزيئات البيولوجية، مثل الحمض النووي بسهولة، وبدرجة وضوح أعلى، باستخدام أطراف أنبوب نانوي من أطراف مجهر التنفق الأمامي التقليدي. ولقد استخدمت أطراف الأنابيب النانوية، متعددة الجدار MWNT، وأحادية الجدار SWNT في نمط لولبي؛ لتصوير الجزيئات البيولوجية، مثل اللييفات الأولية-b-نشوانية amyloid-b-protofibrils (المرتبطة بمرض الزهايمر) بدرجة وضوح لم تتحقق قبل ذلك.



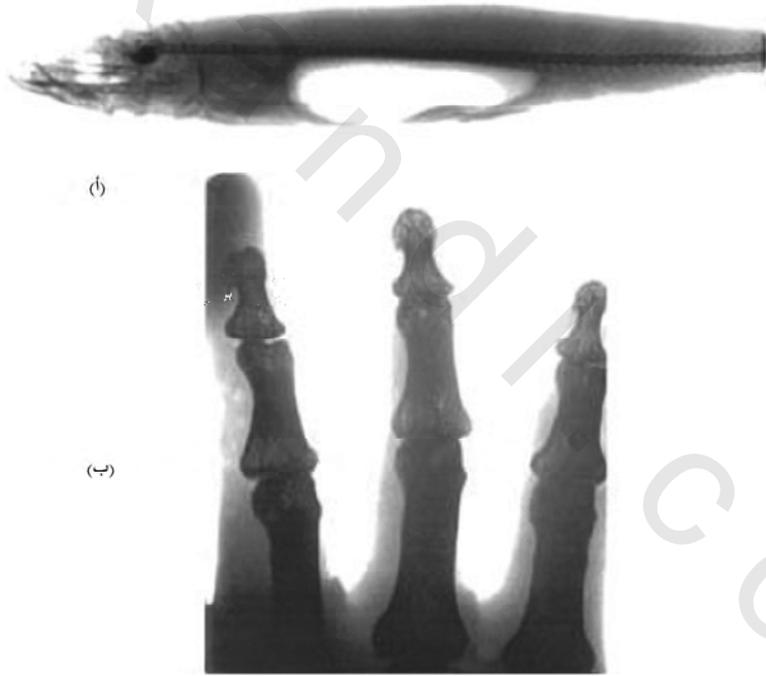
(ب)

(أ)

الشكل رقم (٢، ١٥). (أ) نمو أنابيب نانوية متعددة الجدار MWNT فردية مباشرة على طرف مجهر القوة الذرية AFM (ب) صورة تعرض وضوحها الجانبي (مقتبس من المرجع [50]).

المثال الآخر على التصوير التشخيصي الطبي، هو إشعاع الأشعة السينية، الصادر من أنبوب مصدر الأشعة السينية النانوي [51]. ولم يتغير التصميم الأساسي

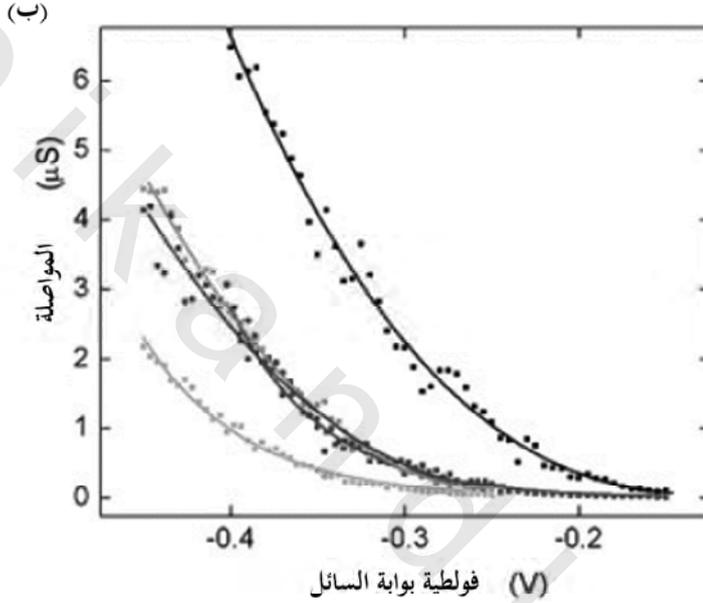
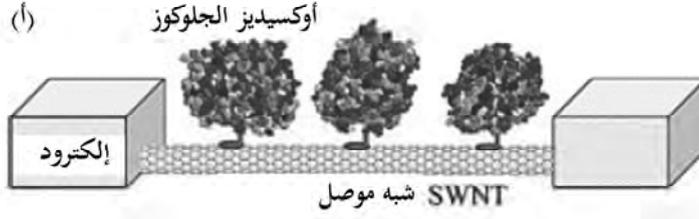
لأنبوب الأشعة السينية بشكل ملحوظ في القرن الأخير. إن كثافة الأشعة السينية المولدة باستخدام الأنبوب الكربوني النانوي CNT، المستندة على كاثود انبعاث المجال؛ تكون كافية لتصوير أطراف الإنسان (الشكل رقم ٢، ١٦). ويستطيع الجهاز أن يُنتج بسهولة كلاً من الأشعة السينية النبضية والمستمرة، مع إمكانية برمجة شكل الموجة، ومعدل التكرار. ولقد أنجزت بسهولة الأشعة السينية النبضية، بمعدل تكرار أكبر من ١٠٠ كيلوهرتز، من خلال برمجة فولطية الصمام. ويمكن أن تؤدي تقنية أشعة سينية الكاثود البارد، المستندة على الأنبوب الكربوني النانوي CNT، إلى مصادر للأشعة السينية محمولة وصغيرة للتطبيقات الصناعية والطبية.



الشكل رقم (٢، ١٦). (أ) صور بالأشعة السينية لسمكة و(ب) ليد إنسان التقطت باستخدام أنبوب مصدر الأشعة السينية النانوي. ويتم تمييز التراكيب العظمية المفصلة بشكل واضح. (مقتبس من المرجع [51]).

٢,٥,٢ الحساسات الحيوية Biosensor

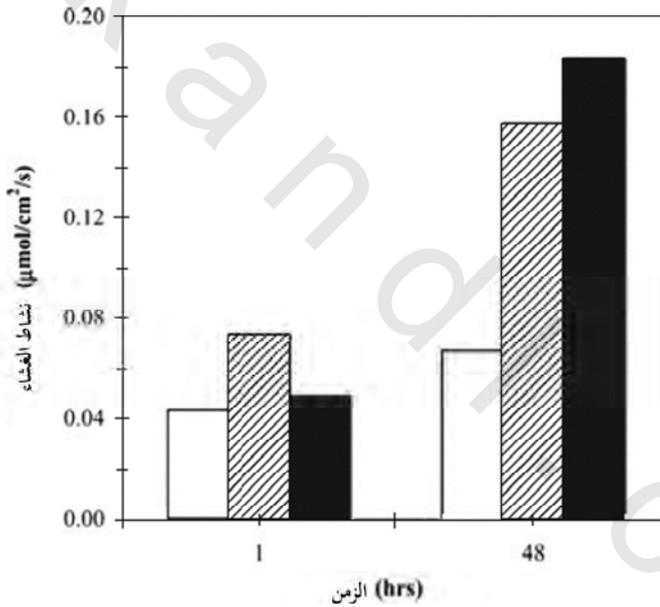
يمكن أن تستخدم الأنابيب الكربونية النانوية لمراقبة نشاط الإنزيم. وقد تم بالفعل عرض تثبيت بروتينات على جدار الأنابيب الكربونية النانوية من خلال ارتباط الجزئيء [52]. وتعتمد البروتينات الحاملة لمجموعات مشحونة على الرقم الهيدروجيني pH، والتي قد تكون ممرا (بابا) كهروستاتيكية للأنابيب نانوية، أحادية الجدار، شبه موصلة، تولد الإمكانية لبناء بروتين بحجم نانوي، و / أو حساس للرقم الهيدروجيني pH. وتتم إنزيمات الأكسدة والاختزال بدورة التفاعل الحفزي، حيث إن المجموعات في الإنزيم تغير حالة شحنتها بشكل مؤقت، وتحدث تغيرات بالشكل الجزئي في الإنزيم. ويمكن أن تراقب هذا النشاط الإنزيمي فعلاً بحساس أنبوب نانوي. ويوضح الشكل رقم (٢,١٧)، استخدام الأنابيب النانوية، أحادية الجدار SWNTs، شبه الموصلة الفردية، كحساسات حيوية متعددة الاستخدام [53]. وقد تم إنجاز الارتباط المتحكم فيه لإنزيم الأكسدة والاختزال، أو أكسيد الجلوكوز GOx، إلى جدار الأنبوب النانوي الجانبي، من خلال ربط الجزئيء، وقد تم إيجاد حث تغيير ملحوظ للموصلة الكهربائية. إن الأنبوب المغلف بالإنزيم، يعمل كحساس للرقم الهيدروجيني pH، بتغيرات كبيرة وقابلة للعكس في الموصلة، بناءً على التغيرات في الرقم لهيدروجيني pH. وبناء على إضافة الجلوكوز، فإنه يمكن رصد استجابة ركيزة أو أكسيد الجلوكوز GOx، مثل خطوة في الوقت الحقيقي؛ مما يدل على أن الحساس قادر على قياس النشاط الأنزيمي عند مستوى الأنبوب النانوي الوحيد. إن هذا العرض لهذه الحساسات الحيوية المستندة على الأنابيب النانوية، يوفر أداة جديدة للدراسات الأنزيمية، ويفتح الطريق للتشخيص الجزئيء الحيوي.



الشكل رقم (١٧، ٢). (أ) توصيل أنبوب أحادي الجدار شبه موصل SWNT بالإنزيمات، مع إنزيمات أوكسيديز الجلوكوز GOx المثبتة على سطحه. (ب) توصيل أنبوب أحادي الجدار شبه موصل SWNT كدالة لفولتية الصمام السائل في الماء. (I) البيانات هي لأنبوب أحادي الجدار SWNT بدون أي إضافات، (II) بعد ساعتين في ثنائي ميثيل فوراميد، مع/ بدون ربط الجزيء، (III) بعد تثبيت إنزيم أوكسيديز الجلوكوز GOx. (مقتبس من المرجع [53]).

ولقد تم اكتشاف أسلوب آخر باستخدام مركبات أنابيب نانوية أحادية الجدار SWNT-البوليمر، محتوية على إنزيم كمادة حفازة حيوية فريدة [54]. ويتم تحضير مركبات الحفز الحيوية بتعليق الأنابيب النانوية أحادية الجدار SWNT، وألفا-

كيموتريسين (CT) α -chymotrypsin مباشرة في محلول البولي (مثيل ميثاكريلات) في التولوين. وقد لوحظ أن نشاط أغشية أنابيب بوليمر ألفا- كيموتريسين (CT) النانوية، كانت أعلى من كل من أغشية بوليمر ألفا- كيموتريسين، وبوليمر جرافيت ألفا- كيموتريسين. وتُظهر المركبات المحتوية على أنابيب نانوية، أحادية الجدار SWNT نشاطا إنزيميا أعلى من التحضيرات غير المحتوية على أنابيب نانوية أحادية الجدار؛ مما يدل على إمكانية استخدام الأنابيب النانوية أحادية الجدار SWNTs؛ لتحسين أداء تشكيلة واسعة من مركبات الحفز الحيوية، لتطبيقات تتراوح من طلاءات مضادة لوسخ السطح، إلى عناصر الحساس.



الشكل رقم (١٨، ٢). مقارنة بين نشاطات غشاء الحفاز الحيوي لمركبات أنابيب كربونية أحادية الجدار SWNT-ألفا-كيموتريسين- بولي (مثيل ميثاكريلات). الشريط الأبيض، ١ ملجم من أنابيب كربونية أحادية الجدار؛ شريط مظلل، ٢ ملجم من أنابيب كربونية أحادية الجدار؛ شريط أسود ٥ ملجم أنابيب كربونية أحادية الجدار؛ مع كل ١ ملجم من ألفا-كيموتريسين CT، ١ جم بولي (مثيل ميثاكريلات). (مقتبس من المرجع [25]).

٢,٦ الخلاصة Conclusion

نتيجة للنمو السريع في هذا المجال، نستطيع أن نلخص بإيجاز فقط إنجازات تشييد مواد الكربون النانوية. لقد قدمنا بعض النتائج المتعلقة بترسيب البخار الكيميائي للأنايب النانوية، بتشكيلة واسعة من العلاقات المتعلقة بيئة نموها. ولا تتطلب معظم التطبيقات فقط الأنايب النانوية نفسها، ولكن التعامل معها كأجزاء لأنظمة أكبر، تتكون في معظم الحالات من أعداد كبيرة من الأجسام النانوية، وعلى الوصلات بينها. إن القدرة على التحكم في نمو الأنايب النانوية في الأبعاد الثلاث، كانت متاحة في قوالب خاصة؛ مما أدى إلى تراكيب قابلة للاستخدام لاحقاً في الدوائر الإلكترونية، وأجهزة الأنظمة الكهروميكانيكية الدقيقة MEMS؛ لإنتاج أجهزة أساسها الأنايب النانوية، مثل (الثنائيات أو الصمامات الثنائية diodes والترانزستورات، وعناصر ذاكرة الوصول العشوائي)، بخواص محددة سلفاً، وبمحصول، وكثافة عالية في وسائل التشخيص الطبية الحيوية والتطبيقات الطبية. ومن الواضح أن للمواد النانوية الكثير من التطبيقات الطبية الحيوية الواعدة، وخاصة الأنايب الكربونية النانوية، كما تستخدم كمسابير نانوية في مجال تطبيقات التصوير عالي الوضوح والحساسات الحيوية.

شكر وتقدير Acknowledgements

يتقدم المؤلفون بجزيل الشكر والتقدير لكل المتعاونين في معهد رينسيلار Rensselaer للتقنيات المتعددة، وجامعة تسينغها Tsinghua. وكذلك شكر B.Q.W على الدعم المالي من مجلس جامعة ولاية لويديانا للبحوث.

الاختصارات Abbreviations

CNT	أنايب كربونية نانوية
CT	ألفا- كيموتريسين
CVD	ترسيب بخار كيميائي
DWNT	أنايب كربونية مزدوجة الجدار
EPMA	محلل مسبار إلكتروني دقيق
GOx	أوكسيديز الجلوكوز
HiPCO	طريقة تحويل أول أكسيد الكربون عالي الضغط
HRTEM	مجهر إلكتروني نفاذ عالي الوضوح
MEMS	أنظمه كهروميكانيكية دقيقة
MPCVD	ترسب بخار كيميائي بميكروويف البلازما
MWNT	أنايب نانوية متعددة الجدار
PECVD	ترسب بخار كيميائي محسن البلازما
SWNT	أنايب نانوية أحادية الجدار
TEM	مجهر إلكتروني نفاذ
UNCD	ماس بلوري نانوي فائق
VGCF	ألياف كربون نامية من البخار

المراجع References

- 1 www.plaza.snu.ac.kr/~seongkim/cnt/
- 2 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Obrien, et al., C60 – Buckminsterfullerene, *Nature* 1985, 318, 162–163.
- 3 S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 1991, 354, 56–58.
- 4 S. H. Friedman, D. L. Decamp, R. P. Sijbesma, et al., Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives–model-building studies and experimental verification, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6506–6509.

- 5 D. Ugarte, Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature* 1992, 359, 707–709.
- 6 F. Banhart, Irradiation effects in carbon nanostructures, *Reports Prog. Phys.* 1999, 62, 1181–1221.
- 7 A. J. Stone, D. J. Wales, Theoretical-studies of icosahedral C₆₀ and some related species, *Chem. Phys. Lett.* 1986, 128, 501–503.
- 8 N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, et al., Nanotechnology–synthesis of carbon onions' in water, *Nature* 2001, 414, 506–507.
- 9 N. Keller, N. I. Maksimova, V. V. Roddatis, et al., The catalytic use of onion-like carbon materials for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, *Angew. Chem. Intl. Edn.* 2002, 41, 1885–1888.
- 10 W. R. Davis, R. J. Slawson, G. R. Rigby, An unusual form of carbon, *Nature* 1953, 171, 756.
- 11 T. Baird, J. R. Fryer, B. Grant, Structure of fibrous carbon, *Nature* 1971, 233, 329–330.
- 12 Y. X. Zhao, C. W. Bowers, I. L. Spain, Graphitic nature of chemical vapor-deposited carbon filaments grown on silicon surfaces from acetylene, *Carbon* 1988, 26, 291–293.
- 13 M. Endo, Y. A. Kim, T. Matusita, T. Hayashi, From vapor-grown carbon fibers (VGCFs) to carbon nanotubes, in *Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?* eds. L. P. Biro, C. A. Bernardo, G. G. Tibbetts, Ph. Lambin, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2000.
- 14 M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, et al., Nanostructured fibers via electrospinning, *Adv. Mater.* 2001, 13, 70–72.
- 15 G. G. Tibbetts, Nucleation and growth of carbon filaments and vapor grown carbon fibers, in *Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?* eds. L. P. Biro, C. A. Bernardo, G. G. Tibbetts, Ph. Lambin, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2000.
- 16 R. T. K. Baker, P. S. Harris, *The formation of filamentous carbon*, in *Chemistry and Physics of Carbon*, eds. P. L. Walker, P. A. Thrower, Dekker, New York, 1978.
- 17 M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, et al., Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon- fibers, *Carbon* 1995, 33, 873–881.
- 18 P. M. Ajayan, Nanotechnology – how does a nanofibre grow? *Nature* 2004, 427, 402–403.
- 19 S. Helveg, C. Lpez-Cartes, J. Sehested, et al., Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth, *Nature* 2004, 427, 426–429.
- 20 J. P. Issi, B. Nysten, Electrical and thermal transport properties in carbon fibers, in *Carbon Fibers*, eds. J. B. Donnet, S. Rebouillat, T. K. Wang, J. C. M. Peng, Marcel Dekker, New York, 1998.
- 21 www.japancorp.net/Article.Asp?Art_ID=5719
- 22 P. M. Ajayan, Nanotubes from carbon, *Chem. Rev.* 1999, 99, 1787–1799.
- 23 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer, Berlin, New York, 2001.

- 24 R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Carbon nanotubes – the route toward applications, *Science* 2002, 297, 787–792.
- 25 S. T. Lee, H. Y. Peng, X. T. Zhou, et al., A nucleation site and mechanism leading to epitaxial growth of diamond films, *Science* 2000, 287, 104–106.
- 26 D. M. Gruen, Nanocrystalline diamond films, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1999, 29, 211–259.
- 27 A. Singh, G. Ehteshami, S. Massia, et al., Glial cell and fibroblast cytotoxicity study on plasma-deposited diamond-like carbon coatings, *Biomaterials* 2003, 24, 5083–5089.
- 28 S. J. Han, K. Sohn, T. Hyeon, Fabrication of new nanoporous carbons through silica templates and their application to the adsorption of bulky dyes, *Chem. Mater.* 2000, 12, 3337–3341.
- 29 P. M. Ajayan, I. S. Schadler, P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley- VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- 30 M. Acharya, H. C. Foley, Transport in nanoporous carbon membranes: experiments and analysis, *AIChE J.* 2000, 46, 911–922.
- 31 T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature* 1992, 358, 220–221.
- 32 S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 1993, 363, 603–605.
- 33 D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, et al., Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature* 1993, 363, 605–607.
- 34 C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, et al., Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature* 1997, 388, 756–758.
- 35 L. B. Kiss, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Random walk in gas vortices and nanotube self-assembly, *Phys. Status Solidi (b)* 1999, 214(1), R3–R4.
- 36 T. Guo, P. Nikoleav, A. G. Rinzler, et al., Selfassembly of tubular fullerenes, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 10694–10697.
- 37 A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, et al., Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science* 1996, 273, 483–487.
- 38 P. C. Eklund, B. K. Pradhan, U. J. Kim, et al., Large-scale production of single-walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser, *Nano Lett.* 2002, 2, 561–566.
- 39 P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, et al., Gas-phase catalytic growth of single walled carbon nanotubes from carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.* 1999, 313, 91–97.
- 40 Z. J. Zhang, B. Q. Wei, G. Ramanath, P. M. Ajayan, Substrate-site selective growth of aligned carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 3764–3766.
- 41 J. T. Drotar, B. Q. Wei, Y. P. Zhao, et al., Reflection high-energy electron diffraction from carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 2001, 64, 125417.
- 42 Y. J. Jung, B. Q. Wei, R. Vajtai, et al., Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on SiO₂/Si patterns, *Nano Lett.* 2003, 3, 561–564.

- 43 B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, et al., Organized assembly of carbon nanotubes – cunning refinements help to customize the architecture of nanotube structures, *Nature*, 2002, 416, 495–496.
- 44 B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, et al., Assembly of highly organized carbon nanotube architectures by chemical vapor deposition, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 1598–1606.
- 45 H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, et al., Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands, *Science* 2002, 296, 884–886.
- 46 B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Y. Choi, et al., Structural characterizations of long single-walled carbon nanotube strands, *Nano Lett.* 2002, 2, 1105–1107.
- 47 A. Sarkar, H. W. Kroto, M. Endo, Hemi-toroidal networks in pyrolytic carbon nanotubes, *Carbon* 1995, 33, 51–55.
- 48 J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, et al., Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method, *Carbon* 2001, 39, 761–770.
- 49 A. Peigney, P. Coquay, E. Flahaut, et al., A study of the formation of single- and double-walled carbon nanotubes by a CVD method, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 9699–9710.
- 50 J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, Growth of nanotubes for probe microscopy tips, *Nature* 1999, 398, 761.
- 51 G. Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, et al., Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotubebased field-emission cathode, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 355–357.
- 52 R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, Noncovalent sidewall functionalization of single walled carbon nanotubes for protein immobilization, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 3838.
- 53 K. Besteman, J.O. Lee, F.G.M. Wiertz, et al., Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors, *Nano Lett.* 2003, 3, 727–730.
- 54 K. Rege, N. R. Raravikar, D. Y. Kim, et al., Enzyme-polymer-single walled carbon nanotube composites as biocatalytic films, *Nano Lett.* 2003, 3, 829–832.