الفصل الثالث

أنابيب الكربون النانوية (Carbon nanotubes)

(٣-١)مقدمة

منذ اكتشاف أنابيب الكربون عام ١٩٩١م بمدينة تسكوبا باليابان بواسطة العالم سوميو لوجيما (Sumio Lijima)، والأبحاث لم تتوقف؛ لمعرفة أسرار هذه الأنابيب، حيث إنها تتميز بصلابتها، وخواصها الكهربية غير العادية. ومازالت الأبحاث تتوالى؛ لمعرفة المزيد عن الخواص الميكانيكية لتلك الأنابيب. وتعدّ أنابيب الكربون المتناهية في الصغر من أهم المواد النانوية. ومع اكتشاف الأنابيب الكربونية النانومترية شدت الإمكانات الكبيرة التي تقدمها هذه الأنابيب انتباه العلماء العاملين في مجال أبحاث تقنية النانو؛ لخفة وزنها، ومرونتها، وقوتها، وصلابتها في الوقت نفسه.

كما تعدّ أنابيب الكربون النانوية شكلاً من أشكال الكربون، فالأنابيب أحادية الجدار (SWCNTs) بمنزلة صفيحة من الكربون مستوية، يبلغ سمكها ذرة واحدة ملتفة؛ لتشكل أسطوانة قطرها بمقدار قياس نانومتري، ولها نسبة طول إلى قطر يتراوح ما بين ١٠٠ إلى ١٠٠٠٠. ولهذه الأسطوانات خواص فريدة لا تتوافر في الأشكال الأخرى من الكربون، أو المواد الأخرى؛ مما جعلها تتربع على قمة التطبيقات المستقبلية المهمّة لتقنية النانو في مجالات الإلكترونيات، والبصريات، وعلوم المواد. ومن هذه الخواص خاصية الصلابة الهائلة التي تفوق صلابة الحديد بحوالي ٣٠ إلى ١٠٠ مرة، على الرغم من أنّ كثافة الكربون أقل من كثافة الحديد بست مرات. ولهذه الأنابيب أيضًا خواص كهربائية مميزة، إضافة إلى كونها موصلاً جيّدًا للحرارة، بحيث يفوق معدن النحاس ذي التوصيل الحراري العالي.

(٣-٣-٣) تصنيع أنابيب الكربون النانوية (Synthesis of carbon nanotubes)

تتكوّن أنابيب الكربون عمومًا من تفكك مادة هيدروكربونية بالحرارة، وإعادة اتحاد الذرات عند درجات حرارة أقل مكونة أنابيب الكربون النانوية. فأنابيب الكربون الدقيقة تترابط فيها الذرات ترابطاً ثلاثيًّا في رقائق منحنية تشكل أسطوانات مفرغة، ويحصل عليها بطريقة القوس الكربوني ذي التيار المستمر بدلاً من المتردد، ومن ثمّ يمكن الحصول على هياكل أنبوبية الشكل في أحد الرواسب على القطب. وهذه الأنابيب مكوَّنة بكاملها من الكربون، وسميت الأنابيب النانومترية؛ وذلك نظرًا لقطرها الصغير الذي يبلغ بضع نانوميترات.

وتوجد طرق كثيرة لإنتاج جزيئات الكاربون المكونة من الانابيب النانومترية اهمها

١- طريقة قوس التفريغ الكهربائي

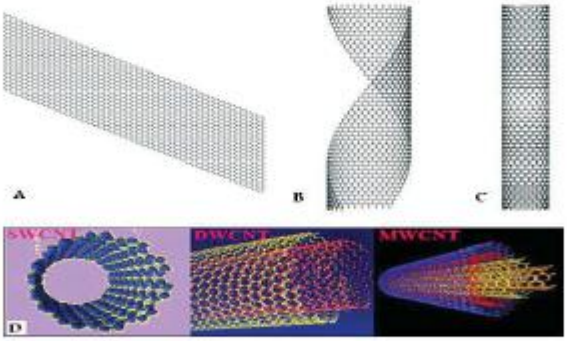
٢- طريقة الترسيب البخاري الكيميائي

٣- طريقة الاستئصال الليزري

(٣-٣-٤) أنواع أنابيب الكربون النانوية (Types of carbon nanotubes)

هناك نوعان من أنابيب النانو الكربونية، وهما- كما ذكرنا سابقاً- أنابيب النانو الكربونية وحيدة الجدار (Single-walled Carbon Nanotubes) ، وأنابيب النانو الكربونية متعددة الجدار (Multi-walled Carbon Nanotubes).

يتراوح قطره أنبوب النانو الكربوني وحيد الجدار ما بين ٠,٧ نانو متر إلى ١٠ نانومترات، وفي أغلب الحالات يكون معدل قطره في حدود نانومترين، في حين يصل طوله إلى عدة ميكرومترات، وله نهاية واحدة مغلقة على الأقل، وذلك بتركيب نصف كروي يشبه القبعة، وسمك جدار هذا الأنبوب بمقدار ذرة كربون واحدة، فهو بمنزلة شريحة كربون (شريحة جرافين) بسمك ذرة واحدة تطوى على شكل أسطوانة. أمّا أنبوب النانو الكربوني متعدد الجدار فهو بمنزلة مجموعة من أنابيب النانو المتداخلة وحيدة الجدار، وذات المركز المتحد، ويتراوح قطر هذا الأنبوب ما بين ١٠ نانومترات إلى ٣٠ نانومتر، في حين يتراوح عدد الأنابيب وحيدة الجدار المكونة له في الغالب ما بين ٧ إلى ٢٠ أنبوبًا (انظر: الشكلين رقم ٣-٢٠ ، و٣-٢١).



شكل رقم(٣-٢٠) رسم توضيحي يوضح أنواع أنابيب الكربون المختلفة : (A) لوح من الجرافيت. (B) يوضح ثنيًا جزئيًا للوح الجرافيت. (C) أنبوب كربون وحيد الجدار. (D) يوضح أشكال ثلاثة أنواع من أنابيب الكربون :أنبوب وحيد الجدار، وأنبوب ذو جدارين، وأنبوب متعدد الجدار (٢٨).

ويظهر في الشكل رقم(٣-٢٠) رسم توضيحي يوضح الأشكال الثلاثة لأنواع أنابيب الكربون النانوية (أنبوب وحيد الجدار، وأنبوب ذو جدارين ، وأنبوب متعدد الجدار) . والشكلان (A،B)

(٣-٣-٦) خواص أنابيب الكربون النانوية (Properties of carbon nanotubes)

(٣-٣-٦-١) الخواص الميكانيكية (Mechanical properties)

إنّ الخواص الميكانيكية المذهلة لأنابيب النانو الكربونية تعود إلى قوى الربط غير العادية بين جزيئاتها. فمعامل ينج (معامل صلابة المادة) الذي يمثل نسبة الإجهاد الميكانيكي إلى الانفعال الميكانيكي لأنبوب النانو الكربوني يصل إلى حوالي ١٠٠٠ جيجا بار (GPa) ، وهذه القيمة أكبر من قيمة معامل ينج للفولاذ (الذي يعدّ من أصلب المعادن المعروفة حتى الآن) بأكثر من خمس مرات. كما يبلغ إجهاد الكسر لأنابيب النانو الكربونية حوالي ٦٣ ميجا بار (MPa) ، وهذا الرقم أكبر من إجهاد الكسر للفولاذ بخمسين مرة(٣٩، ٤٦).

كما أنّ من الخواص الفريدة لأنابيب النانو الكربونية انخفاض كثافتها، حيث تتراوح كثافة هذه الأنابيب ما بين ١,٢٢ إلى ١,٤ جم/ سم٣، في حين تبلغ كثافة الألمونيوم(وهو من أخف المعادن المعروفة حتى اليوم) ٢,٧ جم/ سم٣، وهذا يعني أنه سيكون لهذه الأنابيب تطبيقات كبيرة جدًّا في مجال تقنيات الفضاء والطيران؛ وذلك لكونها ذات كثافة منخفضة جدًّا، أي: أنها خفيفة الوزن، وفي الوقت نفسه ذات قوة وصلابة عاليتين جدًّا تفوق صلابة المعادن.

وتعدّ أنابيب الكربون النانوية من أقوى المواد المعروفة على الإطلاق، حيث تمتلك متانة شدّ (Tensile Strength) عالية جدًّا، وهذا يعني أنّ قوة مقاومتها عالية لأي جهد أو ضغط

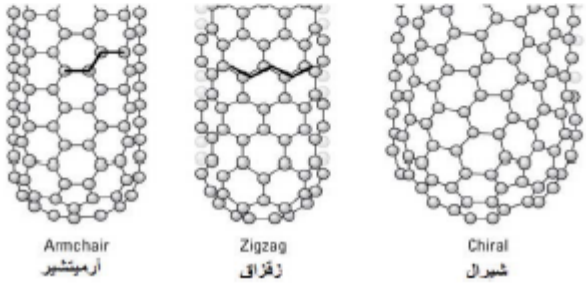
يقع عليها(Resist stress) ، كما أنها قوية جدًا، ومن الصعوبة كسرها. وكذلك لها معامل مرونة(Elastic modulus) عالٍ جدًا، ويعني هذا مقاومتها العالية لأي تغير في طولها، أو مساحة مقطعها عند تحميلها وزناً كبيرًا ، وتنشأ هذه الميزة بسبب وجود الروابط التساهمية القوية (Covalent sp2 bonds) بين ذرات الكربون، وبعضها بعضًا.

وأمّا الأكثر إثارة في هذا السياق، فهو أنّ أنابيب الكربون الدقيقة أقوى خمسين مرة من أسلاك الصلب، في حين تصل إلى ربع كثافة الصلب. والعجيب في الأمر أنها مهما تعرضت للكبس، فإنها تنثني وتلتوي دون أن تكسر، ثمّ تعود إلى شكلها الأصلي فور السماح لها بذلك. فبعد هذه الخواص الفيزيائية المبهرة، أليس من حق المحللين أن يتخيلوا سيارات بلا خدوش، وسترات واقية للحرائق في سمك الحرير؟!

كما أنّ أنابيب الكربون النانوية لها خواص حركية، حيث تمتلك أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدار خاصية تسمى (Telescoping Property) ؛ ممّا يعني سهولة انزلاق الطبقة الداخلية على الطبقة الخارجية تقريبًا بدون احتكاك، سواء أكان ذلك على شكل انزلاق خطي (liner) أم دوراني (rotational) (٣٩).

(٣-٣-٦-٢) الخواص الكهربية (Electrical properties)

ذكرنا من قبل أنّ ترتيب الذرات على قدرة الأنبوبة يؤثر في توصيل الكهرباء، فنجد أنّ أنابيب الكربون النانوية ذات التركيب (Armchair) لها خواص الموصلات الفلزية (Metallic) ، في حين أنّ نوعي zigzag و Chiral يعدّان أشباه موصلات(Semi conductors).



شكل رقم (٣-٣١) مخطط توضيحي لأنبوب كربون نانوي في الحالات الثلاث (٢٩).

وتمتلك أنابيب الكربون النانوية خاصية تسمى النقل الإلكتروني القذفي (Ballistic electron transport) ، وهذا يعني أنها موصلات ممتازة على طول الأنبوب. كما تستطيع أنابيب الكربون الفلزية (Metallic) أن تحمل تيارًا كهربيًا كثافته حوالي 109A/cm2×4 (٤٨)، وهذا أعلى ١٠٠٠ مرة من قدرة موصل جيّد الكهرباء، مثل: النحاس(106A/×3.1 cm2)(٢٤، ٤٩). فالأسلاك التقليدية موصلة الكهرباء تتركب عادة من سلك نحاس يحيط به مطاط يعزل الكهرباء. أمّا بعد اكتشاف أنابيب الكربون النانوية، ومعرفة خواصها الكهربية، فقد فكر العلماء بإمكانية عمل موصل كهرباء كامله من أنابيب الكربون النانوية، حيث تتكوّن من طبقتين: حيث الداخلية موصلة الكهرباء، في حين أنّ الخارجية عازلة الكهرباء. وأنابيب النانو الكربونية لها خصائص إلكترونية غير اعتيادية، فيمكنها أن تكون موصلة، كما يمكنها أن تكون شبة موصلة، وذلك بناء على تركيبها، فبعض هذه الأنابيب تمتلك موصلية كهربائية أعلى من النحاس، حيث إنّ بعض الحسابات تشير إلى استطاعة هذه الأنابيب حمل تيار كهربائي بقوة مليار أمبير لكل سم مربع، مع العلم أنّ النحاس ينصهر تمامًا إذا مرّ فيه تيار بقوة مليون أمبير لكل سم مربع. وبعض هذه الأنابيب لها خصائص السيلكون، أي: أنها تتصرّف تصرّف أشباه الموصلات. والخواص الكهربية لأنابيب الكربون الدقيقة تفيد بإمكانية إنتاجها في المعادن، وأشباه الموصلات، وذلك بالتطابق مع طريقة تشكيل ذرات ألواح الكربون، فإذا لففنا الكربون على الشكل الأسطواني، حيث يتصل طرفا الأنبوب الكربوني، سنحصل على أنبوب نانوي موصل الكهرباء تمامًا، وشأنه في ذلك شأن سلك معدني بالغ الدقة. أمّا إذا التوت الأنبوبة بميل معين فإننا سنحصل على نسخة مصغرة من أشباه الموصلات، والتي يمكن أن تحل محل ترانزستورات السيلكون، وهي قاعدة بناء الرقائق الإلكترونية. والأغرب من ذلك أنّ الأنبوب النانوي موصل الكهرباء أفضل من النحاس؛ ممّا يجعله بديلاً ملائمًا للتوصيلات الكهربية الدقيقة داخل رقائق الحاسوب، بل إنّ الأنبوب ينقل الحرارة أفضل من الماس.

(٣-٣-٦-٣) الخواص الحرارية (Thermal properties)

أنابيب الكربون النانوية موصلات حرارية ممتازة على طول الأنبوبة، وعازلة عموديًا تقريبًا على محور الأنبوبة، وهو ما يسمى التوصيل القذفي(ballistic conduction) ومن المتوقع أن تبلغ قدرة أنابيب الكربون النانوية على توصيل الحرارة حوالي ٦٠٠٠ وات/متر/كلفن في درجة حرارة الغرفة العادية، وهذا مقارنة بالنحاس، وهو موصل جيّد الحرارة، وتبلغ قدرته على التوصيل حوالي ٣٨٥ وات/ متر/كلفن فقط.

ويبلغ الثبات الحراري (Thermal stability)لأنابيب الكربون النانوية حوالي ٢٨٠٠

درجة مئوية في الفراغ، وحوالي ٧٥٠ درجة مئوية في الهواء. وهذا يعني أنها تظل محتفظة بخواصها، وبناء مادتها حتى تصل إلى درجات الحرارة المرتفعة تلك. وأنابيب النانو الكربونية لها أيضًا خواص حرارية غير اعتيادية، فهي تملك موصلية حرارية أعلى مرتين من الماس الذي يعدّ أكثر المواد توصيلاً الحرارة، وكل هذه الخواص وغيرها تعتمد على طبيعة تركيب هذه الأنابيب.

ويظهر الجدول التالي أهم خصائص أنابيب الكربون النانوية على النحو التالي:

جدول رقم (٣-١)

الحجم	نصف قطرها يتراوح ما بين ٠,٦ إلى ١,٨ نانومترات.
الكثافة	تتراوح ما بين ١,٣ إلى ١,٤٠ جم/ سم^3.
قوة الشدّ	45 بليون باسكال.
المرونة	يمكن ثنيها بزاوية كبيرة دون أن تتكسر.
سعة التيار المحمول	يقدر ببليون أمبير /سم^2.
التوصيل الحراري	يتوقع أن يوجد عند ٦٠٠٠ وات/ متر/ كلفن.
درجة حرارة الثبات	تكون مستقرة (ثابتة) حتى ٢٨٠٠ درجة مئوية في الفراغ.

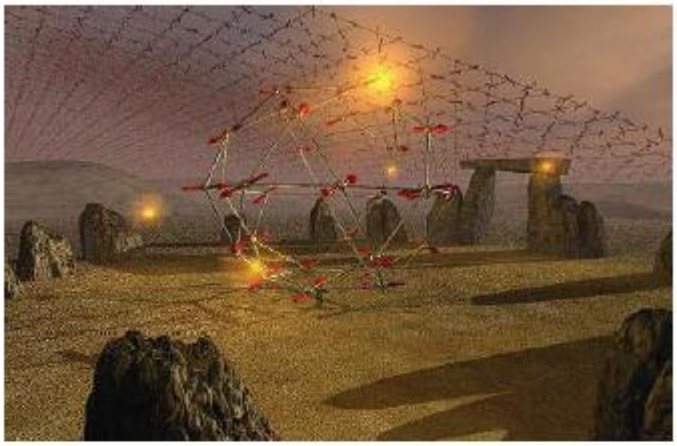
(٣-٣-٧) استخدامات أنابيب الكربون النانوية (Using of carbon nanotubes)

تواجه الاستفادة من خواص أنابيب الكربون النانوية الميكانيكية بعض الصعوبات، فأطول أنبوب كربوني أنتج لم يزد طوله عن ٢٠ سنتيمترًا، كما أنّ وضعها داخل المواد الأخرى، مثل: الخرسانة أدى إلى نتائج عكسية. بالإضافة إلى كون ثورة النانوتيوب في الوقت الحالي في مراحلها الأولى، فالبلاستيك الممزوج بأنبوب النانو متعدد الطبقات منخفض الثمن، وإضافة أنبوب النانو إلى البلاستيك يجعله موصلاً التيار الكهربي أفضل من النحاس. ويقول ديفيد كارول من جامعة كليمسون في جنوب كارولينا: «إنه عند إضافة أنبوب كربوني نانوي إلى بعض أنواع البلاستيك موصل الكهرباء، مثل: بولي أنيلين(Polyaniline) ، يجعله أفضل من الموصلات النحاسية، ويمكن استبدال الموصلات النحاسية السميكة في الطائرات بموصلات بلاستيكية خفيفة الوزن؛ ممّا يؤدي إلى تخفيض استهلاك الوقود»(٥٠).

وأكثر مجالات النانوتيوب إثارة هو تأثيرها في المواد البلاستيكية المنتجة الجهد الكهربي حال تعرضها لمؤثر خارجي: كالضغط، أو الحرارة، والمعروفة علميًا باسم «بيروبلاستيك». واكتشف كارول أيضًا أنّ فلوريد البولي فينيلايدين (Polyvinylidenefluoride) ، والمستخدم على نطاق واسع داخل أجهزة الأشعة الصوتية، قد لوحظ تضاعف حساسيته للضغط ثلاث مرات بعد رش

النانوتيوب على سطحه. والمثير أنّ كمية النانوتيوب المطلوبة قليلة جدًّا، وتكفي قطعة واحدة لكل ٨٠٠٠ قطعة بوليمر. إنّ أحد التفسيرات العلمية للتحسن في خواص «بيزوبلاستيك» الكهربية يظهر أنّ النانوتيوب تثبت جزيئات البلاستيك التي تفقد هيكلها أثناء إنتاجه، وتعرضه للسحب، والضغط، والثني.

كما أضاف كارول وزملاؤه نانوتيوبًا إلى الخلايا الشمسية البلاستيكية، ووجدوا أنّ كفاءتها زادت بمقدار ٥٠ ألف مرة في تحويل الطاقة الشمسية إلى تيار كهربي عن نظيرتها بدون وجود النانوتيوب. ويحرص الباحثون على صناعة الخلايا الشمسية من البلاستيك؛ لأنّ البوليمر منخفض الثمن، ويمكن إنتاجه بكميات كبيرة، حيث إنّ أشعة الشمس عندما تسطع على ألواح البوليمر تحرّر الإلكترونات، والثقوب موجبة الشحنة؛ لتتوجه إلى الأقطاب الكهربية من أجل توليد التيار الكهربي. وإلى الآن لم تستطع الشحنات الكهربية المتكوّنة على سطح البوليمر من أشعة الشمس الحركة عبر مادة البوليمر بسهولة؛ لأنها تتجمّع مرة أخرى، فتولد إضاءة قبل وصولها إلى الأقطاب الكهربية، وبقياس ذلك وجد أنه يولد من كل مليون فوتون واحد فقط تيار كهربي، وليس هذا فحسب، بل عمره قصير أيضًا، فبعد ساعتين من تعرضه لأشعة الشمس، يتسلل الأكسجين إليه، فيبدد شحنته الكهربية. بيد أنّ وضع شبكة من النانوتيوب على سطح البوليمر يفتح للشحنات الكهربية الطريق إلى الأقطاب الكهربية. وقد نجح كارول وزملاؤه في رفع كفاءة الخلايا الشمسية من البوليمر إلى ٥٠ ألفاً في المليون بدلاً من واحد؛ ممّا أطال عمرها، وأعطاها جدوى اقتصادية. ومن المعلوم أنّ الخلايا الشمسية من السيلكون تفوقها بمرات كثيرة، ولكن كارول يتوقع الاهتمام بالخلايا المزودة بالنانوتيوب؛ لأنها تستخدم في عمل مجموعات من الخلايا المولدة التيار الكهربي.



شكل رقم (٣-٣٢) الخلايا الشمسية البلاستيكية المطعمة بأنابيب الكربون النانوية (١٠).

وقد استفاد مصنعو السيارات من كفاءة النانوتيوب في التوصيل الكهربي، وكذلك فعل مصنعو الإلكترونيات، حيث استفادوا من خواص النانوتيوب في جراب حفظ الرقائق، وأقراص التخزين المصنوعة من البلاستيك المطعم بالنانوتيوب؛ ليبدّد أيّ شحنة كهربية قبل وصولها إلى الرقائق.

في حين تسعد شركات الإلكترونيات باستخدام أنابيب الكربون الدقيقة؛ لتغليف منتجاتها، وستسعد أكثر حينما تنجح في استخدامها في صناعة الرقائق الإلكترونية، ففي كل ١٨ شهرًا يضاعف المهندسون عدد المفاتيح الكهربية (switches) للترانزستورات المكوّنة من طبقات تعدّ من أشباه الموصلات والإلكترونات الموصلة داخل رقائق المعالجات، وللاستمرار في هذا الاتجاه، لا بدّ من تكوين ترانزستورات دقيقة من السيلكون، حيث إنه من المؤكد أننا خلال سنوات معدودة سنصل إلى جعل الترانزستورات صغيرة جدًا، وذلك على نحو يمكن الإلكترونات من اختراق طبقاتها العازلة، ومن ثمّ تؤدي إلى تعطيل عمل الرقائق؛ لذلك نحن بحاجة إلى ثورة إلكترونية. وأحد مقترحات هذه الثورة الإلكترونية المطلوبة هي: أخذ ترانزستورات من النانوتيوب، بحيث تكون متصلة بأسلاك من النانوتيوب، وهذا يعتمد على النانوتيوب وحيدة الجدار (single walled)، والتحدي الرئيس يكمن في السعر المعقول لهذه الأنابيب النانوية (٥١).

ومن أهم استخدامات أنابيب الكربون النانوية ما يلي:

<u>الواجب</u>

١- وضح انواع انابيب الكاربون النانوية وكيفية تصنيعها.

٢- اشرح الخواص الميكانيكية لأنابيب الكاربون النانوية.

٣- اشرح استخدامات انابيب الكاربون النانوية في صناعة الخلايا الشمسية.