



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية: العلوم

الانابيب النانوية الكربونية

Carbon Nano Tubes

بحث مقدم من قبل الطلاب

حيدر حسن محي

نرجس ناهي اطيول

كجزء من متطلبات نيل درجة

البكالوريوس في علوم الكيمياء

بإشراف

أ.م. د قحطان عدنان يوسف الخفاجي

2017 م

1438 هـ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

(هو الذي انزل من السماء ماءً لكم منه شراب ومنه شجر فيه
تسيمون) ينبت لكم به الزرع والزيتون والنخيل والاعناب ومن
كل الثمرات ان في ذلك لآية لقوم يتفكرون)

صدق الله العلي العظيم

سورة النحل

الآية (١٠-١١)

الأهداء

الى من غرسا الايمان والحق وحب الخير في اعماق نفسي
يامن تعجز عن وصفهم الكلمات وكل الكلمات
امي وابي حبا وتقديراً والى اخوتي محبة واعتزاز
الى كل من قدم لي النصيح والعون
عرفانا واحتراماً

كلمة شكر

الحمد والشكر لله رب العالمين على النعم الكثيرة التي من بها علي والصلاة والسلام على

سيدنا محمد وعلى اله واصحابه ومن دعا بدعوته الى يوم الدين .

يسرني ان اتقدم بالشكر والتقدير للأستاذ المشرف الدكتور (قحطان عدنان يوسف) لتفضله

بالإشراف على البحث ومتابعته المستمرة التي ساعد بإخراجه بشكله الحالي ولا يفوتني ان

اتقدم بالشكر الى اساتذتي في كلية العلوم لما قدموه من معرفة علمية واخيرا شكري

وتقديري الى جميع من ساعدني في اعداد هذا البحث وفاتني ذكر اسمه

الصفحة	الموضوع	ت
	المحتويات	
	فهرست الاشكال	
	الفصل الاول	
١	المقدمة	١-١
٢	الأنابيب النانوية الكربونية	٢-١
٣	أنواع الأنابيب النانوية الكربونية وهياكلها البنائية	٣-١
٧	أمثلة لأنابيب نانوية كربونية مميزة ومتطرفة	٤-١

٨	كيمياء المواد: بذور النمو الانتقائي لأنابيب النانو	٥-١
١٢	الخصائص	٦-١
١٢	القوة	١-٦-١
١٣	الصلادة	٢-٦-١
١٣	الحركية	٣-٦-١
١٤	الكهربائية	٤-٦-١
١٤	البصرية	٥-٦-١
١٥	الحرارية	٦-٦-١
١٥	العيوب والتشوهات	٧-١
١٦	النقل أحادي البعد	٨-١
١٦	السمية	٩-١
	الفصل الثاني	
١٨	- التركيب أو التصنيع	١-٢
١٨	تفريغ القوس الكهربائي	٢-٢
١٨	تذرية ليزرية	٣-٢
١٩	الترسيب الكيميائي للبخار	٤-٢

٢١	الإنماء الفائق للترسيب الكيميائي للبخار	٥-٢
٢٢	بيئات اللهب الطبيعية، العرضية والمضبوطة	٦-٢
٢٣	عملية الطحن	٧-٢
٢٤	قضايا مرتبطة بالتطبيق	٨-٢
٢٥	تطبيقات متوقعة	٩-٢
٢٦	بنوية	١٠-٢
٢٦	في الدائرات الكهربائية	١١-٢
٢٧	كبطاريات ورقية	١٢-٢
٢٧	الخلايا الشمسية	١٣-٢
٢٨	المكثفات الفائقة	١٤-٢
٢٨	تطبيقات أخرى	١٥-٢
	فهرست الاشكال	
٣	اريكية المنظر (n,n)	١
٣	المتجه الدواني أو الكايرالي يكون مقوساً، في حين متجه الانزلاق يظل مستقيماً	٢
٤	شريط نانوي غرافيني	٣
٥	صورة مجهرية باستخدام مجهر المسح النفقي لأنبوب نانوي كربوني أحادي الجدار	٤

٦	الأنابيب صورة مجهرية باستخدام مجهر المسح النفقي لحزم النانوية الكربونية	٥
٦	الطارة أو الطوق	٦
٧	حلقي بارافينيلين	٧
٩	مجموعة متنوعة من الأنابيب الذراعية	٨
١٨	مسحوق أنابيب نانوية كربونية	٩
١٩	أنابيب نانوية نمت بواسطة الترسيب الكيميائي للبخار المدعم بالبلازما	١٠
٢٤	أنبوب للطرد المركزي به محلول لأنابيب نانوية كربونية، والتي تم تصنيفها	١١
٢٨	الأنابيب النانوية المصطفة معاً هي المفضلة للاستخدام في العديد من التطبيقات	١٢
	التوصيات	
	الاستنتاجات	
	المصادر	

الفصل الاول

1.1 - المقدمة

كتب كلٌ من مارك مونثيوكس وفلاديمير كوزنيتسوف في إحدى المقالات الافتتاحية بجريدة "كربون" عام ٢٠٠٦ عن أصل الأنابيب النانوية الكربونية المثيرة والذي كثيراً ما يساء

تحديده. حيث تعزو العديد من الأدبيات البحثية الشهيرة والأكاديمية اكتشاف الأنابيب المجوفة النانوية والمكونة من الكربون الغرافيتي إلى "سوميو إيجيما" العامل بشركة إن إي سي عام ١٩٩١. [١]

وفي عام ١٩٥٢ نشر كلٌّ من "ل. ف. رودوشكوفيتش" و "ف. م. لوقانوفيتش" صوراً واضحةً لأنابيب نانوية ذات أقطار ٥٠ نانو مصنوعة من الكربون في منشور الكيمياء الفيزيائية السوفيتي. [٢] إلا أن هذا الاكتشاف لم يلق الاهتمام بصورة كبيرة، خاصة أن المقالة كانت قد نُشِرت باللغة الروسية، كما أن وصول العلماء الغربيين إلى الصحافة السوفيتية كان محدوداً خلال فترة الحرب الباردة. لذلك فمن المرجح أنه تم إنتاج الأنابيب النانوية قبيل ذلك التاريخ، إلا أن اختراع المجهر الإلكتروني النافذ سمح برؤية تلك الهياكل النانوية مباشرةً.

وكانت الأنابيب النانوية الكربونية قد تمت ملاحظتها وإنتاجها تحت بعض الظروف المتنوعة قبيل ذلك التاريخ ١٩٩١. حيث أظهرت دراسة أجراها كلٌّ من أوبرلين، إندو وكوياما، والتي نُشِرت عام ١٩٧٦، بوضوح أليافاً نانويةً كربونيةً ذات أقطار نانوية الأبعاد باستخدام أسلوب النمو البخاري. [٣] هذا بالإضافة إلى أن المؤلفين عرضوا صورةً بالمجهر الإلكتروني النافذ لأنبوب نانوي يتكون من حائطٍ واحدٍ من الغرافين. في حين أشار إندو لاحقاً إلى تلك الصورة على أنها لأنبوب نانوي أحادي الجدار (كما هو معروف حالياً). [٤]

في حين قدم جون أبراهامسون في عام ١٩٧٩ دليلاً من الأنابيب النانوية الكربونية في مؤتمر بينيل الرابع عشر للكربون في جامعة ولاية بنسلفانيا (بالإنجليزية: Pennsylvania State University). حيث قدمت ورقة المؤتمر البحثية وصفاً للأنابيب النانوية الكربونية على أنها أليافاً كربونيةً تم إنتاجها على أقطاب الكربون خلال عملية تفريغ شحنة القوس. كما تم تقديم تشخيص لهذه الألياف بالإضافة إلى افتراض نموها في محيط نيتروجين تحت ضغط جوي منخفض. [٥]

وفي عام ١٩٨١، نشرت مجموعة من العلماء السوفييت نتائجاً للتشخيص الكيميائي والبنائي التكويني للأنابيب النانوية الكربونية المنتجة بواسطة عدم التناسب التحفيزي الحراري (بالإنجليزية: thermocatalytical disproportionation) لأحادي أكسيد الكربون. حيث افترض المؤلفين بناءً على الصور المستخدمة من المجهر الإلكتروني النافذ ونماذج حيود الأشعة السينية، أن "بلورات الكربون متعددة الطبقات الأنبوبية" تشكلت من خلال لف وطي طبقات الغرافين إلى اسطوانات. كما توقعوا أنه بواسطة طي طبقات الغرافين إلى اسطوانات، فمن الممكن الحصول على تشكيلاتٍ شبكيةٍ سداسيةٍ متعددة الترتيبات للغرافين. كما اقترحوا كذلك إمكانيتين لتلك الترتيبات وهما: الترتيبات الدائرية (الأنابيب النانوية أريكية الشكل) والحلزونية، وكذلك ترتيباتٍ حلزونيةٍ (ولكنها يدوانيةٍ أو كيرالية). [٦]

أما في عام ١٩٨٧، فقد نشر هوارد تينيت، بشركة "هايبريون للتحفيز" (بالإنجليزية: Hyperion Catalysis)، براءة اختراعٍ أمريكيٍ لإنتاج "الألياف الكربونية اسطوانية الشكل المنفصلة" ذات "قطر ثابتٍ يتراوح بين ٣,٥ و ٧٠ نانومتراً تقريباً، في حين يصل طولها إلى ١,٠٢، ومنطقةً خارجيةً للطبقات المتعددة المستمرة من ذرات الكربون ومحوراً داخلياً مميزاً." [٧]

هذا وساعد اكتشاف "إيجيما" عام ١٩٩١^[٨] للأنايبب النانوية الكربونية متعددة الجدران لأقطاب مادة الجرافيت المحروقة بالقوس الكهربائي والغير القابلة للذوبان، بالإضافة إلى تنبؤ كلٍ من "مينتيمير"، "دوبلان"، و"وايت" المستقل أن الأنايبب النانوية الكربونية أحادية الجدار يمكن تصنيعها، حيث أنها قد تظهر خصائصاً موصلةً مميزةً،^[٩] على خلق الضجة الإعلامية المصاحبة الآن لقضية الأنايبب النانوية الكربونية. كما تسارعت الأبحاث في مجال الأنايبب النانوية إثر تلك الاكتشافات المستقلة^[١٠] لبيثيون في شركة آي بي إم^[١١] وإيجيما بشركة إن إي سي للأنايبب النانوية أحادية الجدار وطرق إنتاجها بصورة خاصة من خلال إضافة حفازات فلزية انتقالية للكربون في تفرغ القوس. وقد كان أسلوب تفرغ القوس معروفاً في إنتاج فوليرين بوكمينستر المشهور وذلك على نطاق واسع نسبياً (كميات كبيرة نسبياً مقارنة مع التحضير المخبري القليل)،^[١٢] كما ظهر أن تلك النتائج أدت إلى توسع مجرى الاكتشافات العَرَضية والتي انتهت بالفوليرين. إلا أنه لم يتم توقع الملاحظة الأصلية للفوليرينات في مطيافية الكتلة،^[١٣] كما أنه تم استخدام أسلوب الإنتاج الشامل الأول بواسطة "كريتشمير" و"هافمان" لسنواتٍ عديدةٍ قبيل إدراك أنه ينتج الفوليرينات.^[١٤]

وما زالت قضية اكتشاف الأنايبب النانوية من القضايا الجدلية القائمة حتى الوقت الحالي. فالعديد يصدقون أن تقرير إيجيما في عام ١٩٩١ له أهميته الخاصة بسبب أنه جلب انتباه المجتمع العلمي ككل إلى الأنايبب النانوية الكربونية.^[١٥]

2.1- الأنايبب النانوية الكربونية Carbon Nano tube

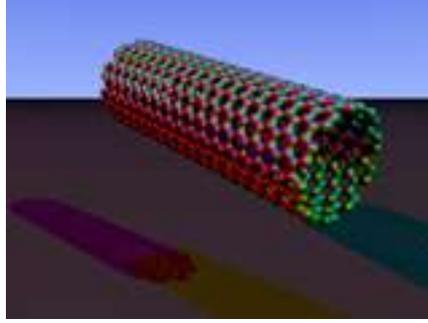
الأنايبب النانوية الكربونية (بالإنجليزية: Carbon Nanotube)؛ والمعروفة أيضاً بمصطلح (Buckytubes)

هي متصلات كربونية ذات تركيبات نانوية أسطوانية الشكل. ويُلاحظ أن نسبة طول الأنايبب النانوية الكربونية إلى قطرها تصل إلى ١٣٢،٠٠٠،٠٠٠ : ١،^[١٦] والتي تبدو أطول بدرجة واضحة من أي مادةٍ أخرى. ولتلك الجزيئات الكربونية سماتٌ جديدةٌ، تجعلها مفيدةً في العديد من التطبيقات في مجال تقانة الصغائر، الإلكترونيات، البصريات، بالإضافة إلى العديد من المجالات الأخرى ذات الصلة بعلم المواد، وكذلك مجموعةٍ أخرى من الاستخدامات المتوقعة في مجالات الهندسة المعمارية. كما أنه قد يكون لها بعض الاستخدامات في بناء الدروع الواقية للبدن. حيث أنها تُظهر قوةً استثنائيةً، وخصائصاً كهربائيةً فريدة، كما أنها تعمل كموصلاتٍ جيدةٍ للحرارة.

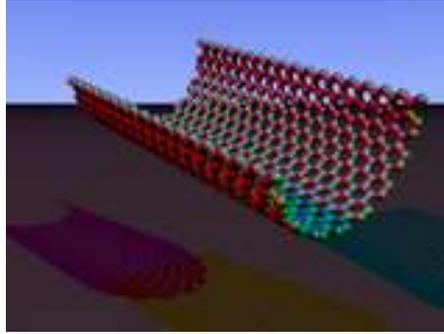
وتمثل الأنايبب النانوية أحد أعضاء أسرة البنى الفوليرينية، والتي تشمل أيضاً كريات باكي. هذا وقد يُعطى الأنبوب النانوي بنصف كرةٍ من التركيبية الفلورية (باكي بول). كما نلاحظ أن اسمها اشتُق من حجمها، حيث أن قطر الأنبوب النانوي يبلغ بضعة نانومتراتٍ فقط (مما يُعادل ٥٠،٠٠٠/١ تقريباً من عرض شعرة بشرية)، في حين أنه من الممكن أن يتزايد طولها إلى ١٨ سنتيمتراً (كما ظهر في سنة ٢٠١٠).^[١٧] ومن ثم تُصنّف الأنايبب النانوية على أنها أنابيب نانوية أحادية الجدار وأنابيب نانوية متعددة الجدران

3.1 - أنواع الأنابيب النانوية الكربونية وهيكلها البنائية

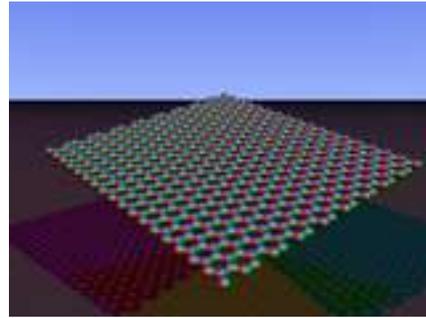
1.3.1 - أحادية الجدار



شكل (١) أريكية المنظر (n,n)



شكل (٢) المتجه الدواني أو الكايرالي يكون مقوساً، في حين متجه الانزلاق يظل مستقيماً



شكل (٣) شريط نانوي غرافيني

يكون لغالبية الأنابيب النانوية أحادية الجدار قطراً يقترب من النانومتر الواحد، مع طول أنبوب قد يصل إلى أطول من ذلك بملايين المرات. كما يمكن تصور بنية الأنبوب النانوي الكربوني أحادي الجدار من خلال لف طبقة رقيقة أحادية الذرة من الغرافيت يُطلق عليها غرافين لنحصل على شكل إسطوانة سلسلة بعد ذلك. ويتم التعبير عن الطريقة التي يتم بها لف الغرافين بزوج من المؤشرات (m,n) واللتين يُطلقُ عليهما المتجه اليدواني، أو الكايرالي،

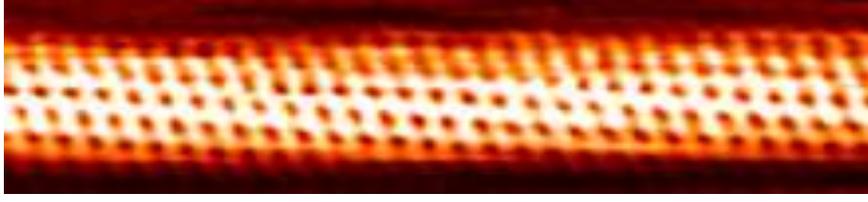
(بالإنجليزية: Chiral vector). حيث يشير الرقم الصحيح n و m إلى عدد متجهات الوحدة على طول اتجاهين في شبكة الغرافين البلورية والتي تكون على شكل قرص عسل النحل، فلو كانت $m = 0$ ، يطلق على الأنبوب النانوي "زبغ زاع" أو "الخط المتعرج". أما لو كانت $n = m$ ، فإن الأنبوب النانوي يطبق عليه حينئذٍ "أريكي". وما دون ذلك، يُطلق على باقي الأنابيب النانوية الكربونية "الدوانية أو الكايرالية". هذا ويمكن حساب قطر الأنبوب النانوي من خلال مؤشر (n,m) كما يلي:

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

حيث أن $a = 0.246 \text{ nm}$

وتمثل الأنابيب النانوية أحادية الجدار تنوعاً هاماً للأنابيب النانوية الكربونية بسبب أنها تعرض الخصائص الكهربائية التي لا تتوافر في تنوعات الأنابيب النانوية متعددة الجدران. وعلى الخصوص، تتراوح فجوة النطاق الخاصة بها من الصفر إلى ما يقارب ٢ إلكترون فولت، كما تظهر قدرتها على التوصيل الكهربائي سماتها المعدنية الفلزية أو شبيهة التوصيل، في حين تكون الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران معادن صفرية الفجوة. مما يجعل الأنابيب النانوية الكربونية أحادية النطاق مرشحاً جيداً لتصغير الإلكترونيات إلى ما وراء المقياس الإلكتروني ميكانيكي الدقيق والمستخدم حالياً في الإلكترونيات. ولعل أكثر حزمة بنائية أساسية لهذه الأنظمة تتمثل في السلك الكهربائي، مما يجعل الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار قد تكون موصلة ممتازة. [١٨][١٩] ولعل أحد التطبيقات المفيدة للأنابيب النانوية أحادية الجدار تتمثل في تطوير أول المقاحل (ترانزستورات) المتأثرة بالحقل بين الجزيئية. كما أن إنتاج أول بوابة منطقية ضمن جزيئية باستخدام (مقاحل الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار المتأثرة بالحقل ضمن جزيئية) قد أصبحت متاحة في الوقت الحاضر. [٢٠] فلكي تتمكن من إنشاء بوابة منطقية، يجب عليك أن يكون عندك كلٌّ من (مقاحل أو ترانزستورات p المتأثرة بالحقل) p -FET و (مقاحل أو ترانزستورات n المتأثرة بالحقل) n -FET. ذلك بسبب أن الأنابيب النانوية أحادية الجدار هي عبارة عن p -FETs عندما تعرضت للأكسجين و n -FETs دون ذلك، ومن ثم فمن الممكن هنا حماية نصف الأنبوب النانوي أحادي الجدار من التعرض للأكسجين. وهذا يسفر عن أن الأنبوب النانوي أحادي الجدار يكون بمثابة عاكس مع كلٍ من نمطي p و n للترانزستورات المتأثرة بالمجال داخل نفس الجزيء.

ويلاحظ الانخفاض الحاد المتزايد في أسعار الأنابيب النانوية أحادية الجدار، من قرابة ١٥٠٠ دولاراً أمريكياً لكل جرام وذلك في عام ٢٠٠٠، إلى أسعار تجزئة قاربت ٥٠ دولاراً أمريكياً لكل من الأنابيب النانوية أحادية الجدار المصنعة بنسبة ٤٠ – ٦٠% مع حلول مارس

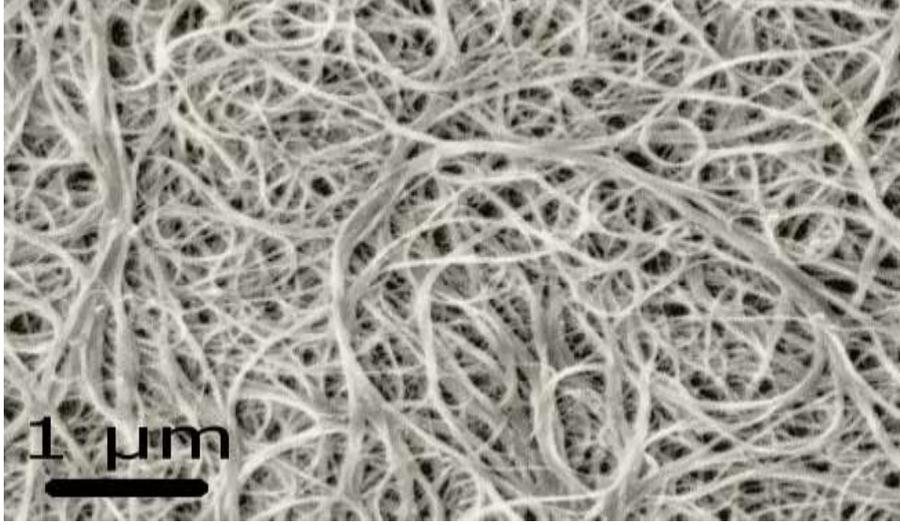


شكل(٤)صورة مجهرية باستخدام مجهر المسح النفقي لأنبوب نانوي كربوني أحادي الجدار

2.3.1- متعددة الجدران

تتكون الأنابيب النانوية متعددة الجدران من طبقاتٍ عديدةٍ مطويةٍ أو ملفوفةٍ (أنابيب متراكزة) من الجرافيت. ويوجد هناك نموذجان يمكن استخدامهما لوصف هيكل وبنى الأنابيب النانوية متعددة الجدران. ففي نموذج الدمية الروسية (ماتريوشكا) ، تم ترتيب صفائح الجرافين على شكل أسطوانات متمركزة. على سبيل المثال أنبوب نانوي أحادي الجدار (٠,٨) داخل أنبوب نانوي أحادي الجدار أكبر حجماً (٠,١٧). أما في نموذج لفيفة الرق، يتم طي صفيحة من الجرافين حول بعضها البعض، ممثلةً شكل لفيفةٍ من الرق أو جريدةٍ ملفوفةٍ. مع ملاحظة أن المسافة تتقارب في ما بين الطبقات الداخلية للأنبوب النانوي متعدد الجدران من تلك المسافة الموجودة بين طبقات الجرافين في الجرافيت، تقريباً ٣,٤ Å.

وهنا يجب التأكيد على مكان أنابيب النانو الكربونية مزدوجة الجدران الخاص بسبب تركيبها وخواصها الشبيهة بالأنابيب النانوية أحادية الجدران، إلا أن مقاومتها للمواد الكيميائية تم تحسينها بصورةٍ كبيرة. ويصبح هذا من الضرورة عندما تكون الوظيفة المطلوبة (وهذا يعني تطعيم وتحنين الوظائف الكيميائية على سطح الأنابيب النانوية) بهدف إضافة خصائص جديدةٍ للأنابيب النانوية الكربونية. وفي حالة الأنابيب النانوية أحادية الجدران، تقوم الوظيفة التساهمية بكسر بعضاً من الروابط التساهمية (المزدوجة) $C=C$ ، مخلقةً ورائها "ثقوباً" في تركيب على سطح الأنبوب النانوي ومن ثم تعديل كلاً من خصائصها الميكانيكية والكهربائية. أما في حالة الأنابيب النانوية مزدوجة الجدران، يتم تعديل الجدار الخارجي فقط. هذا وقد أُقترِح تركيب الأنبوب النانوي مزدوج الجدران على مقياس الغرام لأول مرةٍ في عام ٢٠٠٣ [٢٣] بواسطة تقنية الترسيب الكيميائي للبخار بالاشتعال (بالإنجليزية: Combustion Chemical Vapor Deposition CCVD)، وذلك بالاختزال الانتقائي لمحاليل الأكسيد في كلٍ من الميثان والهيدروجين.



شكل (٥) الأنابيب صورة مجهرية باستخدام مجهر المسح النفقي لحزم النانوية الكربونية.

١- الطارة أو الطوق



شكل (٦)

٢- بنية برعم نانوي كربوني مستقرة.

يوصف البرعم النانوي الكربوني نظرياً على أنه أنبوب نانوي كربوني مطويّ داخل طارةٍ أو طوقٍ (حيث يأخذ شكل الدونات أو الكعكة الكحلة). ومن المتوقع أن يكون للأطواق النانوية العديد من الخصائص الفريدة، ومنها يكون العزم المغناطيسي أكبر ١٠٠٠ مرة عما كان متوقعاً مسبقاً لأنصاف أقطار خاصةٍ معينة [٢٤]. كما تتنوع بعضاً من الخصائص ومنها العزم المغناطيسي، الثباتية الحرارية، إلخ وفقاً لنصف قطر الطوق أو الطارة وطارات الأنابيب جميعها [٢٥][٢٦].

٣ - البرعم النانوي

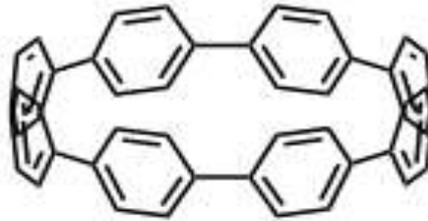
تُعدُّ البراعم النانوية الكربونية موادَّ مُنتَجَةً حديثاً، حيث تجمع متّصلات الكربون المكتشفة مسبقاً: وهي عبارة عن أنابيب النانو الكربونية والفلورينات. يتم ربط "البراعم" الشبيهة

بالفوليرين بصورةٍ تساهميةٍ مع الجدران الجانبية الخارجية للأنبوب النانوي الكربوني الداخلي. وتتسم تلك المادة المهجنة بأنها تجمع خصائصاً مفيدةً لكلٍ من الفوليرينات والأنابيب النانوية الكربونية. وعلى الأخص، وُجِدَ أنها بواعثٌ استثنائيةٌ جيدةٌ للمواد. كما قد تلعب جزيئات الفوليرين، في المواد المركبة، وظيفة المثبتات الجزيئية والتي تمنع وتقي من انزلاق الأنابيب النانوية، ومن ثم تساعد في تحسين الخصائص الميكانيكية للمركب.

٣ - الأنابيب النانوية الكربونية مكدسة الكأس

تختلف الأنابيب النانوية الكربونية مكدسة الكأس (بالإنجليزية: Cup-stacked carbon nanotubes) عن الهياكل الكربونية الأخرى شبيهة أحادية البعد (بالإنجليزية: quasi-1D carbon structure) والتي تلعب دور موصل معدني للإلكترونات. حيث تُظهر الأنابيب النانوية الكربونية مكدسة الكأس سلوكاً شبيه توصيلياً بسبب البنية الدقيقة المكدسة لطبقات الغرافين. [٢٧]

4.1 - أمثلة لأنابيب نانوية كربونية مميزة ومتطرفة



شكل (٧) حلقي بارافينيلين.

أفادت التقارير أن أطول أنابيب نانوية كربونية (بطول وصل إلى ١٨,٥ سنتيمتراً) ظهرت عام ٢٠٠٩. حيث تم تنميتها على ركائز السيليكون (بالإنجليزية: Si substrates) بواسطة استخدام طريقة ترسب كيميائي للبخار بالإضافة إلى تقديم حزم منتظمة متجانسة إلكترونياً من الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار. [١]

في حين كان أقصر أنبوب نانوي كربوني عبارة عن مركب حلقي بارافينيلين العضوي والذي تم تركيبه في أوائل سنة ٢٠٠٩. [٢٢][٢٣][٢٤]

كما أن أرفع أنبوب نانوي كربوني هو على شكل (ذراع الكرسي أو الأريكي الشكل) (٢٨) سنتيمتراً، حيث يصل قطره إلى ٣ Å. وقد نما هذا الأنبوب النانوي الكربوني داخل أنبوب نانوي كربوني متعدد الجدران. وتم تطبيق نموذج الأنبوب النانوي الكربوني من خلال دمج حسابات كلٍ من المجهر الإلكتروني النافذ عالي الدقة (بالإنجليزية: high-resolution transmission electron microscopy)، مطيافية رامان (بالإنجليزية: Raman spectroscopy)، والنظرية الدالية للكثافة (بالإنجليزية: density functional theory). [14]

كما أن أكثر الأنابيب النانوية الكربونية نحافةً وقائمةً بذاتها يقارب قطرها $4,3 \text{ \AA}$. وقد اقترح الباحثون أنه قد يكون أنبوباً نانوباً أحادي الجدار بأقطار (٥,١) أو (٤,٢)، إلا أن النوع المحدد للأنبوب النانوي الكربوني ما زال محط تساؤلٍ واستفهامٍ [١٥] هذا وتم تحديد الأنابيب النانوية الكربونية ذات الأقطار (٣,٣)، (٤,٣)، و(٥,١) (حيث تتراوح جميعها حول طول قطرٍ يصل إلى 4 \AA) بوضوح باستخدام صورةٍ أكثر تصحيحاً للانحراف الناتج عن المجهر الإلكتروني النافذ عالي الدقة. على الرغم من ذلك، فقد وُجِدَت داخل الأنابيب النانوية الكربونية مزدوجة الجدران [٢٩]

5.1- كيمياء المواد: بذور النمو الانتقائي لأنابيب النانو

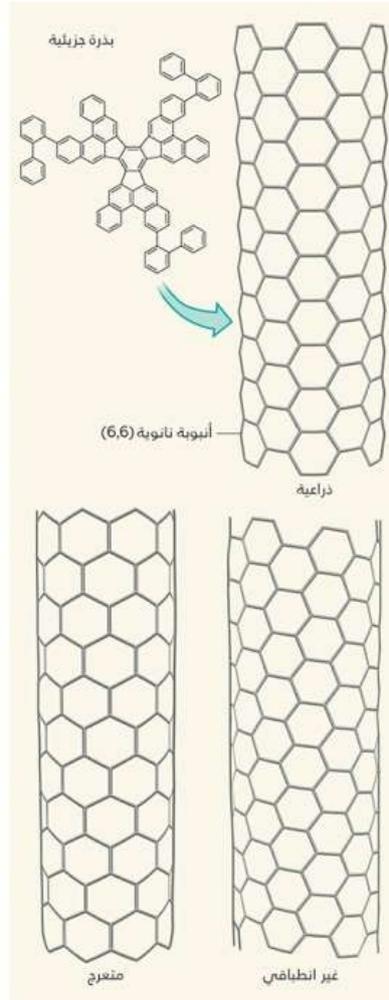
تم إنتاج "بذور" جزيئية تتيح إنماء نوع واحد فقط من أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار، بدلاً من مزيج من أنواع عدة. يمهد هذا الأمر الطريق لإعداد عينات نقية لأي نوع من الأنابيب النانوية

تكمّن روعة أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار (SWCNTs) في إمكانية الحصول على أكثر من مئة نوع منها عبر طرق إنماء مختلفة. غير أن هذا الأمر كثيراً ما يكون أكثر ما يدعو للإحباط أيضاً. من المتوقع أن تكون هناك تطبيقات مختلفة لمختلف أنواع الأنابيب النانوية، إلا أن طرق التحضير التي تتكون بها هذه الأنابيب تفضي إلى مزيج يحتوي على حوالي ٥-٥٠ نوعاً مختلفاً [١، ٢]. ونظراً إلى كثرة الأنواع الممكنة لتشكيلها، يكون من الصعوبة بمكان فصلها عن بعضها. في العدد الصادر في الأسبوع الأول من شهر أغسطس الماضي من دورية Nature الدولية، قُدّم سانشيز فالنسيا وزملاؤه [٣]، بعد عقدين من المحاولات الحثيثة لتصنيع نوع نقي من الأنابيب النانوية الأحادية، طريقاً ناجحاً لذلك.

يمكن تعريف أي أنبوب نانوي أحادي الجدار من خلال زوج من الأعداد الصحيحة (ن، م) تسمّى مؤشرات عدم الانطباق، التي تصف نظرياً كيفية لفّ شريحة جرافين (طبقة منفردة من ذرات الكربون في الجرافيت) لتشكيل أنبوب [٤]. ويمكن استخدام مؤشرات عدم الانطباق لتحديد معلّمين أساسيين لكل تركيب جرافيني ملفوف، وهما قطر الأنبوبة، والزوايا مع المسطح العمودي على طول المحور الذي تلف حوله شريحة الجرافين لتكوّن أنبوبة. يستخدم أحياناً مصطلح "عدم الانطباق" استخداماً خاطئاً، حيث إن عدم الانطباق خاصية مرتبطة بعدم التناظر، لكن بعض الأنابيب النانوية الأحادية لا تحتوي على عدم تناظر.

رغم أن هناك العديد من أنواع الأنابيب النانوية الأحادية (الشكل ٨)، إلا أن هناك نوعين رئيسيين فقط: الأنابيب الفلزية الموصلة للكهرباء بطريقة الذهب أو الألومنيوم نفسها، والأنابيب النانوية شبه الموصلة، التي يمكن التحكم في توصيلها الكهربائي، كما في أشباه الموصلات، كالسيليكون وأرسينيد الجاليوم. يتم تحديد التوصيل الكهربائي بواسطة خاصية تسمى فجوة النطاق، وكلما ضاقت؛ ازداد التوصيل عند درجة حرارة الغرفة. تتميز الأنابيب النانوية الفلزية

بفجوة نطاق تساوي صفر إلكترون فولت (إ.ف.) في حين أن الأنابيب النانوية شبه الموصلة لديها فجوات نطاق تتراوح من ١ م.إ.ف. إلى ١,٥ إ.ف. (٣٠). لكل مجموعة تطبيقات حاجة لفجوة نطاق معينة. على سبيل المثال.. تستخدم فجوات نطاق صفر إ.ف. في تطبيقات الأسلاك الكهربية والكابلات، في حين يفضل استخدام فجوات النطاق الأكبر في الترانزستورات. وتستخدم فجوات نطاق أخرى في التطبيقات الضوئية؛ لتوليد أو كشف الألوان المختلفة^٦.



شكل (٨)

تُشكّل وجهات حلقات الذرات السداسية في الأنابيب النانوية الاحادية الأساس لثلاثة أنواع من أنابيب النانو التي ترد هنا أمثلة منها. وأورد سانشير فالنسيا^٣ وزملاؤه طريقة لتحضير مجموعة متنوعة من الأنابيب الذراعية تسمى (٦,٦)، إذ بدأوا ببذور جزيئية على سطح بلاتيني محفز. تتشكل الأنابيب كنوع واحد، دون اختلاط بأي أنابيب نانوية متعرجة، أو غير انطباقيّة.

قام سانشير فالنسيا وزملاؤه بالتحضير الحصري لأنواع أنابيب (٦,٦)، بدايةً من "بذور" محددة مسبقاً، وهي جزيئات عضوية محضرة بطريقة متعددة الخطوات. تم إنماء هذه الأنابيب النانوية

الأحادية من كل بذرة على سطح بلاتيني عند درجة حرارة ٥٠٠ درجة مئوية باستخدام الإيثانول كمصدر لذرات الكربون. إن فكرة استخدام جزيئات للسيطرة على عدم انطباق أنابيب النانو ليست بالجديدة^٧، لكن الباحثين أخذوا أسلوب تصميم البذور لتصنيع أنابيب نانوية معينة إلى مستوى مُذهّل، إذ يحدد الترتيب الدقيق لذرات البذور نوع الأنبوبة النامية سلفاً. وتباعاً، لنا أن نستنتج من نتائج أبحاثهم أنه بالإمكان تصميم وتصنيع أي نوع مرغوب فيه من الأنابيب النانوية أحادية الجدار.

استخدم الباحثون بشكل مبهر مجهر المسح النفقي لتصوير تموضع البذور على السطح البلاتيني، وأخذ لقطات سريعة أثناء المراحل الأساسية لعملية تشكّل الأنابيب النانوية - فيما يشبه تكوّن غطاء على شكل وعاء من البذور الجزيئية وما يليه من مراحل نمو القاعدة (تظل فيها ذرات البلاتين المحفزة على سطح الركيزة في حين تتحرر قمة الأنبوبة النانوية من التحفيز). كما قام الباحثون بدراسة أنابيبهم النانوية باستخدام مطياف رامان، وبملاحظة قمة واحدة في نطاق طيف رامان؛ لتكشف عن نوع الأنابيب النانوية قيد الفحص. وقدموا ببساطة مذهلة أسلوباً للتأكد من وجود نوع واحد فقط من الأنابيب النانوية نمت من البذور، وبيّن بشكل لا لبس فيه تركيب هذه الأنابيب. وبالإضافة إلى ذلك.. قام الباحثون بعمل نمذجة حاسوبية واسعة لفهم المراحل المختلفة من عملية تشكّل الأنابيب النانوية.

تعتبر طريقة سانشير فالنسيا وزملاؤه الوحيدة حالياً التي تسمح بالتنبؤ والسيطرة على عدم انطباق الأنابيب النانوية الأحادية. تمكّن نهج آخر - ورَدَ هذا العام^٨ - من إنتاج أنابيب نانوية أحادية (١٢،٦) نقية بنسبة ٩٢% باستخدام سبائك صلب محفّزة، ولكن دون تحديد نوع الأنابيب النامية مسبقاً. ربما مكّنت الحرارة المنخفضة نسبياً (٥٠٠ درجة مئوية) التي استخدمها سانشير فالنسيا وزملاؤه من الحفاظ على تعيين نوع الأنبوبة، إذ تؤدي التقلبات الطفيفة في درجة حرارة النمو - عند ارتفاع درجات الحرارة - إلى تغييرات في مؤشرات عدم الانطباق على طول الأنبوبة^٩.

من الممكن أن يرى البعض أن الحاجة إلى عشر خطوات لتركيب البذور عضوياً تعوق هذا النهج الجديد، لكن الأمر ليس كذلك. إذا اعتبرنا أن مولاً واحداً من البذور يحوي 6×10^{23} من الجزيئات - أي ما يعادل ١,٢ كجم من المادة - فهي كمية يمكن لأي شركة كيميائية تصنيعها بسهولة. وإذا كان الأمر كما أظهره سانشير فالنسيا، من أن ٥٠% من البذور تتخذ الأشكال المطلوبة عند النمو على السطح البلاتيني، فمن الممكن الحصول على أكثر من خمسة أطنان من الأنابيب النانوية الأحادية بطول ١٠ ميكرومترات من مول واحد من البذور. ومع ذلك.. تظل هناك تحديات أخرى. تُؤدّ الطريقة الجديدة أنابيب نانوية عمودياً على سطح النمو، كشعيرات نسيج السجادة. يقلل هذا من تشابك الأنابيب النانوية، لكنها تظل قادرة على التحزم عند وصولها إلى أطوال معينة. تتطلب الكثير من التطبيقات فك هذا التحزم لاحقاً باستخدام مذيبات أو

بإحاطتها ببوليمرات. هذا.. والمساحة السطحية التي تغطيها الأنابيب باستخدام طرق النمو التقليدية في حدود ١% (١٠)، وبالتالي فإن حوالي ٣٠ كم^٢ من سطوح البلاطين ستكون مطلوبة لكل كجم من البذور باستخدام طريقة سانشير فالنسيا وزملائه، مع الكثافة السطحية نفسها، وذلك بافتراض أن نصف البذور سينمو. لا يزال رص الأنابيب النانوية في مصفوفات بدقة إحدى العقبات في طريق تطوير الكثير من الأجهزة. ويبقى أخيرًا أن نرى إذا كان بالإمكان عمل بذور جزيئية تتحكم انتقائيًا في عدم انطباق أنابيب نانوية أخرى، أم لا.

لا شك أن أبحاث سانشير فالنسيا وزملائه تمثل إنجازًا عبقريًا في مجال تصنيع SWCNTs، غير أنه مما يدعو للتواضع - بالنسبة إلى هؤلاء الذين عملوا في هذا المجال لعقدين من الزمان - أن يروا أن النمو الانتقائي لتلك التركيبات الضيئلة استغرق كل هذا الوقت، لكن من المريح أن نراه قد تَحَقَّق الآن بشكل مؤكَّد.

1.6.1- القوة

تتسم الأنابيب النانوية الكربونية بأنها الأقوى، الأكثر صلابة، وجمودية بين المواد التي تم اكتشافها من حيث مقاومة الشد ومعامل المرونة على التوالي. وتنتج تلك القوة والصلابة من روابط sp^2 التساهمية والمكونة فيما بين ذرات الكربون الفردية. حيث تم اختبار أنبوب نانوي كربوني متعدد الجدران في عام ٢٠٠٠ بهدف الحصول على درجة مقاومته للشد التي وصلت إلى ٦٣ غيغا باسكال. [٣١] (وهذا، للتوضيح، يعادل القدرة على تحمل ضغطٍ وزنٍ يكافئ إلى ٦٤٢٢ كيلو غراماً على كابل أو سلك بقطاع عرضي يصل إلى ١ ملليمتر مربعاً). وبسبب أن للأنابيب النانوية الكربونية كثافة منخفضة بالنسبة للمواد الصلبة تتراوح من ١,٣ إلى ١,٤ غرام/سم^٣، [٣٢] فإن مقاومتها النوعية والتي تصل إلى ٤٨,٠٠٠ كن•م/كغ-١ هي الأفضل فيما بين المواد المعروفة، مقارنةً بتلك الخاصة بالصلب مرتفع الكربون والتي تصل إلى ١٥٤ كن•م/كغ-١.

وتحت شد الالتواء المفرط، تخضع الأنابيب للتشوه اللدن (بالإنجليزية: plastic deformation)، مما يعني حدوث تشوه دائم. ويبدأ التشوه عند عمليات التواء تصل تقريباً إلى ٥%، ويمكن زيادة الحد الأقصى لالتواء الأنابيب قبل الكسر عن طريق إطلاق طاقة الالتواء.

وهنا نلاحظ أن الأنابيب النانوية الكربونية ليست قوية تقريباً تحت الضغط. وبسبب بنيتهم الجوفاء وارتفاع نسبة العرض إلى الارتفاع، فهي تميل إلى الانبعاج (بالإنجليزية: buckling) عندما تخضع لظروف الضغط، الالتواء أو الانحناء. [٣٣]

مقارنة الخصائص الميكانيكية. [٢٠][٢١][٢٢][٢٣]

المادة	معامل يونج (TPa)	مقاومة الشد (GPa)	الاستطالة عند الكسر (%)
الأنابيب النانوية أحادية الجدار	١~ (from 1 to 5)	13-53 غث	16
الأنابيب النانوية أحادية الجدار أريكية (ذراع الأريكة) الشكل	0.95 ن	126.2 ن	23.1
الدواني أو الكايرالي المعوجة	0.094 ن	94.5 ن	17.5-15.6
الدواني أو الكايرالي الدوانية أو الكايرالية	0.092		
الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران	0.27 ن- [١٧] 0.8 ن- [٢٤] 0.95 ن [١٧]	11 ن- [١٧] 63 ن- [١٧] 150 ن [٢٤]	

50-15	0.38ت[٢٥]-1.55ت[٢٦]	0.186ت[٢٥]- 0.214ت[٢٦]	الصلب أو الفولاذ غير القابل للصدأ
2~	3.6ت[٢٧]-3.8ت[٢٧]	0.06ت[٢٧]-0.18ت[٢٧]	كيفلر-٢٩&١٤٩

حيث: ت تشير إلى الملاحظة التجريبية، بينما ن تشير إلى التنبؤات النظرية

وتشير المناقشة السابقة إلى الخصائص المحورية للأنبوب النانوي، بينما تقترح الاعتبارات الهندسية أن الأنابيب النانوية الكربونية يجب أن تكون أكثر طراوة في الاتجاه الشعاعي عن تلك على طول محور الأنبوب. وتشير الملاحظة والفحص عبر استخدام المجهر الإلكتروني النافذ للمرونة الشعاعية أنه حتى قوى فان دير فالس لها القدرة على تشويه أنبوبين نانويين متجاورين.[٣٤] كما أشارت تجارب التلم النانوي (بالإنجليزية: Nanoindentation) والتي تمت من قبل مجموعات عدة على الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران، [٢٩][٣٠] إلى أن قيمة معامل يونج لها يعادل عدة وحدات غيغا باسكال، مما يؤكد أن الأنابيب النانوية الكربونية هي في الواقع طرية في الاتجاه الشعاعي نصف القطري.

2.6.1 – الصلادة

يُعتبر الألماس أكثر المواد صلادةً. ويتحول الغرافيت تحت ظروف الحرارة العالية والضغط العالي إلى الألماس. نجحت إحدى الدراسات في تركيب أو تصنيع مادة عالية الصلادة من خلال ضغط الأنابيب النانوية أحادية الجدار إلى ما فوق ٢٤ غيغا باسكال في درجة حرارة الغرفة. كما تم قياس صلادة تلك المادة الجديدة بالمثلث النانوي (بالإنجليزية: nanoindenter) لما بين ٦٢- ١٥٢ غيغا باسكال. في حين أن صلادة عينات الألماس ونتريد البورون المرجعية تتراوح بين ١٥٠- ٦٢ باسكال، على التوالي. في حين يفوق معامل المرونة الحجمية للأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار المضغوطة والذي يُقدَّر ب٤٦٢- ٥٤٦ باسكال، معامل الألماس الذي يصل إلى ٤٢٠ باسكال.[٣٥]

3.6.1- الحركية

تتسم الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران بأنها أنابيب نانوية كربونية متعددة ومتمركزة بدقة وبصورة متداخلة مع بعضها البعض. وتظهر هذه الأنابيب خاصية انزلاق الأسطوانات فوق بعضها البعض كما في المقراب (التليسكوب)، والتي بموجبها قد ينزلق محور الأنبوب النانوي الداخلي، غالباً بدون احتكاك، داخل غلاف الأنبوب النانوي الخارجي، مما يخلق أو ينتج محامل ذرية خطية أو دورانية. ومن ثم، فيعدُّ هذا النموذج من الأمثلة الأولى الحقيقية للتقانة النانوية الجزيئية، والمتمثلة في التوضع الدقيق للذرات لإنتاج آلات مفيدة. وقد استُخدمت تلك الخاصية بالفعل لإنتاج أصغر محركٍ دوارٍ في العالم أجمع.[٣٦] كما تم وضع تصوراتٍ للتطبيقات المستقبلية ومنها المذبذبات الميكانيكية الغيغا هرتزية.

4.6.1- الكهربائية

بسبب التناظر والتركيب الإلكتروني الفريد للجرافين، فإن بنية الأنابيب النانوية تؤثر بصورة قوية على خصائصها الكهربائية. فلو كانت قيمة n قيمة $m = n$ في حالة الأنابيب النانوية الذي تم ذكره مسبقاً (n, m) فإن الأنابيب النانوية يكون فلزي (شبيه بناقلية الفلزات)؛ أما لو كانت قيمة $n - m$ هي ثلاثة أضعافاً من 3، فإن الأنابيب النانوية يكون شبه موصلًا ذا فجوة نطاق صغيرة، ودون ذلك يكون الأنابيب النانوية شبه موصلٍ موجبٍ معتدلٍ. ومن ثم، فإن كل الأنابيب النانوية أريكية الشكل $(n = m)$ هي معدنية، في حين تكون الأنابيب النانوية $(6, 4)$ ، $(9, 1)$ ، إلخ أشباه موصلات. [37]

على الرغم من ذلك، فللقاعدة استثناءاتها، بسبب أن تأثيرات الانحناء في الأنابيب النانوية الكربونية صغيرة القطر قد تؤثر بقوة على الخصائص الكهربائية. ومن ثم، فإن الأنابيب النانوية الكربونية أحادي الجدار $(5, 0)$ والذي كان يجب أن يكون شبيه موصلٍ يكون في الواقع فلزي وفقاً للحسابات. وعلى نفس المنوال، وبصورة معكوسة - فإن الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار متعرجة وأريكية الشكل ذات الأقطار الصغيرة والتي يجب أن تكون فلزية، لها فجوة محدودة (تظل الأنابيب النانوية أريكية الشكل معدنية). [38] ووفقاً للنظرية، فإن الأنابيب النانوية المعدنية لها القدرة على حمل ونقل كثافة التيار الكهربائي 4×10^9 A/cm² والتي تزيد عن $1,000$ مرة عن تلك الخاصة بفلزات مثل النحاس. [39]

في حين تُظهر الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران ذات القشور الداخلية المتداخلة معاً موصلية فائقة مع درجة حرارة انتقالية عالية نسبياً $T_c = 12$ درجة حرارة مطلقاً. وعلى النقيض، فإن T_c قيمة أسية أقل بالنسبة للهبال المكونة للأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار أو تلك الخاصة بالأنابيب النانوية متعددة الجدران ذات القشور أو الأغلفة العادية غير المتداخلة مع بعضها البعض. [40]

5.6.1- البصرية

تشير الخصائص البصرية للأنابيب النانوية الكربونية إلى الامتصاص والضيائية الضوئية ومطيافية رامان للأنابيب النانوية الكربونية. تعد الخصائص البصرية ذات أهمية كبيرة، من منطلق صناعي، إذ أنها يمكن أن تساهم في تحديد نوعية الأنابيب النانوية الكربونية المنتجة، وذلك في تحديد المحتوى الكربوني، والبنية (اليدوانية) والكشف عن العيوب البنيوية.

من المتوقع أن تسخر الخصائص البصرية للأنابيب النانوية الكربونية في مجال الصمامات الثنائية الباعثة للضوء [41][42] وفي المكاشيف الضوئية [43] إن الخاصة المميزة لهذه التطبيقات ليست في كفاءتها، إذ لا تزال ضعيفة، إنما في انتقائيتها لطول موجة الإصدار والكشف، وبإمكانية تحسينها عن طريق بنية الأنابيب النانوية.

6.6.1- الحرارية

من المتوقع أن تكون الأنابيب النانوية جميعها موصلات جيدة للحرارة على طول الأنابيب، مما يظهر خاصية معروفة باسم "التوصيل الباليستي" (بالإنجليزية: ballistic conduction)، إلا أنها في الوقت ذاته تلعب دور عوازلٍ جيدةٍ لمحور الأنابيب بصورة أفقية. هذا وقد أظهرت

التجارب أن للأنايبب النانوية الكربونية أحادية الجدار القدرة على توصيل درجة حرارة الغرفة على طول محورها لما يصل إلى $3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ؛ [٤٤] ولنقارن هذا بالنحاس، وهو فلز معروف بأنه موصل جيدة للحرارة، حيث ينقل $385 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. حيث أن للأنايبب النانوية الكربونية أحادية الجدار خاصية نقل أو توصيل درجة حرارة الغرفة عبر محورها لما يقارب $1,02 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ، والذي هو تقريباً موصل حرارياً كالترتية. [٤٥] كما تُقدّر ثباتية درجة الحرارة للأنايبب النانوية الكربونية بما قد يصل إلى 2800°C في الفراغ وإلى ما يصل إلى 750°C في الهواء. [٤٦]

7.1- العيوب والتشوهات

كما هو الحال مع المواد جميعها، فإن وجود أي تشوه بلوري (بالإنجليزية: crystallographic defect) يؤثر على خصائص المادة. حيث قد تقع التشوهات على صورة فجوات ذرية (بالإنجليزية: vacancy defect). كما أن المستويات العليا لمثل تلك التشوهات قد تُقلص من قوة الشد بمقدار يصل إلى ٨٥%. وتمثل تشوهات ستون ويلز (بالإنجليزية: Stone Wales defect) صورةً أخرى للتشوهات المتواجدة بالأنايبب النانوية الكربونية، والتي تخلق زوج خماسي وسباعي من خلال إعادة ترتيب الروابط. وبسبب البنية متناهية الصغر للأنايبب النانوية الكربونية، فإن قوة الشد للأنبوب تعتمد على القطاع الأضعف في سمةٍ مماثلةٍ للسلسلة، حيث تصبح قوة أضعف وصلة هي القوة القصوى للسلسلة.

كما تؤثر العيوب البلورية كذلك على الخصائص الكهربائية للأنبوب. ومن ضمن النتائج الشائعة، قدرة منخفضة على التوصيل عبر المنطقة المعيبة للأنبوب. كما أن وجود تشوه في الأنبوب النانوي أريكي الشكل (والذي له القدرة على توصيل الكهرباء) قد يتسبب في أن تصبح المنطقة المحيطة شبه موصلة بدلاً من كونها موصلةً للكهرباء، كما أن للفجوات أحادية الذرة خصائصاً مغناطيسية. [٤٧] هذا وتؤثر التشوهات البلورية بصورة واضحة قوية على الخصائص الحرارية للأنبوب. فقد تؤدي مثل تلك التشوهات إلى تشتت الفونون، والذي بدوره يزيد من معدل استرخاء هذه الفونونات، مما يؤدي إلى تقليل متوسط المسار الحر ويُقلص كذلك من القدرة على التوصيل الحراري لبنى الأنايبب النانوية الكربونية. وتشير محاكاة أو تمثيلات انتقال الفونون إلى أن العيوب البديلة كالنيتروجين أو البورون تؤدي بصورة أساسية إلى تشتيت الفونونات البصرية عالية التردد. على الرغم من ذلك، فإن التشوهات الكبيرة مثل تشوهات ستون ويلز تُسبب تشتت الفونون على نطاق واسع من الترددات، مما يؤدي إلى تقلص أكبر للقدرة على التوصيل الحراري. [٤٨]

8.1- النقل أحادي البعد

بسبب الأبعاد النانوية، لا تنتشر الإلكترونات إلا على طول محور الأنبوب ويتضمن نقل الإلكترون العديد من التأثيرات الكمومية. ونتيجةً لهذا، فإنه كثيراً ما يُشار إلى الأنايبب النانوية الكربونية بصورة متكررة "بأحادية البعد".

9.1- السمية

شغلت قضية تحديد سُمية الأنابيب النانوية الكربونية واحدة من التساؤلات الملحة في مجال التقانة النانوية. ولسوء الحظ، فإن الأبحاث المُقررة لتلك المسألة قد بدأت لتوها. ومن ثم، فما زالت البيانات التي يتم تجميعها متفرقة ومشتتة بالإضافة إلى أنها تخضع للكثير من الانتقادات. إلا أن النتائج الأولية أبرزت صعوبات تقويم سُمية هذه المادة المتغيرة غير المتجانسة. وهنا يُلاحظ أن لبعض المعايير أو العوامل كالبنية وتوزيع الحجم ومساحة السطح وكيمياء السطح وشحنة السطح، وكذلك حالة التكتل بالإضافة إلى نقاء العينات، تأثيرات واضحة ملموسة على تفاعلية الأنابيب النانوية الكربونية. على الرغم من ذلك، أظهرت البيانات المتاحة بوضوح أنه، تحت ظروف معينة، تعبر الأنابيب النانوية الحواجز الغشائية، والتي تفترض أنه في حال وصول المواد الخام إلى الأعضاء فمن الممكن أن يكون لها تأثيرات ضارة كالتفاعلات الالتهابية والتلفية [٤٩].

كما أظهرت دراسة أجرتها أليكسندرا بورتر من جامعة كامبريدج أن الأنابيب النانوية الكربونية لها القدرة على دخول الخلايا البشرية وتتجمع في الهَيُولَى أو هَيُولَى الخَلِيَّة، مما يسفر عن موت الخلية [٥٠].

كما أوضحت الدراسات التي أجريت على القوارض بصورة جماعية أنه بغض النظر عن العملية التي من خلالها يتم تركيب وتصنيع الأنابيب النانوية الكربونية وأنواع وكميات المعادن التي تحتوي عليها، فإن للأنابيب النانوية الكربونية القدرة على التسبب في الالتهابات، الأورام الحبيبية شبه الظهارية أو العقيدات المجرية (بالإنجليزية: Epithelioid granulomas)، التليف، والتغيرات الكيميائية الحيوية-السُّمية في الرئتين [٥١]. هذا وقد أظهرت الدراسات التي أُجريت على السمية المقارنة والتي أُعطيَت فيها الفئران أوزانٍ متساويةٍ من موادٍ اختباريةٍ، أن الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار كانت أكثر سمية من معدن المرو، والذي يُمَثَلُ تهديداً صحياً مهنياً خطيراً عندما يتم استنشاقه بصورة مزمنة (لفترة زمنية طويلة). وكمجموعة ضابطة، أظهر استخدام أسود الكربون متناهي الصغر تسببها في وقوع تأثيراتٍ ضئيلةٍ بالرئة [٥٢].

مع ملاحظة أن الأنابيب النانوية الكربونية إبرية الشكل، والشبيهة بألياف الأسبستوس النسيجية، تثير المخاوف من أن الانتشار العريض لاستخدام الأنابيب النانوية الكربونية قد يؤدي إلى الإصابة أورام المتوسطة، وهي عبارة عن سرطان يصيب بطانة الرئتين وغالباً ما يكون السبب ورائه التعرض لألياف الأسبستوس. هذا وقد أيدت دراسةً استطلاعيةً حديثةً هذا التنبؤ [٥٣]. كما عرض العلماء البطانة الظهارية لتجويف جسم الفأر، كبديلٍ للبطانة الظهارية لتجويف صدر الفأر، إلى أنابيب نانوية كربونية متعددة الجدران طويلة ولاحظوا وجود رد فعل شبيه بالأسبستوس معتمداً على الطول وممرضاً، والذي تضمن التهابات وتكون جروحٍ أو أضرارٍ معروفةٍ باسم الأورام الحبيبية. واختتم مؤلفوا تلك الدراسة أن:

"تمثل تلك النتائج أهمية كبيرة لا يمكن إغفالها، بسبب أن المجتمعات البحثية وقطاعات الأعمال تستمر في عمليات الاستثمار بصورة ضخمة في مجال تصنيع الأنابيب النانوية الكربونية

وتطبيقها على نطاقٍ واسعٍ من المنتجات تحت شعار أنها لا تتسبب في أية مخاطرٍ تفوق مخاطر الغرافيت. كما أظهرت نتائجنا ضرورة الحاجة إلى إجراء المزيد من الأبحاث والحذر التام قبيل توفير مثل تلك المنتجات في السوق إن أمكن تجنب الأذى طويل المدى." [٥٤]

في حين علق المؤلف المساعد لتلك التجربة د. أندرو مينارد أن:

"تعدُّ تلك الدراسة من نوعية الأبحاث الاستراتيجية عالية التركيز والمطلوبة لضمان سلامة ومسؤولية تطوير وتنمية تقانة النانو. فهي تُشرفُ وتختص بدراسة موادٍ نانويةٍ خاصة، من المتوقع لها أن يكون لها تطبيقاتٍ تجاريةٍ عريضة النطاق وتطرح بعض التساؤلاتٍ حول المخاطر الصحية الخاصة الناجمة عن عمليات الإنتاج تلك. على الرغم من أن العلماء أثاروا مخاوفهم وقلقهم حول سلامة تصنيع واستخدام الأنابيب النانوية الكربونية الطويلة والرفيعة لما يقارب العقد من الزمن، فإنه مع عدم وجود أي من المتطلبات البحثية ضمن بيئة تقانة النانو الأمريكية الفيدرالية (الإتحادية) الحالية، فإن استراتيجيات أبحاث المخاطر الصحية والسلامة تخاطب هذا التساؤل." [٥٦]

وعلى الرغم من ضرورة الحاجة إلى المزيد من الأبحاث الإضافية في المجال، إلا أن النتائج التي تم تقديمها اليوم تظهر بوضوح أنه، تحت ظروفٍ محددة، وخاصةً تلك المرتبطة بالتعرض المزمن، فإن الأنابيب النانوية الكربونية قد تسفر عن وقوع أضرارٍ خطيرةٍ للصحة البشرية." [٥٧][٥٨][٥٩][٦٠]

الفصل الثاني

1.2- التركيب أو التصنيع



شكل(٩) مسحوق أنابيب نانوية كربونية

تطورت الأساليب المستخدمة لإنتاج الأنابيب النانوية ذات الأحجام المتناسبة والمعقولة، وكان من بينها؛ تفريغ القوس الكهربائي والتذرية الليزرية، أول أكسيد الكربون عالي الضغط، والترسيب الكيميائي للبخار. مع ملاحظة أن معظم تلك العمليات تقع تحت الفراغ أو مصاحبةً مع غازات نبيلة. حيث يمكن إنتاج الأنابيب النانوية الكربونية من تنامي الترسيب الكيميائي للبخار في الفراغ أو تحت الضغط الجوي.

2.2- تفريغ القوس الكهربائي

لوحظ تواجد الأنابيب النانوية الكربونية عام ١٩٩١ في سخام الكربون أقطاب الغرافيت أثناء عملية تفريغ القوس، من خلال استخدام تيار شدته ١٠٠ أمبير، والتي قُصِدَ منها إنتاج الفلورين.[٦١] على الرغم من ذلك، قام باحثان بأول عملية إنتاج للأنابيب النانوية الكربونية المجهرية تمت خلال عام ١٩٩٢ في معمل الأبحاث الرئيسي التابع لشركة إن إي سي.[٦٢] وكانت الطريقة المستخدمة مثلها مثل الطريقة التي استخدمت قبل ذلك في عام ١٩٩١. حيث تسامى الكربون الداخل في تركيب أقطاب الغرافيت السالبة بسبب درجة حرارة التفريغ العالية. وبسبب أن ذلك الأسلوب يمثل الطريقة المستخدمة في اكتشاف تواجد الأنابيب النانوية الكربونية، فقد أصبح أكثر طريقةً واسعة الانتشار في تركيب وتصنيع الأنابيب النانوية.

ويمثل عائد تلك الطريقة ما يُقدَّر بحوالي ٣٠% من حيث الوزن وتقوم بإنتاج الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار ومتعددة الجدران كليهما بأطوال تصل إلى ٥٠ ميكرومترًا بأقل عيوبٍ بنائيةٍ.[٦٣]

3.2- تذرية ليزرية

يُخزَّرُ الليزر النابض في أثناء عملية التذرية الليزرية الغرافيت الهدف في مفاعل ذو درجة حرارة مرتفعة، في حين يضخ الغاز الخامل عبر أرجاء حجرة المفاعل. وهنا نلاحظ أن الأنابيب النانوية الكربونية تنمو وتتطور على الأسطح الأبرد للمفاعل حيث يتكثف الكربون المتبخر. ومن ثم، يمكن دمج سطح مُبرَّدٍ بالماء ضمن النظام بهدف تجميع الأنابيب النانوية.

طور د. ريتشارد سمولي تلك العملية بمعاونة مساعديه في جامعة رايس، والذين في أثناء وقت اكتشاف الأنابيب النانوية الكربونية، كانوا يقومون بتسليط الليزر على المعادن لإنتاج جزيئاتٍ

معدنية متنوعة. وعندما سمعوا بوجود ما يسمى الأنابيب النانوية، قاموا باستخدام الغرافيت بدلا من المعادن لإنتاج أنابيب نانوية كربونية متعددة الجدران.[٦٤] وفي وقتٍ لاحقٍ من هذا العام، استخدم الفريق مركباً من الغرافيت وجسيمات حفاز معدنية (وكان أفضل منتج يتم الحصول عليه من خليط الكوبلت والنيكل) بهدف تركيب الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار.[٦٥]

وصل مردود طريقة التذرية الليزرية إلى ما يُقارب ٧٠% بالإضافة إلى أنها أنتجت الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار ذات الأقطار المُتَحَكَّمُ بها والتي جرى التحكم بها بواسطة درجة حرارة التفاعل. إلا أنها على الرغم من ذلك، تُعَدُّ باهظة التكاليف عن عمليتي تفرغ القوس الكهربائي أو التوضع (الترسب) الكيميائي للبخار ككليهما.[٦٨]

4.2- الترسيب الكيميائي للبخار



شكل (١٠) أنابيب نانوية نمت بواسطة الترسيب الكيميائي للبخار المدعم بالبلازما

أفادت التقارير حدوث أول عمليةٍ لمرحلة الترسيب الكيميائي للبخار في عام ١٩٥٩، [٦٧] إلا أنه لم تتكون الأنابيب النانوية الكربونية بواسطة تلك العملية إلا في عام ١٩٩٣.[٦٨] في حين طور الباحثون في جامعة سينسيناتي في عام ٢٠٠٧ عمليةً لتنمية صفائف الأنابيب النانوية الكربونية المصطفة مع بعضها البعض بطول ١٨ ملليمترًا على أول نظام نمو لأنبوب نانوي كربوني ET3000 بحسب ما أُطلق عليه.[٦٦]

وفي أثناء عملية التوضع الكيميائي للبخار، يتم تجهيز ركيزة مع طبقةٍ من جسيمات حفاز معدنية، والتي غالباً ما تكون النيكل، الكوبلت، [٦٩] الحديد أو مزيجاً منها.[٧٠] هذا ومن الممكن إنتاج الجسيمات النانوية المعدنية بطرقٍ أخرى، منها اختزال الأكاسيد أو محاليل الأكاسيد

الصلابة. وترتبط أقطار الأنابيب النانوية التي تنمو بحجم الجسيمات المعدنية. ويمكن ضبط هذا من خلال ترسيب المعدن المنقوش أو (المغطى)، تخمير المعادن حرارياً، أو من خلال خرط البلازما لطبقة المعدن. ويتم تسخين الركيزة إلى نحو ٧٠٠ درجة مئوية تقريباً. ولبدء عملية نمو الأنابيب النانوية، يتم ضخ غازين إلى داخل المفاعل: وهما غاز معالج (على سبيل المثال؛ غاز الأمونيا، النيتروجين أو الهيدروجين) مع غاز حاوي على الكربون (ومنه على سبيل المثال؛ غاز الأستيلين، الإيثيلين، الإيثان أو الميثان). ثم تنمو الأنابيب النانوية الكربونية في مواقع البلورة المعدنية؛ حيث يُكسَّرُ الغاز المحتوي على الكربون على سطح الجسم المُحفَّز، ثم ينتقل الكربون إلى حواف الجسم، حيث يُشكَّلُ الأنابيب النانوية. وما زالت هذه الآلية في طور الدراسة. ونلاحظ أن الجسيمات المحفزة قد تظل باقيةً على أطراف الأنبوب النانوي النامي خلال عملية النمو أو الإنتاج، أو تَظَلُّ عند قاعدة الأنبوب النانوي، وذلك وفقاً للالتصاق أو الالتحام فيما بين الجسم المُحفَّز والركيزة. كما أن عملية التحلل التحفيزي الحراري للهيدروكربون أصبحت مساحةً نشطةً للبحث والتجريب، بالإضافة إلى أنها تُعدُّ مجالاً واعداً لإنتاج النصب الأكبر من الأنابيب النانوية الكربونية. هذا ويلعب مفاعل المهد المسيل (بالإنجليزية: Fluidised bed reactor) المفاعل الأوسع استخداماً لتجهيز الأنابيب النانوية الكربونية. إن تحويل المفاعل على النطاق الصناعي يمثل تحدياً رئيسياً في هذا المجال. [٣٧] [٣٨]

ومن ثم تُعدُّ عملية الترسيب الكيميائي للبخر طريقةً شائعةً للإنتاج التجاري للأنابيب النانوية الكربونية. ومن أجل ذلك الغرض، يتم خلط الجسيمات المعدنية النانوية مع المدعم المحفَّز مثل MgO أو Al₂O₃ لزيادة مساحة السطح لتحقيق عائد (مردود) أعلى من التفاعل التحفيزي لمواد التلقيح الكربونية مع الجسيمات المعدنية. ومن إحدى القضايا المتجسدة في مسار التركيب هذا تتمثل في إزالة التدعيم المحفَّز من خلال المعالجة الحمضية، والتي قد تُدمر في بعض الأحيان البنية الأصلية للأنابيب النانوية الكربونية. على الرغم من ذلك، فقد أثبتت المدعمات التحفيزية البديلة، والقابلة للذوبان في الماء، أنها فعالة في عملية نمو الأنابيب النانوية. [٣٩]

في حال تم إنتاج البلازما من خلال تطبيق مجال كهربائي قوي خلال عملية النمو (ترسب كيميائي مدعم بالبلازما للبخر*)، فإن نمو الأنبوب النانوي سيتبع اتجاه المجال الكهربائي. [٤٠] ويتعدى بناء المفاعل، يصبح من الممكن تركيب الأنابيب النانوية الكربونية المصطفة عمودياً [٤١] (بمعنى أن تكون الأنابيب متعامدةً على الركيزة)، وهو ذلك التكوين الذي يمثل مصدر شغفٍ واهتمامٍ للباحثين المهتمين في انبعاث الإلكترون من الأنبوب النانوي. فبدون البلازما، غالباً ما تكون الأنابيب النانوية الناتجة عن عملية النمو عشوائية التوجه. كما أنه تحت بعض ظروف وشروط التفاعل، حتى مع غياب البلازما، فإن الأنابيب النانوية المتقاربة في المسافة ستظل محافظةً على اتجاه نموها العمودي الناجم عن الحزمة الكثيفة من الأنابيب المشابهة لسجادةٍ أو غابةٍ.

مما يجعلنا نقر أنه من بين كل الطرق المستخدمة لإنتاج الأنابيب النانوية الكربونية، فإن عملية الترسب الكيميائي للبخر أثبتت أنها الأكثر وعيداً من أجل الترسب على الصعيد الصناعي، بسبب نسبة السعر/ الوحدة، وكذلك بسبب أن الترسب الكيميائي للبخر قادراً على إنماء الأنابيب النانوية الكربونية مباشرةً على الركيزة المرغوبة، في حين يجب أن يتم تجميع الأنابيب النانوية في طرق الإنماء الأخرى. حيث أن مواقع النمو يتم التحكم بها من خلال عملية الترسب الحذر

للعامل المحفز. وفي عام ٢٠٠٧، قام فريقٌ من جامعة ميجو بإجراء عملية ترسيب كيميائية للبخار عالية الكفاءة من أجل إنماء الأنابيب النانوية الكربونية من الكافور. [٧٥] هذا وقد ركز الباحثون في جامعة رايس، تحت قيادة ريتشارد سمولي حتى وقتٍ قريبٍ، على إيجاد طرقٍ لإنتاج كمياتٍ ضخمةٍ ونقيةٍ من أنواعٍ معينةٍ من الأنابيب النانوية. حيث ساعدت منهجيتهم على إنماء أليافٍ من العديد من البذور الصغيرة والمقطوعة من أنبوب نانوي فردي؛ وكانت كل الألياف الناتجة عن تلك العملية لها نفس القطر كالأنبوب النانوي الأصلي الذي تم أخذ العينات منه ومن المتوقع لها أن تكون من نفس النوع الذي ينتمي إليه هذا الأنبوب النانوي الأصلي. [٧٦]

5.2- الإنماء الفائق للترسيب الكيميائي للبخار

طور كلٌ من كينجي هاتا، سوميو إيجيما والمعاونين لهما في المعهد الوطني لعلوم الصناعة والتقنية المتقدمة، باليابان، عملية الإنماء المفرط للترسيب الكيميائي للبخار (الترسيب الكيميائي للبخار بمساعدة الماء). [٧٧] حيث تحسن نشاط وعمر العامل المُحفِّز بواسطة إضافة الماء إلى مفاعل الترسيب الكيميائي للبخار. ونتج عن تلك العملية إنتاج "غابات" أنابيب نانوية كربونية كثيفة بطول يصل إلى ميليمتر، وهي مصطفة بشكل عمودي على الركيزة. وهنا يمكن التعبير عن معدل نمو الغابات من خلال الصيغة التالية:

$$H(t) = \beta\tau_0(1 - e^{-t/\tau_0}).$$

حيث: β تشير في هذه المعادلة إلى معدل النمو المبدئي و تشير إلى عمر العامل المحفز. [٧٨]

ويزيد سطحها النوعي عن ١٠,٠٠٠ م^٢/غرام (مغطاه) أو ٢,٢٠٠ م^٢/غرام (غير مغطاه)، [٧٩] مما يفوق قيمة ٤٠٠-١٠,٠٠٠ م^٢/غرام في عينات HiPco (تحويل CO تحت ضغط مرتفع). وهنا يُلاحظ أن كفاءة التحضير تزيد بنسبة ١٠٠ مرةٍ عن طريقة التذرية الليزرية. هذا وقد وصل الوقت المستغرق لإنتاج غابة أنابيب نانوية أحادية الجدار بارتفاع ٢,٥ ملليمترًا باستخدام تلك الطريقة إلى ١٠ دقائق في عام ٢٠٠٤. مع ملاحظة أن غابات الأنابيب النانوية أحادية الجدار تلك يمكن فصلها بسهولةٍ عن العامل المُحفِّز، مما يجعل الناتج الذي نحصل عليه مواد أنابيب نانوية أحادية الجدار (بنسبة نقاء < ٩٩,٩٨%) بدون إجراء المزيد من عمليات التنقية. ولأجل المقارنة، فإن الأنابيب النانوية الكربونية التي تم إنمائها بطريقة HiPco تحتوى على نسبة شوائب معدنية تتراوح من ٥-٣٥%؛ [٨٠] ومن ثم يتم تنقيتها بواسطة عمليتي التشتت والطرْد المركزي واللتان تتسببان في تدمير الأنابيب النانوية وإفسادها. وتتجنب عملية الإنماء الفائق مثل تلك المشكلة. ومن ثم فقد تم تصنيع هياكل الأنابيب النانوية أحادية الجدار المزخرفة والمنظمة بدرجةٍ عاليةٍ بنجاح بواسطة أساليب الإنماء الفائق.

وتصل كثافة كتلة (بالإنجليزية: Mass density) الأنابيب النانوية فائقة النمو إلى ما يعادل ٠,٠٣٧ غ/سم^٣. [٨١][٨٢] وهي أقل بكثير من كثافة الكتلة لمساحيق الأنابيب النانوية الكربونية التقليدية والتي تُقدَّر بحوالي ١,٣٤ غ/سم^٣، ومن المحتمل أن هذا يرجع إلى أن الأخير يحتوي على معادن والكربون غير المتبلور (بالإنجليزية: Amorphous carbon)

وهنا تمثل طريقة الإنماء الفائق تنوعاً أساسياً لطريقة الترسيب الكيميائي للبخار. ومن ثم، فمن الإمكان إنماء المعادن المحتوية على الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار والأنابيب النانوية الكربونية مزدوجة الجدران والأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران، بالإضافة إلى إمكانية تغيير النسب من خلال ضبط شروط النمو. [٨٣] حيث تتغير نسبهم من خلال التحكم بدرجة رقة العامل المحفز. ونلاحظ أنه يتم ضم العديد من الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الأوجه ومن ثم يكون قطر الأنبوب عريضاً. [٨٤]

وتنشأ غابات الأنابيب النانوية الكربونية المصطفة عمودياً من "تأثير الاندفاع والانطلاق" (بالإنجليزية: Zipping effect) عندما تنغمس في مذيبي ثم يتم تجفيفها بعد ذلك. وينجم تأثير الانطلاق من التوتر السطحي للمذيب وقوى فان دير فالس بين الأنابيب النانوية الكربونية. حيث أنه (تأثير الانطلاق) يسبب اصطاف الأنابيب النانوية داخل المادة الكثيفة، والتي قد تتشكل في بضعة أشكالٍ مختلفةٍ، ومنها الصفائح، والقضبان، ويتم ذلك بواسطة تطبيق الضغط الضعيف خلال العملية. ويزيد التكثيف من صلابة فيكرز (بالإنجليزية: Vickers hardness) بما يقارب ٧٠ مرة، والكثافة تصل إلى ٠,٥٥ غ/سم^٣. ويزيد طول الأنابيب النانوية الكربونية المحزومة معاً عن ١ مليمتراً، كما أن لها نقاءً كربونياً يصل إلى ٩٩,٩% أو أعلى؛ كما أنها تكتسب خصائص الاصطاف المرغوبة لغابة الأنابيب النانوية. [٨٥]

6.2- بيانات اللهب الطبيعية، العرضية والمضبوطة

ليس بالضرورة أن يتم تصنيع أو إنتاج الفوليرينات والأنابيب النانوية الكربونية في المعامل عالية التقنية؛ حيث أنها غالباً ما تتشكل في مثل تلك الأماكن الدنيوية كأفحة لهبٍ عادية، [٨٦] تُنتج من خلال حرق الميثان، [٨٦] الإيثيلين، [٨٧] والبنزين، [٨٨] كما أنها وُجِدَت كذلك في السناج من الهواء الموجود داخل وخارج المنزل. [٨٩] على الرغم من ذلك، فإن تلك التنوعات التي تحدث طبيعياً قد تكون غير منتظمةٍ بدرجةٍ عاليةٍ في الحجم والجودة بسبب أن البيئة التي يتم إنتاجها فيها غالباً ما لا يمكن التحكم فيها وضبطها. ومن ثم، فعلى الرغم من أنه يمكن استخدامها في بعض التطبيقات، إلا أنها تقتصر إلى درجةٍ عاليةٍ من الاتساق اللازم لإرضاء جميع المتطلبات في مجالي الأبحاث والصناعة. مع ملاحظة أن الجهود الحالية تركزت حول إنتاج أنابيب نانوية كربونية أكثر إتساقاً في بيانات اللهب المضبوطة. [٩٠][٩١][٩٢][٩٣] وتتسم تلك الطرق بأنها واعدةٌ على قطاعٍ عريضٍ، كما أنها رخيصة التكلفة وينتج عنها أنابيب نانوية كربونية رخيصة الإنتاج، وذلك على الرغم من أنه يجب أن تتنافس مع الأنابيب النانوية الكربونية المنتجة بواسطة طريقة الترسيب الكيميائي للبخار واسعة الانتشار والامتامية بسرعة.

7-2 عملية الطحن

إن عملية الطحن للكرة والتصلب ماهي إلا عملية بسيطة لتكوين أنابيب الكربون النانوية. على الرغم من أنه من المؤكد أن عملية الاحتكاك الميكانيكي يؤدي إلى تكوين مسامات نانوية مجهرية، فإنه حتى سنوات قليلة مضت كانت تنتج أنابيب الكربون النانوية من الكربون ونيتريد البورون باستخدام التصلب الحراري. الطريقة أساساً تتألف من سحق الغرافيت في داخل وعاء الفولاذ المقاوم للصدأ وعلى طول أربعة من أسطوانات الفولاذ الصلب. ينفذ الطحن في درجة

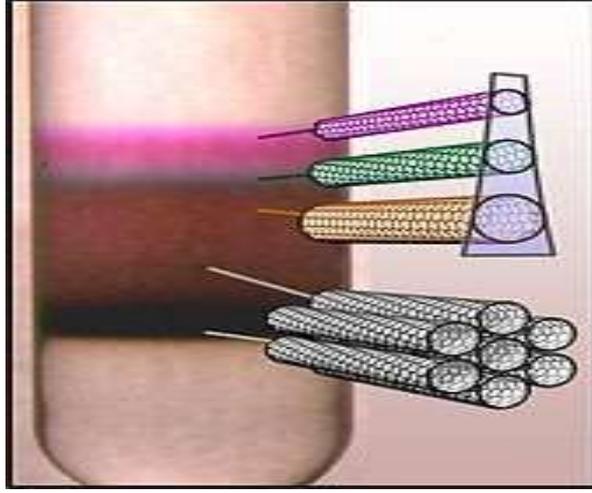
حرارة الغرفة لمدة ١٥٠ ساعة. بعد الطحن يتصلب المسحوق تحت تدفق الأرجون بدرجة حرارة تصل إلى ١٤٠٠ درجة مئوية لست ساعات. هذه العملية غير معروفة لكنه يعتقد أن عملية الطحن تكون نواة أنابيب الكربون النانوية أما التصلب فيكون الأنابيب نفسها. أفادت إحدى الأبحاث أنها تنتج الكثير من أنابيب كربون نانوية متعددة الجدر والقليل من أحادية الجدار.

هناك العديد من الطرق التي من الممكن بواسطتها إنتاج أنابيب الكربون النانوية مثل انتشار اللهب، التحليل الكهربائي، الطاقة الشمسية، المعالجة الحرارية للبوليمر، والتحليل الحراري للصلب بدرجة حرارة منخفضة.

إن تميز أنابيب الكربون النانوية بخصائص عن المواد المستخدمة التي تكاد أن تصبح في يومنا تقليدية، جعلت من تطبيقاتها في ازدياد لا متناهي للحاجة الملحة في تطوير وحل الكثير من المعضلات التي تواجه الجانب الصحي والصناعي حتى هذا اليوم. تتضمن تطبيقاتها صناعة المنسوجات والأقمشة، وكابلات خطوط النقل، إضافة إلى الاستخدام الطبي في العلاج الجيني، والكثير منها لا يزال قيد التطوير و الابتكار.

التطبيق وقضايا مرتبطة بالتطبيق

8.2- قضايا مرتبطة بالتطبيق



شكل (١١) أنبوب للطرْد المركزي به محلول لأنابيب نانوية كربونية، والتي تم تصنيفها بواسطة القطر باستخدام عملية التنبيد الفائق (بالإنجليزية: Differential centrifugation) متدرج الكثافة. [٩٤]

تعتمد العديد من التطبيقات الإلكترونية للأنابيب النانوية الكربونية بصورة دقيقة على أساليب إنتاج كل من الأنابيب النانوية الكربونية شبيهة الموصلات أو المعدنية بصورة اختيارية، ويُفَضَّلُ أن تكون لها يدوانية معينة. مع ملاحظة أن العديد من طرق فصل الأنابيب النانوية الكربونية شبيهة الموصلات أو المعدنية معروفة، إلا أن معظمها ما زال غير مناسباً للعمليات التقنية على صعيد واسع. حيث تعتمد أكثر طريقة ذات كفاءة على عملية التنبيد الفائق متدرج الكثافة والتي تفصل الأنابيب النانوية ملفوفة -السطح بواسطة الاختلاف الصغير في كثافتها. وغالباً ما يتحول هذا الاختلاف في الكثافة إلى اختلاف في أقطار الأنابيب النانوية وخصائصها (شبه) الموصلة. [٨٣] ومن الطرق الأخرى للفصل تلك التي تقوم على استخدام تسلسل عملية التجميد، ثم الذوبان، ثم ضغط الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار التي تمثل جزءاً لا يتجزء من هلام الأغاروز (بالإنجليزية: agarose). وينتج عن تلك العملية محلولاً يحتوي على ٧٠% أنابيب نانوية كربونية أحادية الجدار ويُخَلَّفُ الهلام محتوياً على ٩٥% أنابيب نانوية كربونية أحادية الجدار من أشباه الموصلات. ويظهر المحلول المخفف المنفصل بواسطة هذه الطريقة العديد من الألوان. [٩٥][٩٦] علاوة على ذلك، فمن الممكن أن تنفصل الأنابيب النانوية الكربونية باستخدام طريقة كروماتوجرافيا العمود (بالإنجليزية: column chromatography). ونلاحظ أن الناتج الذي نحصل عليه يتمثل في صورة ٩٥% أنابيب نانوية كربونية أحادية الجدار من أشباه الموصلات و ٩٠% من الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار معدنية النوع. [٩٧]

بالإضافة إلى فصل الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار من أشباه الموصلات والمعدنية، فمن الممكن أيضاً تصنيف الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار اعتماداً على الطول، القطر، واليدوانية. وتم تحقيق أعلى تصنيف أعلى طول محلول، مع تنوع طولي لأقل من ١٠%، من خلال كروماتوجرافيا الاستبعاد الحجمي (بالإنجليزية: size exclusion chromatography) لأنابيب نانوية كربونية مبعثرة في الحمض النووي. [٩٨] وقد تم فصل

قطر الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار بواسطة تنبيذ فائق متدرج الكثافة [١٩٩] (بالإنجليزية: density-gradient ultracentrifugation) من خلال استخدام الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار مبعثرة في عوامل الفعالية السطحية، وكذلك من خلال كروماتوغرافيا تبادل الأيون لما بين الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار والحامض النووي كما تم تنقية الديدوانيات المفردة كذلك بواسطة كروماتوغرافيا تبادل الأيون لما بين الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار والحمض النووي. [١٠٠] (بالإنجليزية: ion-exchange chromatography (IEC) for DNA-SWNT): حيث يمكن استخدام قليل وحدات الحمض النووي القصير الخاص لعزل ديدوانيات الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار المفردة. ومن ثم، فقد تم عزل حتى الآن ١٢ يدوانية بنقاوات تتراوح من ٧٠% ما بين (٨,٣) و(٩,٥) أنابيب نانوية كربونية أحادية الجدار إلى ٩٠% للأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار (٦,٥)، (٧,٥) و(١٠,٥). [١٠١] هذا وقد بُدلت جهوداً ناجحةً لدمج هذه الأنابيب النانوية المنقاة داخل الأجهزة ومنها على سبيل المثال الترانزستور الحقلي. [١٠٢]

تمثل تطوير وتنمية النمو الانتقائي للأنابيب النانوية الكربونية أشباه الموصلة أو المعدنية إحدى البدائل لعملية الفصل. كما تم الإعلان مؤخراً عن وصفاً جديدةً لطريقة الترسيب الكيميائي للبخار والتي تتضمن خليطاً أو مزجاً من أبخرة الإيثانول والميثانول بالإضافة إلى ركائز الكوارتز، منتجةً جميعها حزمًا مصطفةً أفقياً بنسبة ٩٥-٩٨% أنابيب نانوية كربونية من أشباه الموصلات. [١٠٣]

و غالباً ما تنمو الأنابيب النانوية على الجسيمات النانوية للمعادن الممغنطة ومنها (الحديد والكوبلت)، والتي تُسهل إنتاج الأجهزة الإلكترونية (المعتمدة على اللف المغزلي). حيث أنه تم تحقيق ضبط للتيار في مثل تلك الأنابيب النانوية أحادية الأنبوب من خلال الترانزستور الحقلي بواسطة المجال المغناطيسي. [١٠٤]

9.2- تطبيقات متوقعة

تُفيد صلابة ومرونة الأنابيب النانوية الكربونية في احتمالية استخدامها في ضبط الهياكل النانوية الأخرى، مما يفترض أن يكون لها دوراً هاماً في مجال هندسة تقانة الصغائر. حيث اختبرت أعلى قوة شدٍ لأنبوبٍ نانويٍ كربونيٍ مفردٍ متعددِ الجدران لتصبح ٦٣ غيغا باسكال. [١٠٧] هذا وقد وجدت الأنابيب النانوية الكربونية في الفولاذ الدمشقي العائد إلى القرن السابع عشر الميلادي، مما يتيح الفرصة في تفسير القوة الأسطورية للسيوف الدمشقية المصنوعة من هذا المعدن. [١٠٥][١٠٦]

10.2- بنبوية

ونتيجة الخصائص الميكانيكية الفائقة للأنابيب النانوية الكربونية، فمن المقترح أن تنافس الهياكل المتعددة، والمتمثلة في تلك الحاجات المستخدمة في مجالات الحياة اليومية من ملابس وأدوات الرياضة، السترات والمصاعد الفضائية. [١٠٧] بيد أن المصاعد الفضائية ستتطلب المزيد من

الجهود المبذولة لتتقنة تقانة الأنابيب النانوية الكربونية، حيث يمكن حينئذٍ تحسين وتطوير قوة الشد العملية للأنابيب النانوية الكربونية بصورة كبيرة [١٠٨].

ومن أجل التوقعات المستقبلية، تم صياغة العديد من الأفكار العلمية البارزة. حيث أظهرت الجهود الرائدة لراي بومان، في معهد نانو تيك، أن الأنابيب النانوية فردية ومتعددة الجدران لها القدرة على إنتاج مواد لها صلابة لا تقارن بما صنعه الإنسان وبما هو موجود في الطبيعة كذلك [١٠٨][١٠٩].

11.2- في الدوائر الكهربائية

تم تصنيع مقال الأنابيب النانوية والمعروفة كذلك باسم ترانزستورات المفعول المجالي CNTFET لتقوم بمهام عملها في درجة حرارة الغرفة، بالإضافة إلى أنها قادرة كذلك على التحول الرقمي باستخدام إلكترون واحد [١١٠]. على الرغم من ذلك، ترجع العقبة الرئيسية في الحصول على الأنابيب النانوية الكربونية إلى الانتقال إلى التكنولوجيا في الإنتاج الشامل. أوضح باحثوا شركة آي بي إم في عام ٢٠٠١ كيفية تدمير الأنابيب النانوية المعدنية، مخلصين وراءهم أنابيباً نانوية من أشباه الموصلات بهدف استخدامها كمقارن. ويطلق على تلك العملية "التدمير البنائي" والتي تتضمن التدمير التلقائي للأنابيب النانوية المعيبة المتواجدة على الرقاقة [١١١]. إلا أنه على الرغم من ذلك، فلا تمنحنا تلك العملية سوى ضبطاً للخصائص الكهربائية على صعيد إحصائي.

هذا وقد ظهرت احتمالية استخدام الأنابيب النانوية الكربونية في عام ٢٠٠٣، عندما أفادت التقارير تطوير ترانزستورات باليستية لها نقاط تماس معدنية أومية لها ثابت عزل مرتفع (بالإنجليزية: High-k dielectric)، مما يُظهر قدرتها الفائقة بـ ٢٠-٣٠ مرة (على) التيار عن السيليكون المستخدم في MOSFET. وقد مثل هذا التقدم طفرة في مجال الأنابيب النانوية الكربونية والذي سمح بأن يُنظر إليها على أنها تفوق السيليكون في الأداء. ومن هذا المنظور، اتضح أن البالاديوم، والذي يتسم بأنه معدن له دالة شغل مرتفعة، له القدرة على تشكيل نقاط اتصال بدون حاجز شوتكي (بالإنجليزية: Schottky barrier) مع الأنابيب النانوية الكربونية من أشباه الموصلات ذات الأقطار $< 1,7$ نانومتراً [١١٢][١١٣].

وتم دمج أول أنبوب نانوي في دائرة للذاكرة عام ٢٠٠٤. إلا أن واحداً من التحديات تمثل في تنظيم قدرة الأنابيب النانوية على التوصيل. وبالاعتماد على الخصائص السطحية الفريدة للأنبوب النانوي، فإنه قد يعمل كموصل بسيط للكهرباء أو حتى كشبيه للموصلات. كما تم تطوير طريقة آلية تماماً للتخلص من أنابيب أشباه الموصلات [١١٤].

ومن الطرق الأخرى لتصنيع مقال الأنابيب النانوية الكربونية استخدام الشبكات العشوائية الخاصة بهم. وعند القيام بذلك، يستطيع المرء أن يوجد معدلاً لكل اختلافاتها الكهربائية بالإضافة إلى أنه ستكون له القدرة كذلك على إنتاج أجهزة واسعة النطاق على مستوى الرقاقة [١١٥]. وكانت شركة نانوميكس هي الأولى التي حصلت على براءة اختراع لذلك المنتج [١١٦] (ويرجع تاريخ التطبيق الأصلي إلى يونيو ٢٠٠٢ [١١٧]). حيث أن مختبر أبحاث البحرية الأمريكية (بالإنجليزية: United States Naval Research Laboratory) هو أول

من نشر ذلك التطبيق في الدوريات الأكاديمية المتخصصة في عام ٢٠٠٣ عبر العمل البحثي المستقل. كما مكن هذا المُدخَل كذلك شركة نانوميكس لأن تقوم بإنتاج أول مقحلٍ على ركيّزةٍ ثابتةٍ ومتحركةٍ [١١٨][١١٩]

كما يمكن استخدام الهياكل كبيرة الحجم من الأنابيب النانوية الكربونية في عمليات المعالجة الحرارية للدارات الإلكترونية. حيث استخدمت طبقة من الأنابيب النانوية الكربونية ذات سمكٍ وصل إلى ١ نانومتراً كمادةٍ خاصةٍ في تصنيع المبردات، حيث تتسم تلك المادة بأن لها كثافةً منخفضةً جداً، ~٢٠ مرةً في الوزن عن مثيلاتها من بنية أو هيكل النحاس، في حين تكون الخصائص المُبرّدة متشابهةً للمادتين كلتيهما [١٢٠].

وإجمالاً، لم يتم حتى وقتنا هذا دمج الأنابيب النانوية الكربونية كمقحلٍ ضمن دارات البوابات المنطقية ذات الكثافات المتوافقة مع تقانة شبه موصل أكسيد الفلز المكمل الحديثة.

12.2- كبطاريات ورقية

البطارية الورقية عبارة عن بطارية ينبع تصميمها من استخدام صفيحة رقيقة من الورق المصنع من السليولوز (والذي يمثل المقوم الرئيسي للورق العادي، فيما بين بعض العناصر الأخرى) والمدمج أو المغروس مع الأنابيب النانوية الكربونية المصطفة معاً [١٢١]. وهنا تلعب الأنابيب النانوية دور الأقطاب الكهربائية؛ مما يسمح لأجهزة التخزين بتوصيل الكهرباء. وتوفر البطاريات، والتي تعمل على شكلين؛ كبطارية أيون- الليثيوم وكمكثفٍ فائقٍ (بالإنجليزية: supercapacitor)، بإمكانه تزويد طاقة طويلة الأمد وثابتة، عند مقارنتها بالبطارية التقليدية.

13.2- الخلايا الشمسية

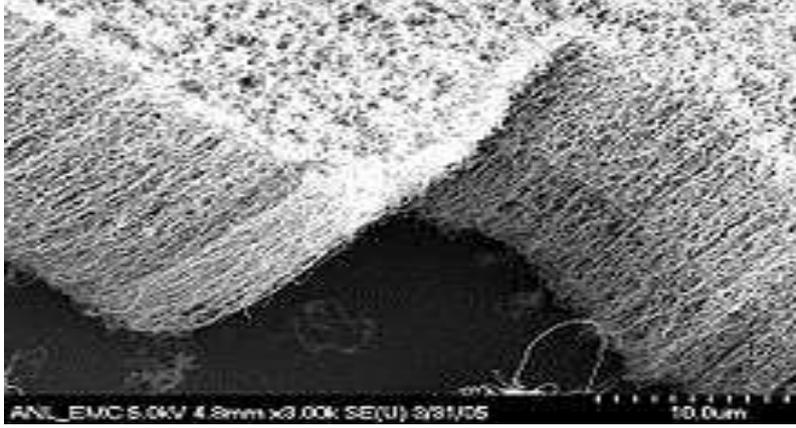
استخدمت الخلايا الشمسية المتطورة في معهد نيوجرسي للتقنية (بالإنجليزية: New Jersey Institute of Technology) أنبوباً نانوباً كربونياً، والمكون من خليطٍ من الأنابيب النانوية الكربونية وكريات بوكي الكربونية (والمعروفة باسم الفوليرينات)، والهادفة إلى تشكيل هياكلٍ شبيهة بالثعابين. وتحتجز كريات البوكي الإلكترونية، على الرغم من أنها لا تستطيع أن تجعل الإلكترونات تتدفق، بحيث أن تسليط أشعة الشمس سيسبب استثارة للمكوّنات، بالمقابل فإن كريات البوكي ستحتجز الإلكترونات. ومن ثم تستطيع أنابيب النانو، والتي تسلك كأسلاك النحاس، أن تجعل الإلكترونات أو التيار يتدفق حينئذٍ [١٢٢].

14.2- المكثفات الفائقة

يستخدم مختبر معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا للأنظمة الإلكترونية والكهرومغناطيسية الأنابيب النانوية لتحسين المكثفات الفائقة (بالإنجليزية: ultracapacitor). حيث يحتوي الفحم المنشط المستخدم في المكثفات الفائقة التقليدية على العديد من الفراغات المجوفة بأحجامٍ مختلفةٍ، والتي

تنتج مع بعضها البعض مسطحاً ضخماً لتخزين الشحنة الكهربائية. إلا أنه وبما أن الشحنة يتم تثبيت قيمتها الحجمية إلى شحنات ابتدائية، كما هو الحال في الإلكترونات، وأن كل شحنة ابتدائية تتطلب حد أدنى من المساحة، فإن جزءاً كبيراً وهاماً من سطح القطب يكون غير متاح للتخزين بسبب أن المساحات الفارغة ليست متوافقة مع متطلبات الشحنة. إلا أنه مع استخدام قطب الأنابيب النانوي، قد لا يتم تجزئة المساحات إلى أخرى أصغر حجماً أو أكبر مما هو مطلوب – ومن ثم فمن المفترض زيادة الكفاءة اعتباراً لذلك. [١٢٦]

15.2- تطبيقات أخرى



شكل (١٢) الأنابيب النانوية المصطفة معاً هي المفضلة للاستخدام في العديد من التطبيقات

طُبِّقَت الأنابيب النانوية الكربونية في الأنظمة الكهرونانوميكانيكية، ومنها عناصر الذاكرة الميكانيكية (ذاكرة الوصول العشوائي النانوية، والتي طورتها شركة نانتيرو (بالإنجليزية: Nantero Inc)) وكذلك محركات النانو الكهربائية (انظر محرك نانوي).

وفي عام ٢٠٠٥، عرضت شركة نانوميكس في الأسواق مستشعراً هيدروجينياً والذي يتسم بأنه يدمج الأنابيب النانوية على أرضية من السيليكون. ومنذ ذلك الحين، حصلت شركة نانوميكس على براءات اختراع للعديد من تطبيقات المستشعر ومنها مثلاً تلك في مجال استكشاف ثاني أكسيد الكربون، أكسيد النيتروز، الغلوكوز، والحامض النووي...إلخ.

ونتيجة الأبحاث التي أجريت في جامعة كاليفورنيا، أظهرت ريفرسايد أن أنابيب النانو الكربونية تُشكل سقالة ملائمة لتكاثر الخلايا البانية للعظم (بالإنجليزية: osteoblast proliferation) وتكوين العظام كذلك. [١٢٤][١٢٥]

وبمعاونة كلٍ من شركة "إيكوس" التابعة لفرانكلين، باماساتشوستس، وشركة "يونيديم" في وادي السيلكون، أصبح بالإمكان تطوير أغشية رقيقة من الأنابيب النانوية الكربونية، تتسم بأنها شفافة وموصلة كهربائياً، بهدف أن تحل محل أكسيد إنديوم قصدير. وتتسم أغشية الأنابيب النانوية الكربونية الرقيقة تلك بأنها قوية ومتينة ميكانيكياً عن أغشية أكسيد إنديوم قصدير، مما يجعلها مثالية لأن تُستخدم في تصنيع شاشات اللمس عالية الدقة والصلابة وكذلك شاشات العرض المرنة. كما أن أحبار الأنابيب النانوية الكربونية ذات الأساس المائي والقابلة للطباعة هي المفضلة في إنتاج مثل تلك الأغشية الرقيقة لتحل محل أكسيد إنديوم قصدير. [١٢٦] مما جعل من

أغشية الأنابيب النانوية الرقيقة واعدةً للاستخدام في مجال تصنيع شاشات الكمبيوتر، الهواتف الخلوية، المساعد الرقمي الشخصي وكذلك آلات الصراف الآلي.

الراديو النانوي (بالإنجليزية: nanoradio)، هو عبارة عن مستقبل راديو يتكون من أنبوب نانوي فردي، حيث تم وصفه في ٢٠٠٧. وفي عام ٢٠٠٨ تم توضيح أن صفيحةً من الأنابيب النانوية لها القدرة على العمل كمكبر صوتٍ في حال تطبيق تيار متناوب. مع ملاحظة أن الصوت لا يُنتج بواسطة الاهتزازات ولكن بصورة صوتيات ثرموديناميكية (بالإنجليزية: [thermoacoustics]).[116]

ونتيجة قوة ومتانة الأنابيب النانوية الكربونية العالية، فقد اتجهت الأبحاث إلى نسجها مع الأقمشة لصناعة قماشٍ مقاومٍ للطعناتٍ ومضادٍ للرصاص. حيث أنه سيكون للأنابيب النانوية الكربونية القدرة بفعالية على منع الرصاص من اختراق الجسم، على الرغم من أن الطاقة الحركية للرصاص قد يتجم عنها تكسرٍ للعظام أو نزيفٍ داخلي.[١٢٧]

كما أن للحدافة (دولاب الموازنة) المصنوعة من الأنابيب النانوية الكربونية القدرة على الدوران، في حالة السرعات العالية الحادة، على محورٍ مغناطيسي عائمٍ في الفراغ، ومن المحتمل أن تقترب عملية تخزين الطاقة في الكثافة من أنواع الوقود الأحفوري التقليدية. ونتيجة أن الطاقة يمكن إضافتها أو التخلص منها في الحدافات بكفاءة في صورة كهرباء، فإن هذا قد يعرض طريقةً لتخزين الكهرباء، مما يجعل الشبكات الكهربائية أكثر كفاءة في عملها وتجعل من موارد الطاقة المتعددة (كمولدات طاقة الرياح) أكثر فائدةً في مواجهة متطلبات الطاقة المختلفة. وهنا نلاحظ أن كيفية تحقيق هذا عملياً تتم بصورة كبيرة على تكلفة تصنيع هياكل الأنابيب النانوية الكتلية الغير متكسرة، بالإضافة إلى معدل فشلها على العمل تحت الجهد.

كما استُخدمت الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار متناهية القصر ككبسولاتٍ نانويةٍ لتوصيل عوامل الرنين المغناطيسي كمادة تباين حيوية.[١٢٨]

كما أنه من المحتمل أن تحل الأنابيب النانوية الكربونية المشابة بالنيتروجين محل حفازات البلاتين المستخدمة لاختزال الأكسجين في خلايا الوقود. حيث قد تستطيع غابة من الأنابيب النانوية المصطفة عمودياً من اختزال الأكسجين في المحلول القلوي بصورة أكثر فعالية من البلاتين، والذي استُخدم في مثل تلك التطبيقات منذ الستينات من القرن العشرين. وهنا نلاحظ أن الأنابيب النانوية تستمتع بفائدة عدم خضوعها للتسمم بأول أكسيد الكربون.[١٢٩]

الخاتمة

تقنية أنابيب الكربون النانوية ما زالت في مهدها، وهي حتى الآن تحت الدراسة لمعرفة المزيد من خواصها

الفيزيائية وقدراتها المثيرة، ولكن الطريقة المستخدمة حالياً للحصول على النانوتيوب مرتفعة التكاليف؛ حيث

يشكل سعر الأنابيب النانومترية المرتفع جداً (١٥٠٠٠٠ دولار للأونصة الواحدة) العقبة الأولى في استخدام

هذا النسيج. كما أن رماد النانوتيوب التجاري يكلف ١٠ أضعاف سعر الذهب. فالأبحاث في هذه التقنية

تحتاج لتكاليف عالية مما يتطلب دعماً كبيراً من الحكومات والهيئات العلمية الكبرى، لاستمرار البحث

والتطوير في هذا المجال. ومن المتوقع أن تشعل تكنولوجيات النانوتيوب سلسلة من الثورات الصناعية في خلال

العقد القادمين والتي سوف تؤثر على حياتنا بشكل كبير وتفتح أمامنا عالماً جديداً لم نكن نعلم عنه شيئاً من

قبل.

المصادر

1. Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. (2009). "Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates". *Nano Letters* **9** (9): 3137–3141. doi:10.1021/nl901260b. PMID 19650638.
2. ^ Mintmire, J.W.; Dunlap, BI; White, CT (3 February 1992). "Are Fullerene Tubules Metallic?". *Physical Review Letters* **68** (5): 631–634. doi:10.1103/PhysRevLett.68.631. PMID 10045950.
3. ^ Dekker, Cees (1999). "Carbon nanotubes as molecular quantum wires" (PDF). *Physics Today* **52**: 22–28. doi:10.1063/1.882658.
4. ^ Martel, R.; Derycke, V.; Lavoie, C.; Appenzeller, J.; Chan, K. K.; Tersoff, J.; Avouris, Ph. (2001). "Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes". *Physical Review Letters* **87**: 256805. doi:10.1103/PhysRevLett.87.256805.
5. ^ Carbon Solutions, Inc..
6. ^ CarboLex.
7. ^ Flahaut, E.; Bacsá, R; Peigney, A; Laurent, C (2003). "Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Communications* **12** (12): 1442–1443. doi:10.1039/b301514a. PMID 12841282.
8. ↑ ^{١٤} Liu, Lei; Guo, G. Y.; Jayanthi, C. S.; Wu, S. Y. (2002). "Colossal Paramagnetic Moments in Metallic Carbon Nanotubes". *Physical Review Letters* **88**: 217206. doi:10.1103/PhysRevLett.88.217206.
9. ^ Huhtala, Maria (2002). "Carbon nanotube structures: molecular dynamics simulation at realistic limit" (PDF). *Computer Physics Communications* **146**: 30. doi:10.1016/S0010-4655(02)00432-0.
10. ^ Liu, Q; Ren, W; Chen, Z; Yin, L; Li, F; Cong, H; Cheng, H (2009). "Semiconducting properties of cup-stacked carbon nanotubes". *Carbon* **47**: 731. doi:10.1016/j.carbon.2008.11.005.
11. ^ A Better Way to Make Nanotubes. Berkeley Lab. (يناير ٥, ٢٠٠٩).
12. ^ Carbon Nanohoops: Shortest Segment of a Carbon Nanotube Synthesized. Berkeley Lab..
13. ^ "Synthetic organic chemistry". *A centre of chemistry excellence*. Nature. ٢٠٠٩, ٧ أكتوبر.

14. ^ Zhao, X.; Liu, Y.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Jones, R. O.; Andol, Y. (2004). "Smallest Carbon Nanotube is 3 Å in Diameter". *Physical Review Letters* **92** (12): 125502. doi:10.1103/PhysRevLett.92.125502. PMID 15089683.
15. ^ Hayashi, Takuya; Kim, Yoong Ahm; Matoba, Toshiharu; Esaka, Masaya; Nishimura, Kunio; Tsukada, Takayuki; Endo, Morinobu; Dresselhaus, Mildred S. (2003). "Smallest Freestanding Single-Walled Carbon Nanotube". *Nano Letters* **3** (7): 887–889. doi:10.1021/nl034080r.
16. ^ Guan, Lunhui; Suenaga, Kazu; Iijima, Sumio (2008). "Smallest Carbon Nanotube Assigned with Atomic Resolution Accuracy". *Nano Letters* **8** (2): 459–462. doi:10.1021/nl072396j. PMID 18186659.
17. ↑ ^{ا ب ت ث ج ح ز} Yu, Min-Feng; Lourie, Oleg; Dyer, Mark J.; Moloni, Katerina; Kelly, Thomas F.; Ruoff, Rodney S. (28 January 2000). "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load". *Science* **287** (5453): 637–640. doi:10.1126/science.287.5453.637. PMID 10649994.
18. ↑ ^{ا ب ت ث ج ح ز} Collins, Philip G. (2000). "Nanotubes for Electronics" (PDF). *Scientific American*: 67–69.
19. ^ K. Jensen, W. Mickelson, A. Kis, and A. Zettl. Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **76**, 195436 (2007)
20. ^ Belluci, S. (19 January 2005). "Carbon nanotubes: physics and applications". *Physica Status Solidi (c)* **2** (1): 34–47. doi:10.1002/pssc.200460105.
21. ^ Chae, Han Gi; Kumar, Satish (26 January 2006). "Rigid Rod Polymeric Fibers". *Journal of Applied Polymer Science* **100** (1): 791–802. doi:10.1002/app.22680.
22. ^ Meo, Michele; Rossi, Marco (3 February 2006). "Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling". *Composites Science and Technology* **66** (11–12): 1597–1605. doi:10.1016/j.compscitech.2005.11.015.
23. ^ Sinnott, Susan B.; Andrews, Rodney (٢٠٠١ يوليو). "Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications". *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **26** (3): 145–249. doi:10.1080/20014091104189.

24. ↑ ↗ Demczyk, B.G.; Wang, Y.M.; Cumings, J.; Hetman, M.; Han, W.; Zettl, A.; Ritchie, R.O. (13 June 2002). "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes". *Materials Science and Engineering A* **334** (1–2): 173–178. doi:10.1016/S0921-5093(01)01807-X.
25. ↑ ↗ Australian Stainless Steel Development Association (ASSDA) - Properties of Stainless Steel
26. ↑ ↗ Stainless Steel - 17-7PH (Fe/Cr17/Ni 7) Material Information
27. ↑ ↗ H. D. Wagner (2002). "Reinforcement". *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons. doi:10.1002/0471440264.pst317.
28. ^ R. S. Ruoff, et al., "Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces" *Nature* **364**, 514 (1993)
29. ^ I. Palaci, et al. "Radial Elasticity of Multiwalled Carbon Nanotubes" *Phys. Rev. Lett.* **94**, 175502 (2005)
30. ^ M.-F. Yu, et al. "Investigation of the Radial Deformability of Individual Carbon Nanotubes under Controlled Indentation Force" *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1456-1459 (2000)
31. ^ M. Popov *et al.* (2002). "Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes" (free download PDF). *Phys. Rev. B* **65**: 033408. doi:10.1103/PhysRevB.65.033408.
32. ^ 07.23.2003 - Physicists build world's smallest motor using nanotubes and etched silicon
33. ↑ ↗ Lu, X.; Chen, Z. (2005). "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (C_{60}) and Single-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Reviews* **105** (10): 3643–3696. doi:10.1021/cr030093d. PMID 16218563.
34. ^ Hong, Seunghun; Myung, S (2007). "Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility". *Nature Nanotechnology* **2** (4): 207–208. doi:10.1038/nnano.2007.89. PMID 18654263.
35. ^ J. Haruyama *et al.* (2006). "Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes" (free download PDF). *Physical Review Letters* **96**: 057001. doi:10.1103/PhysRevLett.96.057001.
36. ^ J. A. Misewich *et al.* (2003). "Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube

- FET". *Science* **300** (5620): 783–786. doi:10.1126/science.1081294. PMID 12730598.
37. ^ J. Chen *et al.* (2005). "Bright Infrared Emission from Electrically Induced Excitons in Carbon Nanotubes". *Science* **310** (5751): 1171–1174. doi:10.1126/science.1119177. PMID 16293757.
 38. ^ M. Freitag *et al.* (2003). "Photoconductivity of Single Carbon Nanotubes". *Nano Letters* **3** (8): 1067–1071. doi:10.1021/nl034313e.
 39. ^ Pop, Eric *et al.*; Mann, David; Wang, Qian; Goodson, Kenneth; Dai, Hongjie (2005-12-22). "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature". *Nano Letters* **6** (1): 96–100. doi:10.1021/nl052145f. PMID 16402794.
 40. ^ Sinha, Saion *et al.*; Barjami, Saimir; Iannacchione, Germano; Schwab, Alexander; Muench, George (2005-06-05). "Off-axis thermal properties of carbon nanotube films". *Journal of Nanoparticle Research* **7** (6): 651–657. doi:10.1007/s11051-005-8382-9.
 41. ^ Thostenson, Erik; Li, C; Chou, T (2005). "Nanocomposites in context". *Composites Science and Technology* **65**: 491–516. doi:10.1016/j.compscitech.2004.11.003.
 42. ^ Carbon Based Magnetism: An Overview of the Magnetism of Metal Free Carbon-based Compounds and Materials, edited by Tatiana Makarova and Fernando Palacio (Elsevier 2006)
 43. ^ Mingo, N.; Stewart, D. A.; Broido, D. A.; Srivastava, D. (2008). "Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles". *Physical Review B* **77**: 033418. doi:10.1103/PhysRevB.77.033418.
 44. ↑ ↗ Kolosnjaj J, Szwarc H, Moussa F (2007). "Toxicity studies of carbon nanotubes". *Adv Exp Med Biol.* **620**: 181–204. doi:10.1007/978-0-387-76713-0_14. PMID 18217344.
 45. ↑ ↗ Porter, Alexandra; Gass, Mhairi; Muller, Karin; Skepper, Jeremy N.; Midgley, Paul A.; Welland, Mark (2007). "Direct imaging of single-walled carbon nanotubes in cells". *Nature Nanotechnology* **2** (11): 713. doi:10.1038/nnano.2007.347. PMID 18654411.
 46. ^ Zumwalde, Ralph and Laura Hodson (March 2009)."Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered

Nanomaterials". National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH (DHHS) Publication 2009-125.

47. ↑ ^١ Lam CW, James JT, McCluskey R, Arepalli S, Hunter RL (2006). "A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks". *Crit Rev Toxicol.* **36** (3): 189–217. doi:10.1080/10408440600570233. PMID 16686422.
48. ↑ ^١ Poland, CA; Duffin, Rodger; Kinloch, Ian; ^١ ^٢ ^٣ ^٤ ^٥ ^٦ ^٧ ^٨ ^٩ ^{١٠} ^{١١} ^{١٢} ^{١٣} ^{١٤} ^{١٥} ^{١٦} ^{١٧} ^{١٨} ^{١٩} ^{٢٠} ^{٢١} ^{٢٢} ^{٢٣} ^{٢٤} ^{٢٥} ^{٢٦} ^{٢٧} ^{٢٨} ^{٢٩} ^{٣٠} ^{٣١} ^{٣٢} ^{٣٣} ^{٣٤} ^{٣٥} ^{٣٦} ^{٣٧} ^{٣٨} ^{٣٩} ^{٤٠} ^{٤١} ^{٤٢} ^{٤٣} ^{٤٤} ^{٤٥} ^{٤٦} ^{٤٧} ^{٤٨} ^{٤٩} ^{٥٠} ^{٥١} ^{٥٢} ^{٥٣} ^{٥٤} ^{٥٥} ^{٥٦} ^{٥٧} ^{٥٨} ^{٥٩} ^{٦٠} ^{٦١} ^{٦٢} ^{٦٣} ^{٦٤} ^{٦٥} ^{٦٦} ^{٦٧} ^{٦٨} ^{٦٩} ^{٧٠} ^{٧١} ^{٧٢} ^{٧٣} ^{٧٤} ^{٧٥} ^{٧٦} ^{٧٧} ^{٧٨} ^{٧٩} ^{٨٠} ^{٨١} ^{٨٢} ^{٨٣} ^{٨٤} ^{٨٥} ^{٨٦} ^{٨٧} ^{٨٨} ^{٨٩} ^{٩٠} ^{٩١} ^{٩٢} ^{٩٣} ^{٩٤} ^{٩٥} ^{٩٦} ^{٩٧} ^{٩٨} ^{٩٩} ^{١٠٠} ^{١٠١} ^{١٠٢} ^{١٠٣} ^{١٠٤} ^{١٠٥} ^{١٠٦} ^{١٠٧} ^{١٠٨} ^{١٠٩} ^{١١٠} ^{١١١} ^{١١٢} ^{١١٣} ^{١١٤} ^{١١٥} ^{١١٦} ^{١١٧} ^{١١٨} ^{١١٩} ^{١٢٠} ^{١٢١} ^{١٢٢} ^{١٢٣} ^{١٢٤} ^{١٢٥} ^{١٢٦} ^{١٢٧} ^{١٢٨} ^{١٢٩} ^{١٣٠} ^{١٣١} ^{١٣٢} ^{١٣٣} ^{١٣٤} ^{١٣٥} ^{١٣٦} ^{١٣٧} ^{١٣٨} ^{١٣٩} ^{١٤٠} ^{١٤١} ^{١٤٢} ^{١٤٣} ^{١٤٤} ^{١٤٥} ^{١٤٦} ^{١٤٧} ^{١٤٨} ^{١٤٩} ^{١٥٠} ^{١٥١} ^{١٥٢} ^{١٥٣} ^{١٥٤} ^{١٥٥} ^{١٥٦} ^{١٥٧} ^{١٥٨} ^{١٥٩} ^{١٦٠} ^{١٦١} ^{١٦٢} ^{١٦٣} ^{١٦٤} ^{١٦٥} ^{١٦٦} ^{١٦٧} ^{١٦٨} ^{١٦٩} ^{١٧٠} ^{١٧١} ^{١٧٢} ^{١٧٣} ^{١٧٤} ^{١٧٥} ^{١٧٦} ^{١٧٧} ^{١٧٨} ^{١٧٩} ^{١٨٠} ^{١٨١} ^{١٨٢} ^{١٨٣} ^{١٨٤} ^{١٨٥} ^{١٨٦} ^{١٨٧} ^{١٨٨} ^{١٨٩} ^{١٩٠} ^{١٩١} ^{١٩٢} ^{١٩٣} ^{١٩٤} ^{١٩٥} ^{١٩٦} ^{١٩٧} ^{١٩٨} ^{١٩٩} ^{٢٠٠} ^{٢٠١} ^{٢٠٢} ^{٢٠٣} ^{٢٠٤} ^{٢٠٥} ^{٢٠٦} ^{٢٠٧} ^{٢٠٨} ^{٢٠٩} ^{٢١٠} ^{٢١١} ^{٢١٢} ^{٢١٣} ^{٢١٤} ^{٢١٥} ^{٢١٦} ^{٢١٧} ^{٢١٨} ^{٢١٩} ^{٢٢٠} ^{٢٢١} ^{٢٢٢} ^{٢٢٣} ^{٢٢٤} ^{٢٢٥} ^{٢٢٦} ^{٢٢٧} ^{٢٢٨} ^{٢٢٩} ^{٢٣٠} ^{٢٣١} ^{٢٣٢} ^{٢٣٣} ^{٢٣٤} ^{٢٣٥} ^{٢٣٦} ^{٢٣٧} ^{٢٣٨} ^{٢٣٩} ^{٢٤٠} ^{٢٤١} ^{٢٤٢} ^{٢٤٣} ^{٢٤٤} ^{٢٤٥} ^{٢٤٦} ^{٢٤٧} ^{٢٤٨} ^{٢٤٩} ^{٢٥٠} ^{٢٥١} ^{٢٥٢} ^{٢٥٣} ^{٢٥٤} ^{٢٥٥} ^{٢٥٦} ^{٢٥٧} ^{٢٥٨} ^{٢٥٩} ^{٢٦٠} ^{٢٦١} ^{٢٦٢} ^{٢٦٣} ^{٢٦٤} ^{٢٦٥} ^{٢٦٦} ^{٢٦٧} ^{٢٦٨} ^{٢٦٩} ^{٢٧٠} ^{٢٧١} ^{٢٧٢} ^{٢٧٣} ^{٢٧٤} ^{٢٧٥} ^{٢٧٦} ^{٢٧٧} ^{٢٧٨} ^{٢٧٩} ^{٢٨٠} ^{٢٨١} ^{٢٨٢} ^{٢٨٣} ^{٢٨٤} ^{٢٨٥} ^{٢٨٦} ^{٢٨٧} ^{٢٨٨} ^{٢٨٩} ^{٢٩٠} ^{٢٩١} ^{٢٩٢} ^{٢٩٣} ^{٢٩٤} ^{٢٩٥} ^{٢٩٦} ^{٢٩٧} ^{٢٩٨} ^{٢٩٩} ^{٣٠٠} ^{٣٠١} ^{٣٠٢} ^{٣٠٣} ^{٣٠٤} ^{٣٠٥} ^{٣٠٦} ^{٣٠٧} ^{٣٠٨} ^{٣٠٩} ^{٣١٠} ^{٣١١} ^{٣١٢} ^{٣١٣} ^{٣١٤} ^{٣١٥} ^{٣١٦} ^{٣١٧} ^{٣١٨} ^{٣١٩} ^{٣٢٠} ^{٣٢١} ^{٣٢٢} ^{٣٢٣} ^{٣٢٤} ^{٣٢٥} ^{٣٢٦} ^{٣٢٧} ^{٣٢٨} ^{٣٢٩} ^{٣٣٠} ^{٣٣١} ^{٣٣٢} ^{٣٣٣} ^{٣٣٤} ^{٣٣٥} ^{٣٣٦} ^{٣٣٧} ^{٣٣٨} ^{٣٣٩} ^{٣٤٠} ^{٣٤١} ^{٣٤٢} ^{٣٤٣} ^{٣٤٤} ^{٣٤٥} ^{٣٤٦} ^{٣٤٧} ^{٣٤٨} ^{٣٤٩} ^{٣٥٠} ^{٣٥١} ^{٣٥٢} ^{٣٥٣} ^{٣٥٤} ^{٣٥٥} ^{٣٥٦} ^{٣٥٧} ^{٣٥٨} ^{٣٥٩} ^{٣٦٠} ^{٣٦١} ^{٣٦٢} ^{٣٦٣} ^{٣٦٤} ^{٣٦٥} ^{٣٦٦} ^{٣٦٧} ^{٣٦٨} ^{٣٦٩} ^{٣٧٠} ^{٣٧١} ^{٣٧٢} ^{٣٧٣} ^{٣٧٤} ^{٣٧٥} ^{٣٧٦} ^{٣٧٧} ^{٣٧٨} ^{٣٧٩} ^{٣٨٠} ^{٣٨١} ^{٣٨٢} ^{٣٨٣} ^{٣٨٤} ^{٣٨٥} ^{٣٨٦} ^{٣٨٧} ^{٣٨٨} ^{٣٨٩} ^{٣٩٠} ^{٣٩١} ^{٣٩٢} ^{٣٩٣} ^{٣٩٤} ^{٣٩٥} ^{٣٩٦} ^{٣٩٧} ^{٣٩٨} ^{٣٩٩} ^{٤٠٠} ^{٤٠١} ^{٤٠٢} ^{٤٠٣} ^{٤٠٤} ^{٤٠٥} ^{٤٠٦} ^{٤٠٧} ^{٤٠٨} ^{٤٠٩} ^{٤١٠} ^{٤١١} ^{٤١٢} ^{٤١٣} ^{٤١٤} ^{٤١٥} ^{٤١٦} ^{٤١٧} ^{٤١٨} ^{٤١٩} ^{٤٢٠} ^{٤٢١} ^{٤٢٢} ^{٤٢٣} ^{٤٢٤} ^{٤٢٥} ^{٤٢٦} ^{٤٢٧} ^{٤٢٨} ^{٤٢٩} ^{٤٣٠} ^{٤٣١} ^{٤٣٢} ^{٤٣٣} ^{٤٣٤} ^{٤٣٥} ^{٤٣٦} ^{٤٣٧} ^{٤٣٨} ^{٤٣٩} ^{٤٤٠} ^{٤٤١} ^{٤٤٢} ^{٤٤٣} ^{٤٤٤} ^{٤٤٥} ^{٤٤٦} ^{٤٤٧} ^{٤٤٨} ^{٤٤٩} ^{٤٥٠} ^{٤٥١} ^{٤٥٢} ^{٤٥٣} ^{٤٥٤} ^{٤٥٥} ^{٤٥٦} ^{٤٥٧} ^{٤٥٨} ^{٤٥٩} ^{٤٦٠} ^{٤٦١} ^{٤٦٢} ^{٤٦٣} ^{٤٦٤} ^{٤٦٥} ^{٤٦٦} ^{٤٦٧} ^{٤٦٨} ^{٤٦٩} ^{٤٧٠} ^{٤٧١} ^{٤٧٢} ^{٤٧٣} ^{٤٧٤} ^{٤٧٥} ^{٤٧٦} ^{٤٧٧} ^{٤٧٨} ^{٤٧٩} ^{٤٨٠} ^{٤٨١} ^{٤٨٢} ^{٤٨٣} ^{٤٨٤} ^{٤٨٥} ^{٤٨٦} ^{٤٨٧} ^{٤٨٨} ^{٤٨٩} ^{٤٩٠} ^{٤٩١} ^{٤٩٢} ^{٤٩٣} ^{٤٩٤} ^{٤٩٥} ^{٤٩٦} ^{٤٩٧} ^{٤٩٨} ^{٤٩٩} ^{٥٠٠} ^{٥٠١} ^{٥٠٢} ^{٥٠٣} ^{٥٠٤} ^{٥٠٥} ^{٥٠٦} ^{٥٠٧} ^{٥٠٨} ^{٥٠٩} ^{٥١٠} ^{٥١١} ^{٥١٢} ^{٥١٣} ^{٥١٤} ^{٥١٥} ^{٥١٦} ^{٥١٧} ^{٥١٨} ^{٥١٩} ^{٥٢٠} ^{٥٢١} ^{٥٢٢} ^{٥٢٣} ^{٥٢٤} ^{٥٢٥} ^{٥٢٦} ^{٥٢٧} ^{٥٢٨} ^{٥٢٩} ^{٥٣٠} ^{٥٣١} ^{٥٣٢} ^{٥٣٣} ^{٥٣٤} ^{٥٣٥} ^{٥٣٦} ^{٥٣٧} ^{٥٣٨} ^{٥٣٩} ^{٥٤٠} ^{٥٤١} ^{٥٤٢} ^{٥٤٣} ^{٥٤٤} ^{٥٤٥} ^{٥٤٦} ^{٥٤٧} ^{٥٤٨} ^{٥٤٩} ^{٥٥٠} ^{٥٥١} ^{٥٥٢} ^{٥٥٣} ^{٥٥٤} ^{٥٥٥} ^{٥٥٦} ^{٥٥٧} ^{٥٥٨} ^{٥٥٩} ^{٥٦٠} ^{٥٦١} ^{٥٦٢} ^{٥٦٣} ^{٥٦٤} ^{٥٦٥} ^{٥٦٦} ^{٥٦٧} ^{٥٦٨} ^{٥٦٩} ^{٥٧٠} ^{٥٧١} ^{٥٧٢} ^{٥٧٣} ^{٥٧٤} ^{٥٧٥} ^{٥٧٦} ^{٥٧٧} ^{٥٧٨} ^{٥٧٩} ^{٥٨٠} ^{٥٨١} ^{٥٨٢} ^{٥٨٣} ^{٥٨٤} ^{٥٨٥} ^{٥٨٦} ^{٥٨٧} ^{٥٨٨} ^{٥٨٩} ^{٥٩٠} ^{٥٩١} ^{٥٩٢} ^{٥٩٣} ^{٥٩٤} ^{٥٩٥} ^{٥٩٦} ^{٥٩٧} ^{٥٩٨} ^{٥٩٩} ^{٦٠٠} ^{٦٠١} ^{٦٠٢} ^{٦٠٣} ^{٦٠٤} ^{٦٠٥} ^{٦٠٦} ^{٦٠٧} ^{٦٠٨} ^{٦٠٩} ^{٦١٠} ^{٦١١} ^{٦١٢} ^{٦١٣} ^{٦١٤} ^{٦١٥} ^{٦١٦} ^{٦١٧} ^{٦١٨} ^{٦١٩} ^{٦٢٠} ^{٦٢١} ^{٦٢٢} ^{٦٢٣} ^{٦٢٤} ^{٦٢٥} ^{٦٢٦} ^{٦٢٧} ^{٦٢٨} ^{٦٢٩} ^{٦٣٠} ^{٦٣١} ^{٦٣٢} ^{٦٣٣} ^{٦٣٤} ^{٦٣٥} ^{٦٣٦} ^{٦٣٧} ^{٦٣٨} ^{٦٣٩} ^{٦٤٠} ^{٦٤١} ^{٦٤٢} ^{٦٤٣} ^{٦٤٤} ^{٦٤٥} ^{٦٤٦} ^{٦٤٧} ^{٦٤٨} ^{٦٤٩} ^{٦٥٠} ^{٦٥١} ^{٦٥٢} ^{٦٥٣} ^{٦٥٤} ^{٦٥٥} ^{٦٥٦} ^{٦٥٧} ^{٦٥٨} ^{٦٥٩} ^{٦٦٠} ^{٦٦١} ^{٦٦٢} ^{٦٦٣} ^{٦٦٤} ^{٦٦٥} ^{٦٦٦} ^{٦٦٧} ^{٦٦٨} ^{٦٦٩} ^{٦٧٠} ^{٦٧١} ^{٦٧٢} ^{٦٧٣} ^{٦٧٤} ^{٦٧٥} ^{٦٧٦} ^{٦٧٧} ^{٦٧٨} ^{٦٧٩} ^{٦٨٠} ^{٦٨١} ^{٦٨٢} ^{٦٨٣} ^{٦٨٤} ^{٦٨٥} ^{٦٨٦} ^{٦٨٧} ^{٦٨٨} ^{٦٨٩} ^{٦٩٠} ^{٦٩١} ^{٦٩٢} ^{٦٩٣} ^{٦٩٤} ^{٦٩٥} ^{٦٩٦} ^{٦٩٧} ^{٦٩٨} ^{٦٩٩} ^{٧٠٠} ^{٧٠١} ^{٧٠٢} ^{٧٠٣} ^{٧٠٤} ^{٧٠٥} ^{٧٠٦} ^{٧٠٧} ^{٧٠٨} ^{٧٠٩} ^{٧١٠} ^{٧١١} ^{٧١٢} ^{٧١٣} ^{٧١٤} ^{٧١٥} ^{٧١٦} ^{٧١٧} ^{٧١٨} ^{٧١٩} ^{٧٢٠} ^{٧٢١} ^{٧٢٢} ^{٧٢٣} ^{٧٢٤} ^{٧٢٥} ^{٧٢٦} ^{٧٢٧} ^{٧٢٨} ^{٧٢٩} ^{٧٣٠} ^{٧٣١} ^{٧٣٢} ^{٧٣٣} ^{٧٣٤} ^{٧٣٥} ^{٧٣٦} ^{٧٣٧} ^{٧٣٨} ^{٧٣٩} ^{٧٤٠} ^{٧٤١} ^{٧٤٢} ^{٧٤٣} ^{٧٤٤} ^{٧٤٥} ^{٧٤٦} ^{٧٤٧} ^{٧٤٨} ^{٧٤٩} ^{٧٥٠} ^{٧٥١} ^{٧٥٢} ^{٧٥٣} ^{٧٥٤} ^{٧٥٥} ^{٧٥٦} ^{٧٥٧} ^{٧٥٨} ^{٧٥٩} ^{٧٦٠} ^{٧٦١} ^{٧٦٢} ^{٧٦٣} ^{٧٦٤} ^{٧٦٥} ^{٧٦٦} ^{٧٦٧} ^{٧٦٨} ^{٧٦٩} ^{٧٧٠} ^{٧٧١} ^{٧٧٢} ^{٧٧٣} ^{٧٧٤} ^{٧٧٥} ^{٧٧٦} ^{٧٧٧} ^{٧٧٨} ^{٧٧٩} ^{٧٨٠} ^{٧٨١} ^{٧٨٢} ^{٧٨٣} ^{٧٨٤} ^{٧٨٥} ^{٧٨٦} ^{٧٨٧} ^{٧٨٨} ^{٧٨٩} ^{٧٩٠} ^{٧٩١} ^{٧٩٢} ^{٧٩٣} ^{٧٩٤} ^{٧٩٥} ^{٧٩٦} ^{٧٩٧} ^{٧٩٨} ^{٧٩٩} ^{٨٠٠} ^{٨٠١} ^{٨٠٢} ^{٨٠٣} ^{٨٠٤} ^{٨٠٥} ^{٨٠٦} ^{٨٠٧} ^{٨٠٨} ^{٨٠٩} ^{٨١٠} ^{٨١١} ^{٨١٢} ^{٨١٣} ^{٨١٤} ^{٨١٥} ^{٨١٦} ^{٨١٧} ^{٨١٨} ^{٨١٩} ^{٨٢٠} ^{٨٢١} ^{٨٢٢} ^{٨٢٣} ^{٨٢٤} ^{٨٢٥} ^{٨٢٦} ^{٨٢٧} ^{٨٢٨} ^{٨٢٩} ^{٨٣٠} ^{٨٣١} ^{٨٣٢} ^{٨٣٣} ^{٨٣٤} ^{٨٣٥} ^{٨٣٦} ^{٨٣٧} ^{٨٣٨} ^{٨٣٩} ^{٨٤٠} ^{٨٤١} ^{٨٤٢} ^{٨٤٣} ^{٨٤٤} ^{٨٤٥} ^{٨٤٦} ^{٨٤٧} ^{٨٤٨} ^{٨٤٩} ^{٨٥٠} ^{٨٥١} ^{٨٥٢} ^{٨٥٣} ^{٨٥٤} ^{٨٥٥} ^{٨٥٦} ^{٨٥٧} ^{٨٥٨} ^{٨٥٩} ^{٨٦٠} ^{٨٦١} ^{٨٦٢} ^{٨٦٣} ^{٨٦٤} ^{٨٦٥} ^{٨٦٦} ^{٨٦٧} ^{٨٦٨} ^{٨٦٩} ^{٨٧٠} ^{٨٧١} ^{٨٧٢} ^{٨٧٣} ^{٨٧٤} ^{٨٧٥} ^{٨٧٦} ^{٨٧٧} ^{٨٧٨} ^{٨٧٩} ^{٨٨٠} ^{٨٨١} ^{٨٨٢} ^{٨٨٣} ^{٨٨٤} ^{٨٨٥} ^{٨٨٦} ^{٨٨٧} ^{٨٨٨} ^{٨٨٩} ^{٨٩٠} ^{٨٩١} ^{٨٩٢} ^{٨٩٣} ^{٨٩٤} ^{٨٩٥} ^{٨٩٦} ^{٨٩٧} ^{٨٩٨} ^{٨٩٩} ^{٩٠٠} ^{٩٠١} ^{٩٠٢} ^{٩٠٣} ^{٩٠٤} ^{٩٠٥} ^{٩٠٦} ^{٩٠٧} ^{٩٠٨} ^{٩٠٩} ^{٩١٠} ^{٩١١} ^{٩١٢} ^{٩١٣} ^{٩١٤} ^{٩١٥} ^{٩١٦} ^{٩١٧} ^{٩١٨} ^{٩١٩} ^{٩٢٠} ^{٩٢١} ^{٩٢٢} ^{٩٢٣} ^{٩٢٤} ^{٩٢٥} ^{٩٢٦} ^{٩٢٧} ^{٩٢٨} ^{٩٢٩} ^{٩٣٠} ^{٩٣١} ^{٩٣٢} ^{٩٣٣} ^{٩٣٤} ^{٩٣٥} ^{٩٣٦} ^{٩٣٧} ^{٩٣٨} ^{٩٣٩} ^{٩٤٠} ^{٩٤١} ^{٩٤٢} ^{٩٤٣} ^{٩٤٤} ^{٩٤٥} ^{٩٤٦} ^{٩٤٧} ^{٩٤٨} ^{٩٤٩} ^{٩٥٠} ^{٩٥١} ^{٩٥٢} ^{٩٥٣} ^{٩٥٤} ^{٩٥٥} ^{٩٥٦} ^{٩٥٧} ^{٩٥٨} ^{٩٥٩} ^{٩٦٠} ^{٩٦١} ^{٩٦٢} ^{٩٦٣} ^{٩٦٤} ^{٩٦٥} ^{٩٦٦} ^{٩٦٧} ^{٩٦٨} ^{٩٦٩} ^{٩٧٠} ^{٩٧١} ^{٩٧٢} ^{٩٧٣} ^{٩٧٤} ^{٩٧٥} ^{٩٧٦} ^{٩٧٧} ^{٩٧٨} ^{٩٧٩} ^{٩٨٠} ^{٩٨١} ^{٩٨٢} ^{٩٨٣} ^{٩٨٤} ^{٩٨٥} ^{٩٨٦} ^{٩٨٧} ^{٩٨٨} ^{٩٨٩} ^{٩٩٠} ^{٩٩١} ^{٩٩٢} ^{٩٩٣} ^{٩٩٤} ^{٩٩٥} ^{٩٩٦} ^{٩٩٧} ^{٩٩٨} ^{٩٩٩} ^{١٠٠٠} ^{١٠٠١} ^{١٠٠٢} ^{١٠٠٣} ^{١٠٠٤} ^{١٠٠٥} ^{١٠٠٦} ^{١٠٠٧} ^{١٠٠٨} ^{١٠٠٩} ^{١٠١٠} ^{١٠١١} ^{١٠١٢} ^{١٠١٣} ^{١٠١٤} ^{١٠١٥} ^{١٠١٦} ^{١٠١٧} ^{١٠١٨} ^{١٠١٩} ^{١٠٢٠} ^{١٠٢١} ^{١٠٢٢} ^{١٠٢٣} ^{١٠٢٤}

57. ^ N. Inami et al. "Synthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition method" *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8** (2007) 292 [free download](#)
58. ^ N. Ishigami; Ago, H; Imamoto, K; Tsuji, M; Iakoubovskii, K; Minami, N (2008). "Crystal Plane Dependent Growth of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on Sapphire". *J. Am. Chem. Soc.* **130** (30): 9918–9924. doi:10.1021/ja8024752. PMID 18597459.
59. ^ JL Pinilla. "Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor" doi:10.1016/j.ijhydene.2007.08.013 *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 4821, 2007. Moliner R, Suelves I, Lázaro MJ, Echevoyen Y, Palacios M
60. ^ N Muradov. "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels". PII: S0360-3199(01)00073-8. *International Journal of Hydrogen Energy* **26**, 1165, 2001.
61. ^ Eftekhari, A.; Jafarkhani, P; Moztafzadeh, F (2006). "High-yield synthesis of carbon nanotubes using a water-soluble catalyst support in catalytic chemical vapor deposition". *Carbon* **44**: 1343. doi:10.1016/j.carbon.2005.12.006.
62. ^ Ren, Z. F.; Huang, ZP; Xu, JW; Wang, JH; Bush, P; Siegal, MP; Provencio, PN (1998). "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass". *Science* **282** (5391): 1105. doi:10.1126/science.282.5391.1105. PMID 9804545.
63. ^ SEM images & TEM images of carbon nanotubes, aligned carbon nanotube arrays, and nanoparticles
64. ^ "Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology" (free download PDF). *Journal of Physics: Conference Series* **61**: 643. 2007.
65. ^ Boyd, Jade, "Rice chemists create, grow nanotube seeds", *Rice University*, 2006-11-17.
66. ^ K. Hata et al. (2004). "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes". *Science* **306** (5700): 1362–1365. doi:10.1126/science.1104962. PMID 15550668.
67. ^ K. Hata et al. (2005). "Kinetics of Water-Assisted Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Revealed by a

- Time-Evolution Analysis". *Physical Review Letters* **95**: 056104. doi:10.1103/PhysRevLett.95.056104.
68. ^ K. Hata, Sumio Iijima *et al.* (2009). "Compact and light supercapacitors from a surface-only solid by opened carbon nanotubes with 2,200 m²/g". *Advanced Functional Materials* **20**: 422–428. doi:10.1002/adfm.200901927.
69. ^ Unidym product sheet SWNT. (free download PDF)
70. ^ Characteristic of Carbon nanotubes by super-growth method (←japanese).
71. ↑ ↗ K.Hata. From Highly Efficient Impurity-Free CNT Synthesis to DWNT forests, CNTsolids and Super-Capacitors. (free download PDF)
72. ^ Takeo Yamada *et al.* (2006). "Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts". *Nature Nanotechnology* **1** (2): 131–136. doi:10.1038/nnano.2006.95. PMID 18654165.
73. ^ Don N. Futaba , Kenji Hata *et al.* (2006). "Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes". *Nature Materials* **5** (12): 987–994. doi:10.1038/nmat1782. PMID 17128258.
74. ^ Singer, J.M. (1959). "Carbon formation in very rich hydrocarbon-air flames. I. Studies of chemical content, temperature, ionization and particulate matter". *Seventh Symposium (International) on Combustion*.
75. ^ Yuan, Liming (2001). "Nanotubes from methane flames". *Chemical physics letters* **340**: 237–241. doi:10.1016/S0009-2614(01)00435-3.
76. ^ Yuan, Liming (2001). "Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes". *Chemical physics letters* **346**: 23–28. doi:10.1016/S0009-2614(01)00959-9.
77. ^ Duan, H. M.; McKinnon, J. T. (1994). "Nanoclusters Produced in Flames". *Journal of Physical Chemistry* **98**: 12815–12818. doi:10.1021/j100100a001.
78. ^ Murr, L. E.; Bang, J.J.; Esquivel, E.V.; Guerrero, P.A.; Lopez, D.A. (2004). "Carbon nanotubes, nanocrystal forms, and complex nanoparticle aggregates in common fuel-gas combustion sources and the ambient air". *Journal of Nanoparticle Research* **6**: 241–251. doi:10.1023/B:NANO.0000034651.91325.40.

79. ^ Vander Wal, R.L. (2002). "Fe-catalyzed single-walled carbon nanotube synthesis within a flame environment". *Combust. Flame* **130**: 37–47. doi:10.1016/S0010-2180(02)00360-7.
80. ^ Saveliev, A.V. (2003). "Metal catalyzed synthesis of carbon nanostructures in an opposed flow methane oxygen flame". *Combust. Flame* **135**: 27–33. doi:10.1016/S0010-2180(03)00142-1.
81. ^ Height, M.J. (2004). "Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes". *Carbon* **42**: 2295–2307. doi:10.1016/j.carbon.2004.05.010.
82. ^ Sen, S.; Puri, Ishwar K (2004). "Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofibers composites containing encapsulated metal particles". *Nanotechnology* **15**: 264–268. doi:10.1088/0957-4484/15/3/005.
83. ↑ ↵ Arnold, Michael S.; Green, Alexander A.; Hulvat, James F.; Stupp, Samuel I.; Hersam, Mark C. (2006). "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation". *Nature Nanotechnology* **1** (1): 60. doi:10.1038/nnano.2006.52. PMID 18654143.
84. ^ Takeshi Tanaka *et al.* (2009). "Simple and Scalable Gel--Based Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes". *Nano Letters* **9** (4): 1497–1500. doi:10.1021/nl8034866. PMID 19243112.
85. ^ T.Tanaka. New, Simple Method for Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes.
86. ^ Takeshi Tanaka *et al.* (2009). "Continuous Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes Using Agarose Gel". *Applied Physics Express* **2**: 125002. doi:10.1143/APEX.2.125002.
87. ^ Huang, X *et al.* (2005). "High-Resolution Length Sorting and Purification of DNA-Wrapped Carbon Nanotubes by Size-Exclusion Chromatography". *Anal. Chem.* **77** (19): 6225–6228. doi:10.1021/ac0508954. PMID 16194082.
88. ^ Mark C Hersam (2008). "Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes". *Nature Nanotechnology* **3** (7): 387–394. doi:10.1038/nnano.2008.135. PMID 18654561.
89. ^ Zheng, M *et al.* (2003). "Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA

- Assembly". *Science* **302** (5650): 1545–1548. doi:10.1126/science.1091911. PMID 14645843.
90. ^ Tu, Helen *et al.* (2009). "DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes". *Nature* **460** (7252): 250–253. doi:10.1038/nature08116. PMID 19587767.
91. ^ Zhang, L *et al.* (2009). "Optical characterizations and electronic devices of nearly pure (10,5) single-walled carbon nanotubes.". *J Am Chem Soc* **131** (7): 2454–2455. doi:10.1021/ja8096674. PMID 19193007.
92. ^ Ding, Lei; Tselev, Alexander; Wang, Jinyong; Yuan, Dongning; Chu, Haibin; McNicholas, Thomas P.; Li, Yan; Liu, Jie (2009). "Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes". *Nano Letters* **9** (2): 800. doi:10.1021/nl803496s. PMID 19159186.
93. ^ M.A. Mohamed; Ambri Mohamed, Mohd; Shikoh, Eiji; Fujiwara, Akihiko (2007). "Fabrication of spintronics device by direct synthesis of single-walled carbon nanotubes from ferromagnetic electrodes" (free download pdf). *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8**: 292. doi:10.1016/j.stam.2007.02.009.
94. ^ K. Sanderson (2006). "Sharpest cut from nanotube sword". *Nature* **444**: 286. doi:10.1038/news061113-11.
95. ^ Reibold, M.; Paufler, P; Levin, AA; Kochmann, W; Pätzke, N; Meyer, DC (November 16, 2006). "Materials:Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre". *Nature* **444** (7117): 286. doi:10.1038/444286a. PMID 17108950.
96. ^ Edwards,Brad C. (2003). *The Space Elevator*. BC Edwards.ISBN 0974651710.
97. ^ Zhang, Mei; Fang, S; Zakhidov, AA; Lee, SB; Aliev, AE; Williams, CD; Atkinson, KR; Baughman, RH (2005). "Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets". *Science* **309** (5738): 1215–1219. doi:10.1126/science.1115311. PMID 16109875.
98. ^ Dalton, Alan B.; Su, Tian; Horng, Tiffany; Chow, Amy; Akira, Shizuo; Medzhitov, Ruslan (2003). "Super-tough carbon-nanotube fibres". *Nature* **423** (4): 703. doi:10.1038/ni1569. PMID 18297073.
99. ^ Postma, Henk W. Ch.; Teepen, T; Yao, Z; Grifoni, M; Dekker, C (2001). "Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room temperature". *Science* **293** (5527): 76. doi:10.1126/science.1061797. PMID 11441175.

100. ^ Collins, Philip G.; Arnold, MS; Avouris, P (2001). "Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown". *Science* **292** (5517): 706–709. doi:10.1126/science.1058782. PMID 11326094.
101. ^ Javey, Ali; Guo, J; Wang, Q; Lundstrom, M; Dai, H (2003). "Ballistic Carbon Nanotube Transistors". *Nature* **424** (6949): 654–657. doi:10.1038/nature01797. PMID 12904787.
102. ^ Javey, Ali; Guo, J; Farmer, D; Wang, Q; Yenilmez, E; Gordon, R; Lundstrom, M; Dai, H (2004). "Self-aligned ballistic molecular transistors and electrically parallel nanotube arrays". *Nano Letters* **4**: 1319–1322. doi:10.1021/nl049222b.
103. ^ Tseng, Yu-Chih; Xuan, Peiqi; Javey, Ali; Malloy, Ryan; Wang, Qian; Bokor, Jeffrey; Dai, Hongjie (2004). "Monolithic Integration of Carbon Nanotube Devices with Silicon MOS Technology". *Nano Letters* **4**: 123–127. doi:10.1021/nl0349707.
104. ^ Gabriel, Jean-Christophe P. (2003). "Large Scale Production of Carbon Nanotube Transistors: A Generic Platforms for Chemical Sensors". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **762**: Q.12.7.1.
105. ^ Nanōmix - Breakthrough Detection Solutions with the Nanoelectronic Sensation Technology
106. ^ Gabriel, Jean-Christophe P.. "Dispersed Growth Of Nanotubes on a substrate". *Patent WO 2004040671A2*.
107. ^ Bradley, Keith; Gabriel, Jean-Christophe P.; Grüner, George (2003). "Flexible nanotube transistors". *Nano Letters* **3**: 1353–1355. doi:10.1021/nl0344864.
108. ^ Armitage, Peter N.. "Flexible nanostructure electronic devices". *United States Patent 20050184641 A1*.^[وصلة مكسورة]
109. ^ K. Kordas; Tóth, G.; Moilanen, P.; Kumpumäki, M.; Vähäkangas, J.; Uusimäki, A.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. (2007). "Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures". *Appl. Phys. Lett.* **90**: 123105. doi:10.1063/1.2714281.
110. ^ "Beyond Batteries: Storing Power in a Sheet of Paper", *EurekaAlert.org*-٠٩-٢٠٠٨ وصل لهذا المسار ٢٠٠٧, ١٣ أغسطس ١٥.
111. ^ "New Flexible Plastic Solar Panels Are Inexpensive And Easy To Make", *ScienceDaily* ٢٠٠٧, ١٩ يوليو ١٩.
112. ^ MIT LEES on Batteries. MIT press release, 2006.

113. ^ Haddon, Robert C.; Laura P. Zanello, Bin Zhao, Hui Hu (16). "Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes". *Nano Letters* **6** (3): 562–567. doi:10.1021/nl051861e.
114. ^ Nanotubes May Heal Broken Bones
115. ^ Simmons, Trevor; Hashim, D; Vajtai, R; Ajayan, PM (2007). "Large Area-Aligned Arrays from Direct Deposition of Single-Wall Carbon Nanotubes". *J. Am. Chem. Soc.* **129** (33): 10088–10089. doi:10.1021/ja073745e. PMID 17663555.
116. ^ Hot nanotube sheets produce music on demand, *New Scientists News*, 31 October 2008
117. ^ Yildirim, T.; Gülseren, O.; Kılıç, Ç.; Ciraci, S. (2000). "Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes". *Physical Review B* **62**: 19. doi:10.1103/PhysRevB.62.12648.
118. ^ Nanotechnology and MRI contrast enhancement, *Future Medicinal Chemistry* March 2010, Vol. 2, No. 3, Pages 491-502
119. ^ Chemical & Engineering News, 9 February 2009, "Nanotube Catalysts", p. 7
120. ↑ ^{١٤} Monthieux, Marc; Kuznetsov, V (2006). "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes" (PDF). *Carbon* **44**: 1621. doi:10.1016/j.carbon.2006.03.019.
121. ^ Радужкевич, Л. В. (1952). "О Структуре Углерода, Образующегося При Термическом Разложении Окиси Углерода На Железном Контакте" (in Russian) (PDF). *Журнал Физической Химии* **26**: 88–95.(dead link)
122. ^ Oberlin, A. (1976). "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition". *Journal of Crystal Growth* **32**: 335–349. doi:10.1016/0022-0248(76)90115-9.
123. ^ Endo ,Morinobu (٢٠٠٢ , ٢٦ أكتوبر). Carbon Fibers and Carbon Nanotubes (Interview, Nagano, Japan). (PDF)
124. ^ Abrahamson, John; Wiles, Peter G.; Rhoades, Brian L. (1999). "Structure of Carbon Fibers Found on Carbon Arc Anodes". *Carbon* **37**: 1873. doi:10.1016/S0008-6223(99)00199-2.
125. ^ Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metals. 1982, #3, pp.12–17 (in Russian)
126. ^ قالب:Ref patent

127. ^ Iijima, Sumio (7 November 1991). "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature* **354**: 56–58. doi:10.1038/354056a0.
128. ^ Mintmire, J.W.; Dunlap, BI; White, CT (1992). "Are Fullerene Tubules Metallic?". *Physical Review Letters* **68** (5): 631–634. doi:10.1103/PhysRevLett.68.631. PMID 10045950.
129. ^ Bethune, D. S.; Klang, C. H.; De Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. (1993). "Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls". *Nature* **363**: 605–607. doi:10.1038/363605a0.