

بررسی روش‌های سنتز الیاف نانولوله‌های کربنی

حسین عشقی^{۱*}، مهدی شنبدی^۱، احمد امیری^۲، سعید زینالی هریس^۲

۱- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

۲- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام نگار: heshghi@um.ac.ir

چکیده

نانولوله‌های کربنی در سال‌های اخیر به دلیل خواص الکتریکی قوی، هدایت حرارتی و گسیل میدان الکترونی بالا، توجه مراکز علمی و تحقیقاتی و حتی مراکز صنعتی جهان را به خود جلب کرده‌اند. از سوی دیگر، چقرمگی و استحکام کششی بسیار بالا، مدول یانگ بالا و چگالی بسیار کم نانولوله‌های کربنی به تولید الیافی مستحکم و سبک وزن بر پایه نانولوله‌های کربنی توسط محققین انجامیده است. اما، علی‌رغم خواص یادشده، طول ناکافی و ناپیوستگی الیاف از چالش‌های پیش روی محققان است که تحقیقات بیشتر به منظور دست‌یابی به الیافی بدون نقص را بیان می‌کند. در این مقاله، به بررسی روش‌های آزمایشگاهی تولید الیاف نانولوله‌های کربنی خواهیم پرداخت. از روش‌های عمده تولید الیاف نانولوله‌های کربنی که در نشریات مختلف انتشار یافته، می‌توان به رسیدن محلول و رسیدن حالت جامد اشاره کرد. روش‌های دیگری نیز، چون رسیدن الکترو فورتیک و دی الکترو فورسیس نیز به صورت محدود گزارش شده‌اند که در ادامه به بررسی آن‌ها خواهیم پرداخت.

کلیدواژه‌ها: نانولوله‌های کربنی، الیاف، رسیدن، استحکام، چقرمگی

۱- مقدمه

بیش به موازات یکدیگر در محور طولی فایبریل قرار می‌گیرند و در بعضی نقاط به وسیله زنجیرهای عرضی به یکدیگر متصل شده‌اند. استحکام کششی، خاصیت کشسانی، طول الیاف و شکل ظاهری آن از جمله عوامل تأثیرگذار بر خواص الیاف است. مثلاً، هر چه طول الیاف بیشتر باشد تماس سطحی آن نیز بیشتر و در نتیجه در یک نخ، درگیری و یکنواختی بهتری شکل می‌گیرد. با این حال، رسیدن الیاف بر سه اصل کشیدن و هم تراز کردن، تاب دادن و پیچیدن استوار است. علاوه بر این، همواره بشر به دنبال دست‌یابی به الیافی با استحکام زیاد و وزن کم بوده است. تار عنکبوت، کولار و دینما از جمله الیاف با استحکام کششی و چقرمگی زیاد به‌شمار می‌آید. در این بین تار عنکبوت از فولاد محکم‌تر، بسیار سبک‌تر و

الیاف، رشته‌های بسیار باریکی‌اند با نسبت طول به قطر زیاد، همراه با کاربردهای متنوع که در کنار هم قرار گرفتن آن‌ها به تولید نخ منجر می‌شود. نخ رشته‌های باریک و بلندی، با اصلی‌ترین کاربرد در صنایع نساجی است. نخ‌ها به طور طبیعی، مصنوعی و یا تلفیقی از این دو تولید می‌شوند. نخ‌های طبیعی از الیاف‌های گیاهی کتان، کنف، پنبه، ابریشم و جانوری پشم و نخ‌های مصنوعی از الیاف شیمیایی سلولز، پلی‌آمید، پلی‌پروپیلن، استات سلولز، پلی‌اتیلن و آکرلیک که ساخته دست بشرند، تشکیل می‌شود. ساختار مولکولی الیاف از مجموع رشته‌های کوچک تری به نام فایبریل به وجود آمده است. هر فایبریل نیز مرکب از مولکول‌های زنجیره‌ای است که کم و

فهرستی از کاربردهای نانولوله‌های کربنی در علوم مختلف از جمله الیاف، باتری‌ها، نانوسیالات، کامپوزیت‌ها و ... درج شده است (جدول (۱)).

در مطالعه حاضر، با توجه به کاربردهای بی‌شمار الیاف نانولوله‌های کربنی در علوم مختلف، به روش‌های تولید آن‌ها پرداخته شده است. از روش‌های تولید الیاف نانولوله‌های کربنی می‌توان به ریسیدن محلول، ریسیدن حالت جامد، و ریسیدن الکتروفوریتیک و دی الکتروفورز اشاره کرد که به شدت به نوع نانولوله‌ها (تک یا چند جداره بودن)، طول و فرایندپذیری آن‌ها بستگی دارد. علاوه بر این، به طور خلاصه، تولید نانولوله‌های کربنی به روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) نیز بررسی شده است.

۲- روش‌های سنتز الیاف نانولوله‌های کربنی

از روش‌های عمده تولید الیاف نانولوله‌های کربنی که در نشریات مختلف انتشار یافته، می‌توان به ریسیدن محلول و ریسیدن حالت جامد اشاره کرد. هرچند روش‌های دیگری چون ریسیدن الکتروفوریتیک و دی الکتروفورز نیز به صورت محدود گزارش شده‌اند. با این حال، در ادامه به بررسی روش‌های ریسیدن نانولوله‌های کربنی پرداخته می‌شود.

انعطاف‌پذیرتر است. این مزایا به تار عنکبوت این خاصیت را بخشیده است که هیچ ماده طبیعی و مصنوعی همانند خود ندیده باشد. تا اینکه محققان با کشف الیاف نانولوله‌های کربنی به این یکه‌تازی تار عنکبوت پایان بخشیدند.

تاریخچه نانولوله‌های کربنی به عنوان موادی منحصر به فرد، به سال ۱۹۹۱ میلادی بر می‌گردد [۱]. این نانو مواد در سال‌های اخیر به دلیل خواص الکتریکی قوی [۲]، رسانایی گرمایی بالا [۳] و گسیل میدانی الکترونی زیاد [۴] مورد توجه مراکز علمی و تحقیقاتی و حتی مراکز صنعتی جهان قرار گرفته است. از سوی دیگر، چقرمگی و استحکام کششی بسیار زیاد، مدول یانگ بالا و چگالی بسیار کم نانولوله‌های کربنی به تولید الیافی فوق‌العاده قوی و سبک وزن بر پایه نانولوله‌های کربنی به دست پژوهشگران انجامیده است [۵-۱۰]. با این حال، تولید الیاف نانولوله‌های کربنی می‌تواند راهی برای ورود به محدوده بالای از کاربردهای ماکروسکوپی باشد. این الیاف می‌تواند برای کاربردهای ماکروسکوپیکی از قبیل جلیقه‌های ضد گلوله و مواد جلوگیری‌کننده از امواج الکترو مغناطیسی مناسب باشند. از این رو، تولید الیاف پیوسته نانولوله‌های کربنی با ساختاری ساده و توانمند می‌تواند گامی مؤثر در تولید این محصول راهبردی شود. در جدول زیر

جدول ۱. کاربرد نانولوله‌های کربنی در علوم مختلف

کاربرد نانولوله‌های کربنی	زمینه علمی	پارامترهای برجسته تحقیق	مراجع
الیاف	شیمی و مکانیک	استحکام کششی، چقرمگی، رسانایی الکتریکی	[۵-۱۰]
نانوسیال	شیمی- مکانیک	انتقال گرما، سنتز	[۱۱-۱۵]
کامپوزیت	مکانیک	توزیع‌پذیری همگن، استحکام کششی	[۱۶-۱۷]
خاصیت ضد میکروبی	بیوشیمی	غشاء سلولی، توزیع‌پذیری همگن	[۱۸-۲۲]
باتری	شیمی	ظرفیت	[۲۳]
ذخیره سازی هیدروژن	شیمی	ظرفیت	[۲۴]
حسگر	الکترونیک	گزینش پذیری، سطح شیمیایی	[۲۵]
ترانزیستور	الکترونیک	گزینش پذیری، سنتز	[۲۶-۲۷]

۲-۱ رسیدن محلول

روش رسیدن محلول شامل فرایندی چهار مرحله‌ای است که در آن ابتدا سوسپانسیونی پایدار به منظور تولید الیاف تشکیل می‌شود. سپس عملیات اختلاط و رسیدن سوسپانسیون انجام می‌شود و الیاف به صورت جامد کشیده می‌شوند. در آخرین مرحله شستشو، خشک کردن و حرارت دهی انجام می‌شود [۲۸]. با این حال، روش‌های رسیدن محلول بر پایه بسپارها، فعال‌کننده‌های سطحی و اسیدها انجام می‌شود. در این نوع رسیدن، نانولوله‌های کربنی به واسطه ناپایداری در حلال‌های قطبی، مانند آب، به ترتیب، با ایجاد پیوند کوالانسی و غیرکوالانسی میان حلال قطبی و اسیدها، و نیز بسپارها و فعال‌کننده‌های سطحی سوسپانسیونی پایدار را تشکیل می‌دهند. با این حال، عامل دار کردن غیرکوالانسی روشی آسان، سریع، و ارزان برای افزودن خواص مفید به نانولوله‌های کربنی محسوب می‌شود. سطح نانولوله‌های کربنی با نیروی واندروالز ذاتی خود قادرند نوعی برهمکنش $\pi-\pi$ را با ترکیبات آروماتیک چند هسته‌ای، بسپارها و فعال‌کننده‌های سطحی برقرار کنند. عامل دار کردن غیرکوالانسی نانولوله‌های کربنی در قیاس با عامل دار کردن کوالانسی دارای دو مزیت به قرار زیر است. یکی از مزیت‌های روش غیرکوالانسی عدم تغییر ساختار نانولوله‌های کربنی است. یکی دیگر از مزایای این روش از این قرار است که شرایط عملیاتی و فرایند آماده‌سازی مواد معمولاً ساده و شدنی است. اما، این نوع عامل دار کردن دارای عیب و ایرادی نیز هست. تشکیل فوم و کاهش سطح ویژه نانولوله از ایرادهای بارز عامل دار کردن غیرکوالانسی محسوب می‌شود. با این حال، عامل دار کردن کوالانسی نیز به دلیل تشکیل پیوندهای دائمی بر روی سطح نانولوله‌های کربنی به تشکیل سوسپانسیون پایدار تا چندین ماه می‌انجامد [۱۱، ۱۴-۱۵].

۲-۱-۱ رسیدن محلول بر پایه بسپار

مجموعه‌های بسپاری موادی مفیدند که برای ساخت سوسپانسیون‌های پایدار محتوی نانولوله‌های کربنی به کار می‌روند. به طور خلاصه، چند راه حل با هدف ساخت سوسپانسیون پایدار نانولوله‌های کربنی بر پایه بسپارها ارائه شده است. این روش‌ها شامل مخلوط کردن فیزیکی مواد در حلال‌ها، بسپارش تک پاره در حضور نانولوله‌های کربنی و عامل دار کردن غیرکوالانسی نانولوله‌های کربنی

است. بسپارهای همگنی مانند پلی وینیل پیرولیدن (PVP)، پلی وینیل الکل (PVA)، پلی استیرین سولفاتان [۲۹]، پلی اتیلن اکساید- پلی پروپیلن اکساید [۳۰]، پلی استایرن- پلی اکریلیک اسید [۳۱] می‌توانند مقادیر بالایی از نانولوله‌ها را در خود پراکنده کنند که مقالات زیادی نیز در این زمینه منتشر شده است. ناکاشیما و همکارانش [۳۲] با استفاده از یک کوپلیمر اکریل آمید و پیرین به عنوان حمل‌کننده اکریل آمید توانستند توزیع همگنی از نانولوله‌های کربنی را در محیط آبی به وجود آورند. بسپارش درجا بر روی نانولوله‌ها، ساخت سوسپانسیون‌های با رویه بسپاری را ممکن می‌کند. والتر و همکارانش از طریق بسپارش اکسایشی، نانولوله‌های کربنی چند جداره را در پلی آنیسیدین جای دادند [۳۳].

ویگولو و همکارانش [۳۴] برای اولین بار به تهیه الیاف نانولوله‌های کربنی تک جداره در حضور پلی وینیل الکل در آب پرداخت. محلول به طور هم‌زمان با از دست دادن حلال، منجمد و کشیده می‌شود و به صورت هم‌ترازی الیاف نانولوله به شکل ساختار نهایی الیاف تولید می‌کند. آن‌ها انعقاد را موجب شتاب در جریان تولید الیاف معرفی کردند. البته راهکارهای مختلفی به منظور توسعه الیاف محتوی نانولوله‌های کربنی تک جداره به منظور بهبود خواص مکانیکی و الکتریکی وجود دارد. مثلاً، الیاف را می‌توان از طریق متورم کردن در حلال پلی وینیل الکل و خشک کردن آن در حین عملیات کشیدن تولید کرد [۳۵]. این روش به بهبود مدول یانگ (تا ۴۰ گیگاپاسکال) و استحکام کششی (تا ۲۳۰ مگاپاسکال) الیاف می‌شود.

انتقال بار بین نانولوله‌های کربنی و پلی وینیل الکل در الیاف نانولوله‌های کربنی محتوی پلی وینیل الکل بسیار موثر است. در واقع، استحکام کششی این الیاف یک درجه بالاتر از الیاف منعقد شده بدون پلی وینیل الکل است. با این حال، حضور بسپار در بین نانولوله‌ها توافق مناسبی با خواص الکتریکی دارد. خواص الکتریکی می‌تواند با کشش الیاف حین رسیدن تا $200 \Omega \cdot \text{cm}$ بهبود یابد [۳۶].

۲-۱-۲ رسیدن محلول بر پایه فعال‌کننده‌ی سطحی

برای پراکنده سازی نانولوله‌های کربنی در محلول‌های آبی می‌توان از فعال‌کننده‌های سطحی استفاده کرد. صمغ عربی (GA)، ستیل تری متیل آمونیم بروماید (CTAB)، سدیم دودسیل سولفات

۲-۱-۳ رسیدن محلول بر پایه اسید

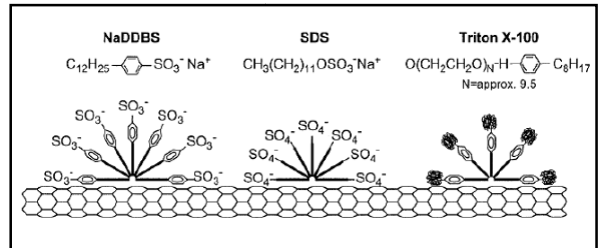
عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی به روش‌های متفاوتی انجام می‌شود. هدف اصلی عامل‌دار کردن افزودن خواص ویژه به نانولوله و نیز افزایش فعالیت شیمیایی آن برای برهمکنش با سایر مواد است. با این حال، استفاده از عامل‌دار کردن کووالانسی در فرایندهای سنتز سوسپانسیون پایدار سبب افزایش درجه عامل‌دار کردن می‌شود. روش‌های مختلفی برای عامل‌دار کردن کووالانسی نانولوله‌های کربنی وجود دارد که عبارت‌اند از مخلوط کردن در حالت سونیک، بمباران یونی و استفاده از اسیدهای قوی.

اسید شویی نانولوله‌های کربنی برای حذف هم‌زمان مقادیری از کربن‌های بی‌نظم و فلزات موجود در مرحله تولید نانولوله‌های کربنی که معمولاً شامل کبالت و آهن انجام می‌شود. اسیدها، علاوه بر حذف ناخالصی فلزی، گروه‌های عاملی کربوکسیل را بر روی جداره نانولوله‌های کربنی می‌نشانند. به منظور حذف اسیدهای اضافی و توقف واکنش، شستشوی نانولوله‌های کربنی با حلال‌های مختلف از قبیل دی‌متیل فرمامید انجام می‌شود [۱۴]. دمای خشک کردن نانولوله‌های کربنی نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. گاهی دماهای بالا باعث جدا شدن یا حرکت گروه‌های عاملی شکل گرفته بر روی نانولوله‌های کربنی می‌شود. در اکثر مقالات منتشر شده در نشریات مختلف این عملیات در بازه دمایی ۲۵ تا ۸۰ درجه سلسیوس گزارش شده است. با این حال، دمای ۷۰°C بیشترین آمار استفاده را به خود اختصاص داده است [۴۲-۴۳].

اسیدهایی از قبیل سولفوریک، نیتریک، کلریدریک و ... به علت بهای ارزان، نسبت به بسپارها می‌تواند برای تولید تجاری ایف مصنوعی با عملکرد بالا به کار گرفته شوند. اسیدها با ایجاد پیوند کووالانسی تقریباً پیوندی محکم و دائمی بر روی سطح نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌کنند. از سوی دیگر، نانولوله‌ها با پروتون رانشی الکتروستاتیک خود در تعاملات و اندروالسی به صورت خود به خودی عمل می‌کنند. بسته به نوع غلظت اسید، سه نوع رژیم متفاوت مشاهده می‌شود. در غلظت‌های کم، نانولوله‌ها در اسید به طور تصادفی عامل‌دار می‌شوند. در غلظت‌های متوسط، تعادل دوفازی بین فاز مایع و بلوری مشاهده می‌شود. در غلظت‌های بالاتر یک محلول کاملاً بلوری تشکیل می‌شود [۴۴].

اساس رسیدن در غیاب بسپار، با تغییر pH امکان‌پذیر می‌شود.

(SDS)، سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) و تریتون از نوع TX-100 نمونه‌هایی از این موادند [۱،۲،۳]. ایسلام و همکارانش [۳۷] میزان پراکندگی نانولوله‌های کربنی تک جداره متصل شده به فعال‌کننده‌های سطحی SDS، TX-100 و SDBS را در محیط آبی مورد بررسی قرار دادند (شکل (۱)). مطابق با نتایج آن‌ها، بیشترین میزان پراکنده شدن به ترتیب مربوط به SDS، TX-100 و SDBS است.



شکل ۱. جذب فعال‌کننده‌های سطحی بر روی نانولوله‌های کربنی [۳۷]

SDBS و TX-100 دارای بخش بنزنی‌اند و پیوندهای π - π قوی‌تری را بر نانولوله‌های کربنی تشکیل می‌دهند، اما SDBS نسبت به TX-100 بهتر پراکنده می‌شود. اشکال TX-100 به ممانعت فضایی گروه‌های موجود در رأس این ترکیب مربوط می‌شود که بر همین اساس چگالی گروه‌های موجود بر روی سطح نانولوله‌های کربنی کم می‌شود.

غلظت فعال‌کننده‌های سطحی به کار رفته برای شکل‌گیری سوسپانسیون پایدار بسیار مهم است. اگر مقدار آن بیش از حد کم باشد، موجب ثبات ناکافی و اگر مقدار آن بیش از حد باشد، فشار اسمزی بیش از حد باعث تجمع نانولوله‌ها در سوسپانسیون می‌شود. البته، استفاده از فعال‌کننده‌های سطحی با وزن مولکولی کم نیز سبب به هم پیوستگی نانولوله‌های کربنی می‌شود که عمل رسیدن را تقریباً ناممکن می‌کند [۳۸]. با این حال، خالص‌سازی اولیه نانولوله‌های کربنی در شتاب بخشیدن به واکنش عامل‌دار شدن، موثر است [۳۹-۴۰].

نری و همکارانش [۴۱] ایف نانولوله‌های کربنی اکسید شده را که در محلول آبی پلی‌وینیل الکل پراکنده شده بود تولید کردند. آن‌ها خواص ایف تولیدی را با ایف نانولوله‌های کربنی اکسید شده محتوای فعال‌کننده سطحی SDS مقایسه کردند. نتایج آنان نشان داد که چقرمگی ایف مشابه و مقاومت بهتر شده است اما استحکام کششی و مدول یانگ کمتر شده است.

وارد حمام شستشوی استن یا دی اتیل اتر می‌شود. در روش رسیدن بر پایه اسید بدون کوچک‌ترین کششی، الیاف وارد حمام شستشو می‌شوند [۴۶-۴۵].

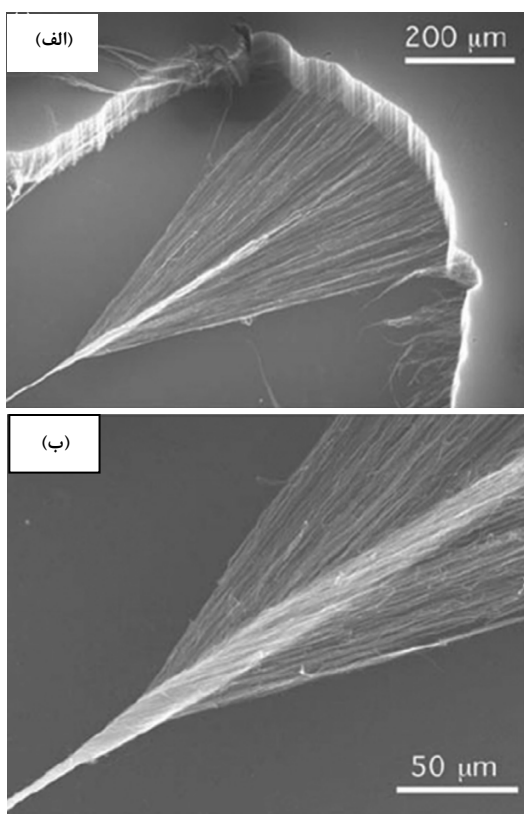
در جدول (۲) خلاصه‌ای از بررسی‌های آزمایشگاهی منتشر شده در نشریات مختلف مبنی بر رسیدن محلول نانولوله‌های کربنی درج شده است.

بر اثر انعقاد از طریق افزودن اسید، pH در محیط خنثی را به کمتر از یک می‌رساند [۶]. روش رسیدن بر پایه اسید و بسیار تقریباً یکسان است. روش رسیدن بدین ترتیب است که ابتدا سوسپانسیون پایدار از نانولوله‌های کربنی تشکیل داده و از طریق یک سرنگ به درون حمام انعقاد تزریق می‌کنیم. در رسیدن بر پایه بسیار از شاخه دیگر بسیار تزریق می‌شود و با انعقاد هر دو، بعد از خروج با کشیده شدن به صورت الیافی ژل مانند به دور قرقره پیچیده شده و

جدول ۲. شرایط سنتز رسیدن محلول نانولوله‌های کربنی و جزئیات تولید الیاف در نشریات مختلف

نویسندگان [مرجع]	سال انتشار	سوسپانسیون	غلظت (wt.%)	طول CNT (µm)	قطر CNT (nm)	مدول الیاف CNT (GPa)	استحکام الیاف CNT (GPa)	سختی الیاف CNT (GPa)	مقاومت الکتریکی (Ω.cm)	هدایت الکتریکی (10 ⁴ S/m)	
باتنی و همکاران [۴۷]	۲۰۱۲	MWCNT / پلی اتیلن گلاکول	۵							۹۴	
			۱۰							۹۷/۳	
			۱۵				۱۷۸	۱۷/۳۰۳			۹۸/۸
		SWCNT / پلی اتیلن گلاکول	۲۰	۳۰-۱۰	۱۰	۱۷۸	۱۷/۹۲				۱۰۰/۵
			۵			۱۸۴	۴۶/۸۴۹				۱۲۴
			۱۰			۲۰۰	۱۸/۴۳۳				۱۲۹
			۱۵								۱۳۵
	۲۰								۱۴۳		
پروت و همکاران [۴۸]	۲۰۰۹	MWCNT / پلی آمید	۱			۱/۷					
			۲/۵			۲/۷					
			۵			۴/۲					
			۷		۱۵-۱۰	۵/۱					
		پلی آمید	۱			۰/۹					
			۲/۵			۱/۷					
			۵			۲/۴					
	۷			۳/۳							
ویگولو و همکاران [۳۴]	۲۰۰۰	SWCNT / پلی وینیل الکل	۵			۱۵	۰/۱۵	۲/۲۵			
ویگولو و همکاران [۳۵]	۲۰۰۲				۴۰	۰/۲۳	۰/۸۲				
بادایر و همکاران [۳۶]	۲۰۰۴	SWCNT / پلی وینیل الکل	۵			-	-	-	۰/۰۱	۱۰	
دالتون و همکاران [۴۹]	۲۰۰۳	SWCNT / پلی وینیل الکل				۸۰	۱/۸	۵۷۰			
اشتینتز و همکاران [۵۰]	۲۰۰۵	SWCNT			۱	۲		-	۰/۱۵	-	
کوزلوو و همکاران [۵۱]	۲۰۰۵	SWCNT / پلی وینیل الکل	۵			۱۲	۰/۰۶۵	-	۰/۱۵	۱/۴	
		DWCNT / پلی وینیل الکل	۵								
اریکسون و همکاران [۷]	۲۰۰۴	SWCNT / سولفوریک اسید			۱	۱۲۰	۰/۱۱۶	-	۰/۰۰۰۲	۲۰	

استحکام کششی، مقاومت به خزش بالا و رسانش الکتریکی بالا بودند. آنان انعطاف پذیری بالای الیاف سنتز شده پس از گرم شدن در هوا را نیز در 450°C به مدت یک ساعت و یا مدت زمانی که در نیتروژن مایع غوطه ور است، گزارش کردند. ژیا و همکارانش [۹۱] استحکام کششی الیاف نانولوله‌های کربنی تولیدی بر پایه Forest را بررسی و مطالعه کردند. بنابر نتایج آنان، استحکام کششی الیاف سنتز شده بر پایه Forest، کمتر از استحکام کششی الیاف‌های رایجی چون کولار، الیاف کربن و دینما است. آنان این اتفاق را ناشی از عدم یکپارچگی الیاف سنتز شده بر پایه Forest دانستند. هرچند قطر نانولوله‌های کربنی کمتر از الیاف کربنی است. نتایج مشابهی توسط اتکینسون و همکاران [۷۹]، لیو و همکاران [۶۷-۶۹]، لی و همکاران [۷۰-۷۱] و اینوو و همکاران [۵۲] گزارش شده است. با این حال، در شکل (۲) تصاویر ریزبین الکترونی از الیاف تولید شده به روش ریسیدن بر پایه Forest بر روی ویفر سیلیکونی را مشاهده می‌کنید. با پر پیچ و خم کردن نانولوله‌های کربنی در طول، می‌توان الیافی با طول زیاد به دست آورد.



شکل ۲. ریزبین الکترونی عبوری (TEM) از الیاف نانولوله‌های کربنی [۶]

۲-۲ ریسیدن حالت جامد

۱-۲-۲ ریسیدن خشک بر پایه CNT Forest

ریسیدن نانولوله‌های کربنی می‌تواند به صورت ریسیدن خشک از نوع Forest انجام شود. در این روش، تعداد زیادی از رشته‌های نانولوله‌های کربنی به صورت عمودی و هم‌تراز بر روی بستری که عموماً متشکل از جنس سیلیکون، رشد می‌یابد و الیاف تولید می‌شوند. ریسیدن الیاف نانولوله‌های کربنی بر پایه Forest روشی دو مرحله‌ای است. در مرحله اول، نانولوله رشد داده می‌شود و در مرحله بعد با کشیدن انبوه نانولوله‌های کربنی الیاف نانولوله‌های کربنی تشکیل می‌شوند. بر همین اساس، تلفیق سنتز نانولوله‌های کربنی و الیاف با یکدیگر، یکی از بارزترین مزایای این نوع ریسیدن است. یکی دیگر از مزایای این روش، کنترل پارامترهای نانولوله‌های کربنی از قبیل طول، قطر و فاصله بین نانولوله‌ها به طور مستقل است. بنابراین، اثر پارامترهای یادشده در بالا بر خواص الیاف تولیدی، می‌تواند به راحتی بررسی شود. به طور کلی، مراحل تولید الیاف نانولوله‌های کربن بر پایه Forest را می‌توان به این صورت تشریح کرد که ابتدا باید سطحی هموار و مسطح برای نشان دادن کاتالیزگر فراهم شود. سپس، با قرار دادن سطح حاوی کاتالیزگر در کوره و عبور گاز حاوی منبع کربنی و نیز گازهای حامل، دمای کوره را تا دمای از پیش تعیین شده می‌رسانند. در نهایت، نانولوله‌های کربنی به صورت آرایه بر روی سطح تشکیل می‌شود. آن‌ها را بیرون می‌کشند و الیاف نانولوله‌های کربنی را ایجاد می‌کنیم. در این روش، عامل اصلی برای تشکیل الیاف، برهمکنش واندروالس بین نانولوله‌های کربنی است.

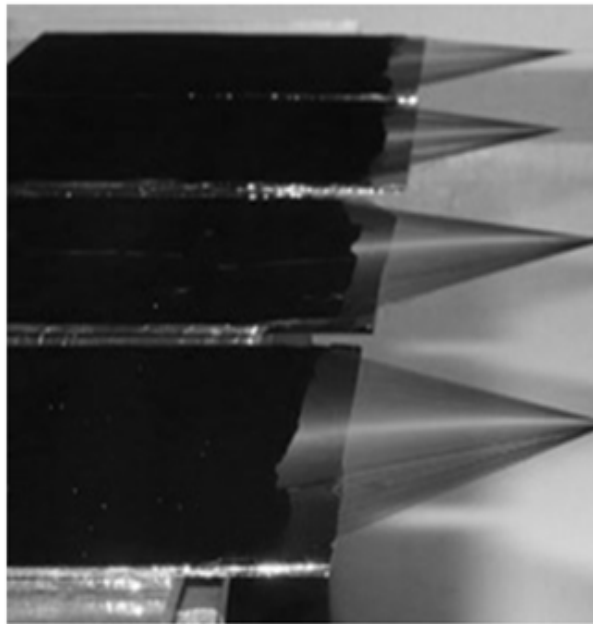
ژینگ و همکارانش [۵] برای نخستین بار روش ریسیدن خشک بر پایه CNT Forest را گزارش کردند. آنان نشان دادند که آرایه‌های نانولوله‌های کربنی می‌تواند به صورت خود به خودی به سادگی تا بالاتر از ۳۰ سانتی‌متر در طول و ۲۰۰ میکرون در پهنا و با خارج شدن به صورت هم‌تراز، الیاف تولید کنند. همچنین، آنان گزارش کردند که استحکام کششی و رسانایی الکتریکی الیاف تولیدی با گرم کردن آن‌ها در دمای بالا افزایش یافته است. در کاری مشابه، ژنگ و همکارانش [۶] دو سال بعد، در دانشگاه تگزاس الیاف نانولوله‌های کربنی با استحکام بالاتر از ۴۶۰ مگا پاسکال را تولید کردند. الیاف‌های سنتز شده بر خلاف الیاف‌های معمولی دارای

تا ۹۰۰ درجه سلسیوس در یک کوره لوله‌ای شکل حرارت داده شده و سپس منبع هیدروکربنی (متان، اتیلن و استیلن) با زمان ماندی مشخص از روی آن عبور داده می‌شود. مواد رشد یافته بر روی مواد کاتالیزوری جمع‌آوری و تا دمای اتاق خنک می‌شود. کاتالیزورهای مناسب برای این روش نانوذرات فلزی واسطه نظیر آهن، کبالت و نیکل‌اند که بر روی یک پایه نظیر آلومینا قرار گرفته‌اند. سمتگیری عالی و نیز کنترل موقعیت در ابعاد نانومتری، با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی به دست می‌آید. همچنین، با استفاده از این روش می‌توان قطر و آهنگ رشد نانولوله‌ها را کنترل کرد. با این حال، با استفاده از کاتالیزورهای فلزی مناسب به‌جای نانولوله‌های چند جداره، می‌توان نانولوله‌های تک جداره نیز تولید کرد [۶۶].

۲-۲-۲ رسیدن مستقیم بر پایه CNT Aergel

رسیدن مستقیم روشی تک مرحله‌ای و شامل تولید لیاف نانولوله‌های کربنی بدون محدودیت طولی است. سنتز لیاف نانولوله‌های کربنی با رسیدن مستقیم در فاز بخار یک راکتور عمودی (gas-phase CVD) در دمای بالاتر از 1000°C صورت می‌پذیرد. برای رسیدن مستقیم بر اساس رسوب بخار شیمیایی - فاز گاز، منبع کربنی یک پارامتر اساسی است. در واقع، برای تشکیل نانولوله‌های کربنی بهتر است منبع کربنی شامل اکسیژن باشد (مانند استون، دی اتیل اتر و ...). تا رسیدن موفق‌تر صورت گیرد. با این حال، استفاده از هیدروکربن‌های آروماتیک برای تشکیل نانولوله‌های کربنی، به دلیل افزایش تولید کربن‌های آمورف پیشنهاد نمی‌شود [۸]. در روش رسیدن مستقیم عوامل کلیدی دیگر، چون قطر، طول و تعداد جداره‌های نانولوله‌های کربنی نیز بر موفقیت‌آمیز بودن تولید لیاف مرغوب تأثیرگذارند. انتخاب مناسب کاتالیزگر و مدت زمان واکنش راهی برای کنترل تعداد جداره‌ها و طول است [۷۵، ۷۰]. کارور و همکارانش [۹۵] با استفاده از رسوب بخار شیمیایی - فاز گاز نشان داد که در صورت کنترل شدت جریان کاتالیزگر می‌توان به لیافی با خواص مکانیکی بهبود یافته دست یافت. این امر می‌تواند موجب افزایش مقدار نانولوله‌های تک جداره و یا منجر به طول‌تر شدن نانولوله‌ها شود.

تا امروز فناوری رسیدن بر پایه CNT Forest بدون تغییر باقی‌مانده است. با این حال، دو سازوکار کلی می‌توان برای فناوری رسیدن بر پایه CNT Forest ارائه داد. بنابر سازوکار اول، یا به بیانی دیگر مدل اول، که نیروهای واندروالس بین نانولوله‌های هم‌تراز موجب کشیده شدن مداوم نانولوله‌ها از انبوه نانولوله‌های کربنی را امکان‌پذیر می‌کند. بر اساس این مدل، سطح تمیز نانولوله‌های کربنی از مهم‌ترین عوامل تضمینی بر رسیدن توانمند بر پایه Forest است. مدل دوم اتصال نانولوله‌های کربنی به دسته‌های نانولوله‌ها برای رسیدن مداوم یک لیاف نانولوله‌های کربنی از انبوه نانولوله‌های کربنی را ارائه می‌کند (شکل (۳)).



شکل ۳. تهیه لیاف نانولوله‌های کربنی به روش Forest [۱۰]

در جدول (۳) خلاصه‌ای از بررسی‌های آزمایشگاهی منتشر شده در نشریات مختلف روی شرایط سنتز لیاف نانولوله‌های کربنی از نوع Forest درج شده است.

در جدول (۴) خلاصه‌ای از بررسی‌های آزمایشگاهی انتشار یافته در نشریات مختلف روی شرایط تولید نانولوله‌های کربنی با روش‌های رسوب بخار شیمیایی (CVD) درج شده است. روش رسوب بخار شیمیایی یکی از متداول‌ترین و کارآمدترین روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی است. در این روش مواد کاتالیزوری تا دمای ۶۰۰

جدول ۳. شرایط سنتز ریسیدن نانولوله های کربنی از نوع Forest و جزئیات تولید ایف در نشریات مختلف

نویسندگان [مرجع]	سال انتشار	روش CVD*	کاتالیست	ضخامت کاتالیست (nm)	منبع کربنی (secm)	گاز حامل (secm)	نرخ جریان کلی (secm)	دما (°C)	قطر CNT (nm)	ارتفاع آرایه‌های CNT (mm)	استحکام ایف CNT (GPa)	سختی ایف CNT (GPa)	هدایت الکتریکی (10 ⁴ S/m)
ژینگ و همکاران [۵]	۲۰۰۲	CVD	آهن	۵	اتیلن	آرگون	۱۰۰۰	۷۰۰	-۱۴ ۱۸	-۰/۰۳ ۰/۲۴	-	-	
ژنگ و همکاران [۶]	۲۰۰۴	AP-CVD	آهن	۵	استیلن (۵٪ مولی)	هلیم	۵۸۰	۶۸۰	۱۵-۸	۰/۴۶-۰/۱۵	-	۳	
اینوو و همکاران [۵۲]	۲۰۰۸	FC-CVD	کلرید آهن	-	استیلن	-	=	۸۲۰	-۳۰ ۵۰	۲/۱	-	-	
قمس و همکاران [۵۳]	۲۰۱۲	FC-CVD	کلرید آهن	-	استیلن	-	-	-	۴۰	۲	۱/۰۶۸	۵۵	
مین و همکاران [۵۴]	۲۰۱۳	CVD	آهن	۲/۳	استیلن (۵٪ مولی)	هلیم	۶۵۰	۶۷۰	۱۰	۰/۳۵	۲/۵	۱۲۱	
میاو و همکاران [۵۵]	۲۰۱۲	CVD	آهن	۲/۵	استیلن (۵٪ مولی)	هلیم	۷۰۰	۶۸۰	۱۰-۴	۰/۳۵	-	-	
ریکاردیس و همکاران [۵۶]	۲۰۰۶	CVD	نیکل	۱۲۰-۴۰	استون	-	-	-	-	-	-	-	
میاو و همکاران [۵۷]	۲۰۱۱	CVD	آهن	۲/۵	استیلن (۵٪ مولی)	هلیم	۷۰۰	۶۸۰	۱۰-۴	۰/۳۵	-	-	
گیلویی و همکاران [۵۸]	۲۰۱۱	AP-CVD	آهن	۴	استیلن	هلیم	۲۴۵	۷۰۰	۱۵	۰/۳	-	-	
جاکوینک و همکاران [۵۹]	۲۰۱۲	CVD	-	-	اتیلن	هیدروژن	-	-	-	۴	-	-	
میاو و همکاران [۶۰]	۲۰۱۱	CVD	آهن	۲/۵	استیلن (۵٪ مولی)	هلیم	۷۰۰	۶۸۰	۱۰-۴	۰/۳۵	-	-	
دینگ و همکاران [۶۱]	۲۰۱۲	CVD	آهن	۲/۳	استیلن (۵٪ مولی)	هلیم	۶۵۰	۶۷۰	۱۰	۰/۴	-	-	
ایراتسو و همکاران [۶۲]	۲۰۰۹	AP-CVD	آهن	۵	استیلن (۵٪ مولی)	هلیم	۵۸۰	۶۸۰	۱۵-۸	۰/۴۶-۰/۱۵	-	-	
وی و همکاران [۶۳]	۲۰۰۶	CVD	آهن	۵	اتیلن	آرگون	۱۰۰۰	۷۰۰	-۱۴ ۱۸	-۰/۰۳ ۰/۲۴	-	-	
برادفورد و همکاران [۶۴]	۲۰۰۸	AP-CVD	آهن	۵	استیلن (۵٪ مولی)	هلیم	۵۸۰	۶۸۰	۱۵-۵	۰/۴۶-۰/۱۵	-	-	
فروغی و همکاران [۶۵]	۲۰۱۲	AP-CVD	آهن	۵	استیلن (۵٪ مولی)	هلیم	۵۸۰	۶۸۰	۱۰	۰/۳	-	-	

* رسوب بخار شیمیایی (CVD)، رسوب بخار شیمیایی در فشار اتمسفر (AP-CVD)، رسوب بخار شیمیایی شناور در کاتالیزگر (FC-CVD)

جدول ۴. شرایط سنتز نانولوله‌های کربنی و جزئیات تولید آن‌ها در نشریات مختلف

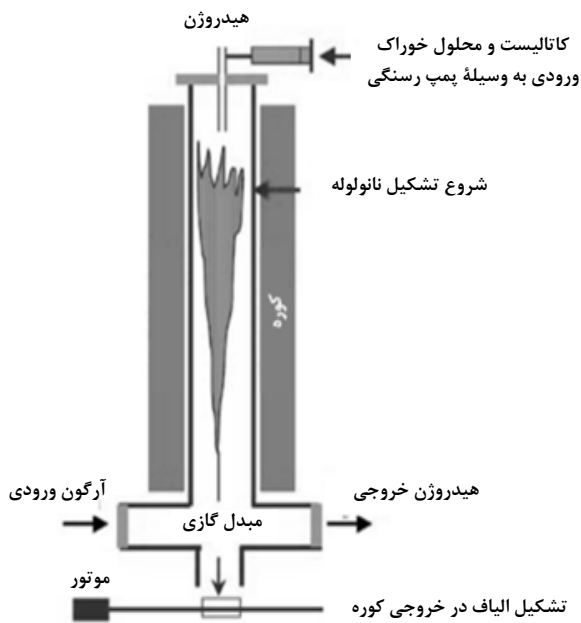
هدایت الکتریکی (10^4 S/m)	سختی الیاف CNT (GPa)	استحکام الیاف CNT (GPa)	ارتفاع آرایه‌های CNT (mm)	قطر CNT (nm)	دما ($^{\circ}$ C)	نرخ جریان کلی (sccm)	گاز حامل (sccm)	منبع کربنی (sccm)	ضخامت کاتالیست (nm)	کاتالیست	روش CVD*	سال انتشار	نویسندگان [مرجع]
-	-	-	-	-	-۶۰۰ ۶۸۰	۳۳۰	آرگون	استیلن (۳۰)	۵-۳	آهن	CVD	۲۰۰۵	لیو و همکاران [۶۷]
-	-	-	-	۶/۲	۶۸۰	۳۳۰	آرگون (۲۰۰) هیدروژن (۱۰۰)	-	۰/۲	-	-	-	لیو و همکاران [۶۸]
-	-	-	۰/۹	۶/۸	۶۸۰	۴۶۰	آرگون (۳۰۰) هیدروژن (۱۰۰)	استیلن (۳۰)	۲/۲	آهن	AP-CVD	۲۰۰۸	لیو و همکاران [۶۸]
-	-	-	۰/۳۶	۹/۲	۶۶۰	۴۳۰	آرگون (۳۰۰) هیدروژن (۱۰۰)	-	۵	-	-	-	لیو و همکاران [۶۹]
۹/۱	۵۶-۴۸	۱/۱-۰/۶۳	-	-	-۶۸۰ ۷۲۰	۵۵۰	هیدروژن	استیلن (۵۰۰)	۵/۵-۳/۵	آهن	CVD	۲۰۱۰	لیو و همکاران [۶۹]
-	-	-	-	-	-۶۰۰ ۶۸۰	۳۳۰	آرگون	اتیلن (۱۰۰)	۱-۰/۳	آهن	CVD	۲۰۰۶	لی و همکاران [۷۰]
-	-	-	۰/۵	۱۵-۱۰	۷۵۰	۵۰۰	آرگون	اتیلن (۲۰۰)	۵	آهن	CVD	۲۰۰۶	لی و همکاران [۷۱]
-	-	-	۱	۱۰	-	-	-	-	۱	-	-	-	لی و همکاران [۷۱]
-	-	-	۳/۷	۱۵	۷۵۰	۹۱۰	آرگون (۳۰۰) هیدروژن (۵۰۰)	اتیلن (۱۱۰)	۱	آهن	AP-CVD	۲۰۱۰	لی و همکاران [۷۲]
-	۷۴	۰/۵۶۴	-	-	-۶۲۰ ۷۰۰	۴۳۷	آرگون	استیلن (۱۲)	۵/۵-۳/۵	آهن	AP-CVD	۲۰۰۶	ژنگ و همکاران [۷۳]
-	۷۴	۰/۵۶۴	-	-	-۶۸۰ ۷۲۰	۵۵۰	هیدروژن	استیلن (۵۰۰)	-	-	LP-CVD	-	ژنگ و همکاران [۷۳]
-	-۱۰۰ ۲۶۳	۳/۳-۱/۳۵	۱-۰/۳	۷	۷۵۰	۲۰۰	آرگون (۰/۹۴) هیدروژن (۰/۶)	اتیلن (۱۰۰)	۱۰	آهن	CVD	۲۰۰۷	ژنگ و همکاران [۷۴]
۴/۱-۱/۷	-۸۹ ۳۳۰	۱/۹۱-۰/۱۷	۰/۶۵	۱۰	۷۵۰	۲۰۰	آرگون (۰/۹۴) هیدروژن (۰/۶)	اتیلن (۱۰۰)	۱	آهن	CVD	۲۰۰۷	ژنگ و همکاران [۷۵]
-	۳۰-۷	۰/۶-۰/۳	۱	~۱۰	۷۵۰	۶۸۰	آرگون (۳۵۰) هیدروژن (۱۸۰)	اتیلن (۱۵۰)	۲	آهن	CVD	۲۰۰۸	ژنگ و همکاران [۷۶]
-	-	-	۰/۲	۸۰-۱۵	۸۰۰	۷۰۰	آرگون (۰/۹۵) هیدروژن (۰/۵)	اتیلن (۱۰۰)	-	فروسن	FC-CVD	۲۰۰۹	ژنگ و همکاران [۷۷]
-	-	۰/۳-۰/۲۴	۰/۷-۰/۲	۴۰-۳۰	۸۱۰	۸۰۰	آرگون (۰/۸۰) هیدروژن (۰/۲۰)	سیکلو هگزان ml/h (۵)	-	فروسن	FC-CVD	۲۰۱۰	ژنگ و همکاران [۷۸]
-	-۱۰۰ ۲۶۳	۳/۵-۱/۳۵	۱-۰/۳	۷	۷۵۰	۲۰۰	آرگون (۰/۹۴) هیدروژن (۰/۶)	اتیلن (۱۰۰)	۱۰	آهن	CVD	۲۰۰۷	اتکینسون و همکاران [۷۹]

جدول ۴. شرایط سنتز نانولوله‌های کربنی و جزئیات تولید آن‌ها در نشریات مختلف (ادامه)

نویسندگان [مرجع]	سال انتشار	روش CVD*	کاتالیست	ضخامت کاتالیست (nm)	منبع کربنی (sccm)	گاز حامل (sccm)	نرخ جریان کلی (sccm)	دما (°C)	قطر CNT (nm)	ارتفاع آرایه‌های CNT (mm)	استحکام ایلف CNT (GPa)	سختی ایلف CNT (GPa)	هدایت الکتریکی (10 ⁴ S/m)
وی و همکاران [۸۰]	۲۰۰۷	LP-CVD	آهن	۵	استیلن (۵۰۰)	هیدروژن	۵۵۰	-۶۸۰ ۷۲۰	-	-	-	-	-
پنگ و همکاران [۸۱]	۲۰۰۸	CVD	آهن	-	اتانول	آرگون (۰/۹۴) هیدروژن (۰/۶)	-	-۸۰۰ ۸۵۰	۳۹	-	۰/۳۵	-	۲۵۰
شیمیزو و همکاران [۸۲]	۲۰۰۹	FC-CVD	کلرید آهن	-	استیلن	-	-	۸۲۰	-	۱/۵	-	-	-
ترن و همکاران [۸۳]	۲۰۰۹	CVD	آهن	۵	استیلن (%mol) (۵)	هلیم	۵۸۰	۶۸۰	-۷/۵ ۸/۵	۰/۴-۰/۳	۱/۴-۰/۹۷	-	-
سیرس و همکاران [۸۴]	۲۰۱۰	CVD	آهن	۵	استیلن (%mol) (۵)	هلیم	۶۵۰	۶۷۰	۱۵-۱۰	۰/۳۵	۰/۵۸	-	-
هئنه و هاوکینز [۸۵]	۲۰۱۰	CVD	آهن	۲/۳	استیلن (%mol) (۵)	هلیم	۶۵۰	۶۷۰	۱۰	۰/۴	-	-	-
هونه و همکاران [۸۶]	۲۰۱۱	CVD	آهن	۲	استیلن (۲۵)	آرگون	۱۰۰۰ ۱۰۲۵	۶۸۰	-۶/۶ ۱۰/۵ -۸/۷ ۱۰/۶	۰/۲۶-۰/۲۴ ۰/۳۸-۰/۲۱	۰/۱۸-۰/۴ ۰/۱۸۵-۰/۶	-	-
لیپرو و همکاران [۸۷]	۲۰۱۰	CVD	آهن	۲	استیلن (۷%vol) ()	آرگون (۰/۶۳) هیدروژن (۰/۳۷)	۸۰۰	۷۰۰	۱۱/۱	-	۰/۳	-	۳/۵
ینگ و همکاران [۸۸]	۲۰۱۰	Py-CVD	فروسن	-	پلی پروپیلن	آرگون (۵۰۰) هیدروژن (۳۰)	۵۳۰	۸۰۰	-۲۲/۶ ۳۶	۰/۱۸	-	-	-
فنگ و همکاران [۸۹]	۲۰۱۰	AP-CVD	آهن	۵	استیلن (%mol) (۵)	هلیم	۵۸۰	۶۸۰	۱۲	۰/۳۹-۰/۱۶	۰/۱۸	-	-
ژنگ و همکاران [۹۰]	۲۰۱۰	CVD	آهن	۰/۸	اتیلن	آرگون هیدروژن اکسیژن	-	۷۵۰	-	۱/۴	۱۰۰	-	-
ژی و همکاران [۹۱]	۲۰۱۱	CVD	آهن	-	اتیلن	آرگون هیدروژن	-	-۶۶۰ ۷۵۰	۶	۰/۲۶	۱/۱۷	۵۳/۵	-
موسامه و همکاران [۹۲]	۲۰۱۱	CVD	آهن	۲/۳	استیلن (۱۰۰)	هلیم (۴۰۰۰) هیدروژن (۱۰۰)	۴۲۰۰	-	۱۰	۰/۴۵	۰/۴۶	-	۳
لیما و همکاران [۹۳]	۲۰۱۱	CVD	آهن	۳-۱	استیلن (۵۰)	آرگون (۷۵۰) هیدروژن (۱۰۰)	۹۰۰	۷۰۰	۹	۰/۳۵	-	-	-
سوزوکی و همکاران [۹۴]	۲۰۱۱	FC-CVD	کلرید آهن	-	استیلن	-	-	۸۲۰	-	۲/۴	-	-	-

* رسوب بخار شیمیایی (CVD)، رسوب بخار شیمیایی در فشار اتمسفر (AP-CVD)، رسوب بخار شیمیایی فشار کم (LP-CVD)، رسوب بخار شیمیایی شناور در کاتالیزگر (Py-CVD)، رسوب بخار شیمیایی پیرولیز (FC-CVD)

که سطح مقطع دایره‌ای دارد و پس از پایین آمدن در طول راکتور به دور یک میله استوانه پیچیده می‌شود [۹۹-۱۰۰].



شکل ۴. طرح نموداری تولید الیاف نانولوله‌های کربنی به روش مستقیم [۱۰۱-۱۰۰]

در جدول (۵) خلاصه‌ای از بررسی‌های آزمایشگاهی منتشر شده در نشریات مختلف روی شرایط تولید الیاف نانولوله‌های کربنی با روش رسیدن مستقیم درج شده است.

۲-۳ رسیدن الکتروفور تیک و دی الکتروفورز

باتنی و همکاران به تولید الیاف نانولوله‌های کربنی چند جداره و تک جداره هم راستا با محور لیف در حضور میدان الکتریکی پرداختند. آنان اثر افزودن نانولوله‌های کربنی به بسیار پلی اتیلن گلایکول را در حضور لیف پلی اکریل نیتریل را موجب بهبود خواص مکانیکی و الکتریکی الیاف گزارش کردند. برای تولید الیاف، ابتدا نانولوله‌های کربنی در محلول دی متیل فرمامید پراکنده شده و سوسپانسیونی تشکیل می‌شود. سپس سوسپانسیون یادشده در بالا در لیف تجاری پلی اکریل نیتریل مخلوط شده و از پلیمر پلی اتیلن گلایکول غیر یونی برای بهبود پراکندگی نانولوله‌های کربنی در سوسپانسیون استفاده گردیده است [۱۰۸-۱۱۰].

ژو و همکارانش [۹۸] برای اولین بار روش رسیدن مستقیم را گزارش کردند. آنان موفق به تولید الیاف نانولوله‌های کربنی تک جداره به طول تقریبی ۲۰ سانتی متر با استفاده از منبع کربنی نرمال هگزان شدند. همچنین، آنان گزارش کردند که استحکام کششی، چقرمگی، رسانایی الکتریکی و مقاومت الکتریکی الیاف تولیدی به ترتیب ۱/۲ گیگا پاسکال، ۴۹ تا ۷۷ گیگا پاسکال و $1.0 \times 10^{-5} - 2.0 \times 10^{-4}$ S/cm و $5 \Omega \cdot \text{cm}$ به دست آمده است. لی و همکارانش دو سال بعد با منبع کربنی اتانول الیاف نانولوله‌های کربنی را تولید کردند [۸]. آنان به این نتیجه رسیدند که برای تشکیل الیاف نانولوله‌های کربنی پیوسته، منبع کربنی حاوی اکسیژن ضروری است. کوزیول و همکارانش [۱۰۴] با رسیدن مستقیم، الیافی با استحکام کششی و چقرمگی بسیار بالا را تولید کردند. آنان حداکثر استحکام کششی و چقرمگی الیاف تولیدی را، به ترتیب، ۳۵۷ و ۸/۸ گیگا پاسکال گزارش کردند.

اخیراً معلوم شده است که می‌توان الیاف نانولوله‌های کربنی را بر پایه کتان تولید کرد [۹۶-۹۷]. سی و همکارانش [۹۶] در سال ۲۰۰۷ میلادی شروع به تولید الیاف پیوسته نانولوله‌های کربنی بر پایه کتان کردند. آنان دلیل استفاده از نانولوله‌های کربنی در ماده‌ای مرطوب و متراکمی چون کتان را قوی‌تر کردن کنش و واکنشها مطرح کردند. ژنگ و همکارانش [۹۷] تولید الیاف کتان- نانولوله‌های کربنی را با بهره‌گیری از رسوب بخار شیمیایی در حضور کاتالیزگر کلرید آهن و کبالت و منبع کربنی- اکسیژنی اتانول گزارش کردند. آنان دلیل استفاده از نانولوله‌های کربنی در کتان را فقدان نیروی کافی به منظور هم‌تراز کردن و چگالی پایین نانولوله‌ها در کتان اعلام کردند. که این امر موجب نفوذ نانولوله‌های کربنی در کتان را فراهم می‌کند. با این حال، طول الیاف نانولوله‌های کربنی به روش رسیدن مستقیم که ابتدا تا ۲۰ سانتی متر گزارش شده است [۹۸] پس از یک دهه به طول یک کیلومتر رسیده است [۹].

در شکل (۴) طرح نموداری تولید الیاف نانولوله‌های کربنی به روش رسیدن مستقیم را مشاهده می‌کنید. مطابق شکل، کاتالیزگر به همراه منبع کربنی- اکسیژنی به کمک پمپ سرنگی وارد کوره واکنش می‌شود. هیدروژن و یا آرگون و یا ترکیب هر دو، به عنوان گاز حامل وارد کوره می‌شوند. ائروژل حاصل استوانه‌ای توخالی است

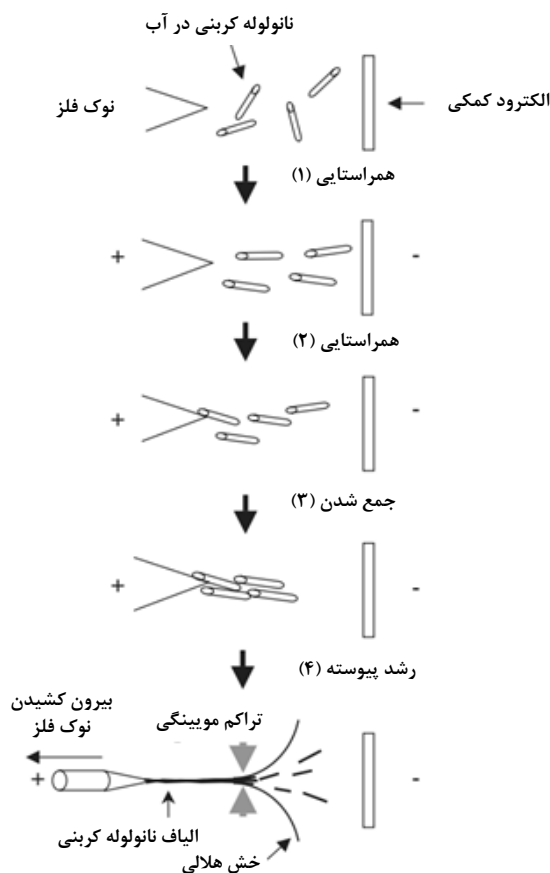
جدول ۵. شرایط سنتز ریسیدن نانولوله‌های کربنی آروژل و جزئیات تولید ایف در نشریات مختلف

هدایت الکتریکی (10 ⁵ S/m)	سختی ایف CNT (GPa)	استحکام م ایف CNT (GPa)	قطر CNT (nm)	دما (°C)	نرخ جریان گاز حامل (mL/min)	گاز حامل (sccm)	منبع کربنی (sccm)	نرخ تزریق واکنش دهنده (mL/h)	کاتالیست (Fe/S) (wt%)	سال انتشار	نویسندگان [مرجع]
۲-۱/۴۳	۷۷-۴۹	۱/۲	۱/۷-۱/۱	۱۱۵۰	۲۵۰	هیدروژن	هگزان	۳۰	(g/mL) / ۰/۴ ۰/۰۱۸	۲۰۰۲	ژو و همکاران [۹۸]
۸/۳	-	۱-۰/۱	SW:1.6-3.5 MW:30	-۱۰۵۰ ۱۲۰۰	۸۰۰-۴۰۰	هیدروژن	اتانول	۱۵-۴/۸	-۲/۳ / ۱-۴ ۰/۲۳	۲۰۰۴	لی و همکاران [۸]
-	۳۰-۵	-۰/۱۴ ۱/۴۶	-	۱۱۸۰	-۴۰۰ ۱۰۰۰	هیدروژن / آرگون	اتانول، اتیلن گلیکول، هگزان	۷/۵-۲	-۰/۰۲۲ / ۰/۰۰۹ ۰/۰۱-۰/۰۳	۲۰۰۵	موتا و همکاران [۱۰۲]
-	-	-	۲۰-۱۵	۱۱۸۰	۶۰۰	هیدروژن	اتانول	۷	۲/۳ / ۱/۵	۲۰۰۷	موتا و همکاران [۱۰۳]
-	-۶۵ ۱۶۰	-۱/۲ ۲/۲	DW:5-10	۱۳۰۰	۱۵۰۰	هیدروژن	اتانول	۷	۲ / ۰/۳	۲۰۰۷	موتا و همکاران [۹۹]
-	-۷۸ ۳۵۷	-۱/۳ ۸/۸	DW:4-10	-۱۰۵۰ ۱۲۰۰	۸۰۰-۴۰۰	هیدروژن	اتانول	۱۵-۴/۸	-۲/۳ / ۱-۴ ۰/۲۳	۲۰۰۷	کازول و همکاران [۱۰۴]
۸	۵۰	۱	-	-	-	-	-	-	-	۲۰۰۸	استانو و همکاران [۱۰۵]
۰/۸	-	-۰/۱۲ ۰/۱۴	۴/۶-۱/۳	۱۱۷۰	۳۰۰-۱۰۰	آرگون	استون	۱۲	۳/۱ / ۰/۵	۲۰۱۰	فنگ و همکاران [۱۰۶]
۵	-	-۰/۴ ۱/۲۵	۱۰-۸	۱۱۷۰	۱۰۰۰	هیدروژن	استون	۸	۱/۶ / ۰/۸	۲۰۱۰	ژونگ و همکاران [۹]
-	-	۰/۲۹۹	DW:1-2	-	-	-	-	-	-	۲۰۰۷	سی و همکاران [۹۶]
-	-	۰/۱۹	MW:~250	-	-	-	اتانول	-	-	۲۰۰۷	ژنگ و همکاران [۹۷]
-	-	-	-	۱۲۰۰	۱۰۰۰	هیدروژن	فروسن (۰/۰/۲) تیوفن (۰/۰/۸)	۱۰	-	۲۰۱۲	لی و همکاران [۱۰۷]

تعداد زیادی از رشته‌های نانولوله‌های کربنی به صورت عمودی و هم تراز بر روی بستر سیلیکونی رشد می‌کند و در مرحله بعد با کشیدن انبوه نانولوله‌های کربنی الیاف نانولوله‌های کربنی تولید می‌شود. رسیدن مستقیم بر پایه آئروژل تک مرحله‌ای استوار است و شامل تولید الیاف نانولوله‌های کربنی بدون محدودیت طولی است. سنتز الیاف نانولوله‌های کربنی با رسیدن مستقیم در فاز بخار یک راکتور عمودی در دمای بالاتر از 1000°C انجام می‌شود. با این حال، با توجه به نواقصی چون پیوسته نبودن الیاف، عدم پایداری مطلوب نانولوله‌های کربنی در سوسپانسیون‌ها و ... در روش‌های یادشده در بالا، تحقیقات بیشتر به منظور بهبود این نواقص پیشنهاد می‌شود.

۴- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو ایران، به دلیل حمایت‌های مالی از این پروژه سپاسگزاری می‌کنند.



شکل ۵. مراحل تشکیل الیاف نانولوله‌های کربنی

به روش دی الکترو فورز [۱۱۱]

در این روش، در دو سر سوسپانسیون حاوی نانولوله‌های کربنی که در آن لیف نیز وجود دارد، ولتاژی برقرار می‌شود. با برقرار شدن ولتاژ لیف به عنوان الکتروود مثبت عمل می‌کند و نانولوله‌های کربنی با بار منفی ذاتی خود جذب لیف می‌شوند. به بیان دیگر، نانولوله‌ها به صورت الکتروفورتیک به سمت لیف با بار مثبت مهاجرت می‌کنند. با این حال، مطالعات مشابهی توسط اودین و همکاران انجام شده است [۱۱۰].

در روش دی الکترو فورز از میدان الکتریکی جریان متناوب برای تولید الیاف نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود که به صورت محدود گزارش شده است. با برقراری میدان نانولوله‌ها در طول محور لیف هم تراز می‌شوند. تنگ و همکارانش [۱۱۱] با تشکیل سوسپانسیون نانولوله‌های کربنی در محیط آبی الیاف تولید کردند. آنان با برقرار کردن میدان الکتریکی جریان متناوب نانولوله‌های موجود در سوسپانسیون آبی را هم راستا کردند. با رشد و مهاجرت نانولوله‌ها با بار منفی ذاتی خود به سمت بار مثبت و تراکم ایجاد شده الیاف تشکیل شده است. در این روش، غلظت سوسپانسیون و سرعت کشش از عوامل تأثیرگذار بر قطر الیاف‌اند. در شکل (۵) مراحل تشکیل الیاف به روش دی الکترو فورز را مشاهده می‌کنید.

۳- نتیجه‌گیری

در حال حاضر، با توجه به کاربردهای روز افزون الیاف‌های نانولوله‌های کربنی در حوزه‌های مختلف، به نظر می‌رسد در سال‌های پیش رو شاهد پیشرفت‌هایی در زمینه‌های تحقیقاتی در زمینه تولید پیوسته الیاف نانولوله‌های کربنی باشیم. بر همین اساس، روش‌های مختلف رسیدن الیاف نانولوله‌های کربنی مطالعه و بررسی شد. از روش‌های تولید الیاف نانولوله‌های کربنی می‌توان به رسیدن محلول، رسیدن حالت جامد و رسیدن الکتروفورتیک و دی الکترو فورز اشاره کرد. روش‌های رسیدن محلول بر پایه پلیمرها، فعال‌کننده‌های سطحی و اسیدها انجام می‌شود. در این روش، ابتدا سوسپانسیونی پایدار به منظور تولید الیاف تشکیل و سپس عملیات اختلاط و رسیدن سوسپانسیون انجام می‌شود. رسیدن حالت جامد به دو صورت حالت خشک بر پایه Forest و حالت مستقیم بر پایه آئروژل انجام می‌شود. تفاوت این دو نوع رسیدن حالت جامد در دو و تک مرحله‌ای بودن رسیدن الیاف نانولوله‌های کربنی است. در روش رسیدن خشک از نوع Forest،

- [1] Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354(6348), 56-58, (1991).
- [2] Ebbesen, T., Lezec, H., Hiura, H., Bennett, J., Ghaemi, H., Thio, T., "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes", *Nature*, 382, (1996).
- [3] Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., McEuen, P., "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes", *Physical review letters*, 87(21), 215502, (2001).
- [4] De Heer, W. A., Chatelain, A., Ugarte, D., "A carbon nanotube field-emission electron source", *Science*, 270(5239), 1179-1180, (1995).
- [5] Jiang, K., Li Q., Fan, S., "Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns", *Nature*, 419(6909), 801-801, (2002).
- [6] Zhang, M., Atkinson, K. R., Baughman, R. H., "Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology", *Science*, 306(5700), 1358-1361, (2004).
- [7] Ericson, L. M., Fan, H., Peng, H., Davis, V. A., Zhou, W., Sulpizio, J., Wang, Y., Booker, R., Vavro, J., Guthy, C., "Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers", *Science*, 305(5689), 1447-1450, (2004).
- [8] Li, Y.-L., Kinloch, I. A., Windle, A. H., "Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis", *Science*, 304(5668), 276-278, (2004).
- [9] Zhong, X. H., Li, Y. L., Liu, Y. K., Qiao, X. H., Feng, Y., Liang, J., Jin, J., Zhu, L., Hou, F., Li, J. Y., "Continuous multilayered carbon nanotube yarns", *Advanced materials*, 22(6), 692-696, (2010).
- [10] Jayasinghe, C., Amstutz, T., Schulz, M. J., Shanov, V., "Improved processing of carbon nanotube yarn", *Journal of Nanomaterials*, 2013, 7, (2013).
- [11] Shanbedi, M., Zeinali Heris, S., Baniadam, M., Amiri, A., Maghrebi, M., "Investigation of heat-transfer characterization of EDA-MWCNT/DI-water nanofluid in a two-phase closed thermosyphon", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(3), 1423-1428, (2012).
- [12] Azizi, M., Hosseini, M., Zafarnak, S., Shanbedi, M., Amiri, A., "Experimental Analysis of Thermal Performance in a Two-Phase Closed Thermosyphon Using Graphene/Water Nanofluid", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(29), 10015-10021, (2013).
- [13] Shanbedi, M., Zeinali Heris, S., Baniadam, M., Amiri, A., "The Effect of Multi-Walled Carbon Nanotube/Water Nanofluid on Thermal Performance of a Two-Phase Closed Thermosyphon", *Experimental Heat Transfer*, 26(1), 26-40, (2013).
- [14] Amiri, A., Shanbedi, M., Eshghi, H., Zeinali Heris, S., Baniadam, M., "Highly dispersed multiwalled carbon nanotubes decorated with Ag nanoparticles in water and experimental investigation of the thermophysical properties", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(5), 3369-3375, (2012).
- [15] Shanbedi, M., Zeinali Heris, S., Amiri, A., Baniadam, M., "Improvement in Heat Transfer of a Two-Phased Closed Thermosyphon Using Silver-Decorated MWCNT/Water", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(8), 1086-1096, (2014).
- [16] Ajayan, P., Stephan, O., Colliex, C., Trauth, D., "Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite", *Science*, 265(5176), 1212-1214, (1994).
- [17] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Giannaris, C., Rubio, A., "Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness", *Advanced materials*, 12(10), 750-753, (2000).
- [18] Zare Zardini, H., Amiri, A., Shanbedi, M., Maghrebi, M., Baniadam, M., "Enhanced antibacterial activity of amino acids-functionalized multi walled carbon nanotubes by a simple method", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, 196-202, (2012).
- [19] Amiri, A., Zare Zardini, H., Shanbedi, M., Maghrebi, M., Baniadam, M., Tolueinia, B., "Efficient method for functionalization of carbon nanotubes by lysine and improved antimicrobial activity and water-dispersion", *Materials Letters*, 72, 153-156, (2012).
- [20] Zare Zardini, H., Amiri, A., Shanbedi, M., Memarpour-Yazdi, M., Asoodeh, A., "Studying of antifungal activity of functionalized multiwalled carbon nanotubes by microwave-assisted technique", *Surface and Interface Analysis*, 45(3), 751-755, (2013).
- [21] Zare Zardini, H., Davarpanah, M., Shanbedi, M., Amiri, A., Maghrebi, M., Ebrahimi, L., "Microbial toxicity of ethanolamines-multi walled carbon nanotubes", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102(6), 1774-1781 (2014).
- [22] Amiri, A., Memarpour-Yazdi, M., Shanbedi, M., Eshghi, H., "Influence of different amino acid groups on the free radical scavenging capability of multi walled carbon nanotubes", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 101(8), 2219-2228, (2013).
- [23] Zhang, H. X., Feng, C., Zhai, Y. C., Jiang, K. L., Li, Q. Q., Fan, S. S., "Cross-Stacked Carbon Nanotube Sheets Uniformly Loaded with SnO₂ Nanoparticles: A Novel Binder-Free and High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries", *Advanced materials*, 21(22), 2299-2304, (2009).
- [24] Dillon, A. C., Jones, K., Bekkedahl, T., Kiang, C., Bethune, D., Heben, M., "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature*, 386(6623), 377-379, (1997).

- [25] Zhao, H., Zhang, Y., Bradford, P. D., Zho, U. Q., Jia, Q., Yuan, F. G., Zhu, Y., "Carbon nanotube yarn strain sensors", *Nanotechnology*, 21(30), 305502, (2010).
- [26] Tans, S. J., Verschueren, A. R., Dekker, C., "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature*, 393(6680), 49-52, (1998).
- [27] Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T., Dekker, C., "Logic circuits with carbon nanotube transistors", *Science*, 294(5545), 1317-1320, (2001).
- [28] Schulz, M. J., Kelkar, A. D., Sundaresan, M. J., "Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials", CRC Press, 2005.
- [29] O'Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C., Tour, J., Ausman, K. D., Smalley, R. E., "Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping", *Chemical Physics Letters*, 342(3), 265-271, (2001).
- [30] Shvartzman-Cohen, R., Levi-Kalisman, Y., Nativ-Roth, E., Yerushalmi-Rozen, R., "Generic approach for dispersing single-walled carbon nanotubes: the strength of a weak interaction", *Langmuir*, 20(15), 6085-6088, (2004).
- [31] Kang, Y., Taton, T. A., "Micelle-encapsulated carbon nanotubes: a route to nanotube composites", *Journal of the American Chemical Society*, 125(19), 5650-5651, (2003).
- [32] Nakashima, N., Okuzono, S., Tomonari, Y., Murakami, H., "Solubilization of carbon nanotubes with a pyrene-carrying polymer in water," *Transactions-Materials Research Society of Japan*, 29(2), 525-528, (2004).
- [33] Valter, B., Ram, M. K., Nicolini, C., "Synthesis of multiwalled carbon nanotubes and poly (o-anisidine) nanocomposite material: Fabrication and characterization of its Langmuir-Schaefer films", *Langmuir*, 18(5), 1535-1541, (2002).
- [34] Vigolo, B., Penicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Pailler, R., Journet, C., Bernier, P., Poulin, P., "Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes", *Science*, 290(5495), 1331-1334, (2000).
- [35] Vigolo, B., Poulin, P., Luca, S. M., Launois, P., Bernier, P., "Improved structure and properties of single-wall carbon nanotube spun fibers", *Applied Physics Letters*, 81(7), 1210-1212, (2002).
- [36] Badaire, S., Pichot, V., Zakri, C., Poulin, P., Launois, P., Vavro, J., Guthy, C., Chen, M., Fischer, J. E., "Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes", *Journal of Applied Physics*, 96(12), 7509-7513, (2004).
- [37] Islam, M., Rojas, E., Bergey, D., Johnson, A., Yodh, A., "High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water", *Nano Letters*, 3(2), 269-273, (2003).
- [38] Barisci, J. N., Tahhan, M., Wallace, G. G., Badaire, S., Vaugien, T., Maugey, M., Poulin, P., "Properties of Carbon Nanotube Fibers Spun from DNA-Stabilized Dispersions", *Advanced Functional Materials*, 14(2), 133-138, (2004).
- [39] Li, J., Chen, S., Sheng, G., Hu, J., Tan, X., Wang, X., "Effect of surfactants on Pb (II) adsorption from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes", *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 551-558, (2011).
- [40] Kathi, J., Rhe, e K. Y., Lee, J. H., "Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6), 800-809, (2009).
- [41] Néri, W., Maugey, M., Miaudet, P., Derré, A., Zakri, C., Poulin, P., "Surfactant-Free Spinning of Composite Carbon Nanotube Fibers", *Macromolecular rapid communications*, 27(13), 1035-1038, (2006).
- [42] Amiri, A., Maghrebi, M., Baniadam, M., Zeinali Heris, S., "One-pot, efficient functionalization of multi-walled carbon nanotubes with diamines by microwave method", *Applied Surface Science*, 257(23), 10261-10266, (2011).
- [43] Liu, J., Vigolo, B., Dossot, M., Fort, Y., Ehrhardt, J. J., McRae, E., "Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes", *Carbon*, 45(4), 885-891, (2007).
- [44] Davis, V. A., Ericson, L. M., Parra-Vasquez, A. N. G., Fan, H., Wang, Y., Prieto, V., Longoria, J. A., Ramesh, S., Saini, R. K., Kittrell, C., "Phase behavior and rheology of SWNTs in superacids", *Macromolecules*, 37(1), 154-160, (2004).
- [45] Shin, S.R., Lee, C. K., So, I., Jeon J. H., Kang, T. M., Kee, C., Kim, S. I., Spinks, G. M., Wallace, G. G., Kim, S. J., "DNA-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Fibers for supercapacitors and Artificial Muscles", *Advanced Materials*, 20(3), 466-470, (2008).
- [46] Li, Q., Li, Y., Zhang, X., Chikkannanavar, S. B., Zhao, Y., Dangelewicz, A. M., Zheng, L., Doorn, S. K., Jia, Q., Peterson, D. E., "Structure-Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers", *Advanced Materials*, 19(20), 3358-3363, (2007).
- [47] Bateni, F., Hosseini Ravandi, S. A., Valipouri, A., "Structural characterization and investigation of selected properties of hybrid yarn coated with carbon nanotube composite nanofibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2), 1143-1151, (2012).
- [48] Perrot, C., Piccione, P. M., Zakri, C., Gaillard, P., Poulin, P., "Influence of the spinning conditions on the structure and properties of polyamide 12/carbon nanotube composite fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 114(6), 3515-3523, (2009).

- [49] Dalton, A. B., Collins, S., Munoz, E., Razal, J. M., Ebron, V. H., Ferraris, J. P., Coleman, J. N., Kim, B. G., Baughman, R. H., "Super-tough carbon-nanotube fibres", *Nature*, 423(6941), 703-703, (2003).
- [50] Steinmetz, J., Glerup, M., Paillet, M., Bernier, P., Holzinger, M., "Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method", *Carbon*, 43(11), 2397-2400, (2005).
- [51] Kozlov, M. E., Capps, R. C., Sampson, W. M., Ebron, V. H., Ferraris, J. P., Baughman, R. H., "Spinning Solid and Hollow Polymer-Free Carbon Nanotube Fibers", *Advanced Materials*, 17(5), 614-617, (2005).
- [52] Inoue, Y., Kakihata, K., Hirono, Y., Horie, T., Ishida, A., Mimura, H., "One-step grown aligned bulk carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters*, 92(21), 213113-213115, (2008).
- [53] Ghemes, A., Minami, Y., Muramatsu, J., Okada, M., Mimura, H., Inoue, Y., "Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube yarns spun from ultra-long multi-walled carbon nanotube arrays", *Carbon*, 50(12), 4579-4587, (2012).
- [54] Min, J., Cai, J. Y., Sridhar, M., Easton, C. D., Gengenbach T., McDonnell, J., Humphries, W., Lucas, S., "High performance carbon nanotube spun yarns from a crosslinked network", *Carbon*, 52, 520-527, (2013).
- [55] Miao, M., "Production, structure and properties of twistless carbon nanotube yarns with a high density sheath", *Carbon*, 50, 4973-4983, (2012).
- [56] Riccardis, M. D., Carbone, D., Makris, T. D., Giorgi, R., Lisi, N., Salernitano, E., "Anchorage of carbon nanotubes grown on carbon fibres", *Carbon*, 44(4), 671-674, (2006).
- [57] Miao, M., "Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns", *Carbon*, 49(12), 3755-3761, (2011).
- [58] Fallah Gilvaei, A., Hirahara, K., Nakayama, Y., "In-situ study of the carbon nanotube yarn drawing process", *Carbon*, 49(14), 4928-4935, (2011).
- [59] Jakubinek, M. B., Johnson, M. B., White, M. A., Jayasinghe, C., Li, G., Cho, W., Schulz, M. J., Shanov, V., "Thermal and electrical conductivity of array-spun multi-walled carbon nanotube yarns", *Carbon*, 50(1), 244-248, (2012).
- [60] Miao, M., Hawkins, S. C., Cai, J. Y., Gengenbach, T. R., Knott, R., Huynh, C. P., "Effect of gamma-irradiation on the mechanical properties of carbon nanotube yarns", *Carbon*, 49(14), 4940-4947, (2011).
- [61] Deng, F., Rujisamphan, N., Liu, C., Maezono, Y., Hawkins, S. C., Huynh, C. P., Ismat Shah, S., Ni, C., "Grafting polymer coatings onto the surfaces of carbon nanotube forests and yarns via a photon irradiation process", *Applied Physics Letters*, 100(21), 213109-213111, (2012).
- [62] Obraztsov, A. N., Lyashenko, D. A., Fang, S., Baughman, R. H., Obraztsov, P. A., Garnov, S. V., Svirko, Y. P., "Photon drag effect in carbon nanotube yarns", *Applied Physics Letters*, 94(23), 231112-231114, (2009).
- [63] Wei, Y., Weng, D., Yang, Y., Zhang, X., Jiang, K., Liu, L., Fan, S., "Efficient fabrication of field electron emitters from the multiwalled carbon nanotube yarns", *Applied Physics Letters*, 89(6), 063101-063103, (2006).
- [64] Bradford, P. D., Bogdanovich, A. E., "Electrical conductivity study of carbon nanotube yarns, 3-D hybrid braids and their composites", *Journal of composite materials*, 42(15), 1533-1545, (2008).
- [65] Foroughi, J., Kimiaghali, B., Ghorbani, S. R., Safaei, F., Abolhasan, M., "Effect of conducting polypyrrole on the transport properties of carbon nanotube yarn", *Thin Solid Films*, 520, 7049-7053, (2012).
- [66] Dai, H., Kong, J., Zhou, C., Franklin, N., Tomblor, T., Cassell, A., Fan, S., Chapline, M., "Controlled chemical routes to nanotube architectures, physics, and devices", *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(51), 11246-11255, (1999).
- [67] Liu, K., Jiang, K., Feng, C., Chen, Z., Fan, S., "A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays", *Carbon*, 43(14), 2850-2856, (2005).
- [68] Liu, K., Sun, Y., Chen, L., Feng, C., Feng, X., Jiang, K., Zhao, Y., Fan, S., "Controlled growth of super-aligned carbon nanotube arrays for spinning continuous unidirectional sheets with tunable physical properties", *Nano Letters*, 8(2), 700-705, (2008).
- [69] Liu, K., Sun, Y., Zhou, R., Zhu, H., Wang, J., Liu, L., Fan, S., Jiang, K., "Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method", *Nanotechnology*, 21(4), 045708, (2010).
- [70] Li, Q., Zhang, X., DePaula, R. F., Zheng, L., Zhao, Y., Stan, L., Holesinger, T. G., Arendt, P. N., Peterson, D. E., Zhu, Y. T., "Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning", *Advanced Materials*, 18(23), 3160-3163, (2006).
- [71] Li, Q., DePaula, R., Zhang, X., Zheng, L., Arendt, P. N., Mueller, F. M., Zhu, Y., Tu, Y., "Drying induced upright sliding and reorganization of carbon nanotube arrays", *Nanotechnology*, 17(18), 4533, (2006).
- [72] Lee, I. H., Han, G. H., Chae, S. J., Bae, J. J., Kim, E. S., Kim, S. M., Kim, T. H., Jeong, H. K., Hee Lee, Y., "Criteria for Producing Yarns from Vertically Aligned Carbon Nanotubes", *Nano*, 5(01), 31-38, (2010).
- [73] Zhang, X., Jiang, K., Feng, C., Liu, P., Zhang, L., Kong, J., Zhang, T., Li, Q., Fan, S., "Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-Inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays", *Advanced materials*, 18(12), 1505-1510, (2006).

- [74] Zhang, X., Li, Q., Holesinger, T. G., Arendt, P. N., Huang, J., Kirven, P. D., Clapp, T. G., DePaula, R. F., Liao, X., Zhao, Y., "Ultrastrong, Stiff, and Lightweight Carbon-Nanotube Fibers", *Advanced materials*, 19(23), 4198-4201, (2007).
- [75] Zhang, X., Li, Q., Tu, Y., Li, Y., Coulter, J. Y., Zheng, L., Zhao, Y., Jia, Q., Peterson, D. E., Zhu, Y., "Strong Carbon-Nanotube Fibers Spun from Long Carbon-Nanotube Arrays", *Small*, 3(2), 244-248, (2007).
- [76] Zhang, S., Zhu, L., Minus, M. L., Chae, H. G., Jagannathan, S., Wong, C. P., Kowalik, J., Roberson, L. B., Kumar, S., "Solid-state spun fibers and yarns from 1-mm long carbon nanotube forests synthesized by water-assisted chemical vapor deposition", *Journal of Materials Science*, 43(13), 4356-4362, (2008).
- [77] Zhang, Q., Huang, J. Q., Zhao, M. Q., Qian, W. Z., Wei, F., "Modulating the diameter of carbon nanotubes in array form via floating catalyst chemical vapor deposition", *Applied Physics A*, 94(4), 853-860 (2009).
- [78] Zhang, Q., Wang, D. G., Huang, J. Q., Zhou, W. P., Luo, G. H., Qian, W. Z., Wei, F., "Dry spinning yarns from vertically aligned carbon nanotube arrays produced by an improved floating catalyst chemical vapor deposition method", *Carbon*, 48(10), 2855-2861, (2010).
- [79] Atkinson, K. R., Hawkins, S. C., Huynh, C., Skourtis, C., Dai, J., Zhang, M., Fang, S., Zakhidov, A. A., Lee, S. B., Aliev, A. E., "Multifunctional carbon nanotube yarns and transparent sheets: fabrication, properties, and applications", *Physica B: Condensed Matter*, 394(2), 339-343, (2007).
- [80] Wei, Y., Jiang, K., Feng, X., Liu, P., Liu, L., Fan, S., "Comparative studies of multiwalled carbon nanotube sheets before and after shrinking", *Physical Review B*, 76(4), 045423, (2007).
- [81] Peng, H., Jain, M., Li, Q., Peterson, D. E., Zhu, Y., Jia, Q., "Vertically aligned pearl-like carbon nanotube arrays for fiber spinning", *Journal of the American Chemical Society*, 130(4), 1130-1131, (2008).
- [82] Shimizu, S., Okada, M., Inoue, Y., Neo, Y., Kume, H., Aoki, T., Mimura, H., "Growth and application of ultra-long multi-walled carbon nanotube", *Journal of Automation Mobile Robotics and Intelligent Systems*, 3(4), 163-165, (2009).
- [83] Tran, C. D., Humphries, W., Smith, S. M., Huynh, C., Lucas, S., "Improving the tensile strength of carbon nanotube spun yarns using a modified spinning process", *Carbon*, 47(11), 2662-2670, (2009).
- [84] Sears, K., Skourtis, C., Atkinson, K., Finn, N., Humphries, W., "Focused ion beam milling of carbon nanotube yarns to study the relationship between structure and strength", *Carbon*, 48(15), 4450-4456, (2010).
- [85] Huynh, C. P., Hawkins, S. C., "Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests", *Carbon*, 48(4), 1105-1115, (2010).
- [86] Huynh, C. P., Hawkins, S. C., Redrado, M., Barnes, S., Lau, D., Humphries, W., Simon, G. P., "Evolution of directly-spinnable carbon nanotube growth by recycling analysis", *Carbon*, 49(6), 1989-1997, (2011).
- [87] Lepró, X., Lima, M. D., Baughman, R. H., "Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates", *Carbon*, 48(12), 3621-3627, (2010).
- [88] Yang, Z., Zhang, Q., Luo, G., Huang, J. Q., Zhao, M. Q., Wei, F., "Coupled process of plastics pyrolysis and chemical vapor deposition for controllable synthesis of vertically aligned carbon nanotube arrays", *Applied Physics A*, 100(2), 533-540, (2010).
- [89] Fang, S., Zhang, M., Zakhidov, A. A., Baughman, R. H., "Structure and process-dependent properties of solid-state spun carbon nanotube yarns", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(33), 334221, (2010).
- [90] Zheng, L., Sun, G., Zhan, Z., "Tuning Array Morphology for High-Strength Carbon-Nanotube Fibers", *Small*, 6(1), 132-137, (2010).
- [91] Jia, J., Zhao, J., Xu, G., Di, J., Yong, Z., Tao, Y., Fang, C., Zhang, Z., Zhang, X., Zheng, L., "A comparison of the mechanical properties of fibers spun from different carbon nanotubes", *Carbon*, 49(4), 1333-1339, (2011).
- [92] Musameh, M., Notivoli, M. R., Hickey, M., Kyrtziz, I. L., Gao, Y., Huynh, C., Hawkins, S. C., "Carbon nanotube webs: a novel material for sensor applications", *Advanced Materials*, 23(7), 906-910, (2011).
- [93] Lima, M. D., Fang, S., Lepró, X., Lewis, C., Ovalle-Robles, R., Carretero-González, J., Castillo-Martínez, E., Kozlov, M. E., Oh, J., Rawat, N., "Biscrolling nanotube sheets and functional guests into yarns", *Science*, 331(6013), 51-55, (2011).
- [94] Suzuki, K., Sakakibara, S., Okada, M., Neo, Y., Mimura, H., Inoue, Y., Murata, T., "Study of Carbon-Nanotube Web Thermoacoustic Loud Speakers", *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(1), 01BJ10, (2011).
- [95] Carver, R. L., Peng, H., Sadana, A. K., Nikolaev, P., Arepalli, S., Scott, C. D., Billups, W., Haug, R. H., Smalley, R. E., "A model for nucleation and growth of single wall carbon nanotubes via the HiPco process: a catalyst concentration study", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(7), 1035-1040, (2005).
- [96] Ci, L., Punbusayakul, N., Wei, J., Vajtai, R., Talapatra, S., Ajayan, P. M., "Multifunctional Macroarchitectures of Double-Walled Carbon Nanotube Fibers", *Advanced materials*, 19(13), 1719-1723, (2007).

- [97] Zheng, L., Zhang, X., Li, Q., Chikkannanavar, S. B., Li, Y., Zhao, Y., Liao, X., Jia, Q., Doorn, S. K., Peterson, D. E., "Carbon-Nanotube Cotton for Large-Scale Fibers", *Advanced Materials*, 19(18), 2567-2570, (2007).
- [98] Zhu, H., Xu, C., Wu, D., Wei, B., Vajtai, R., Ajayan, P., "Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands", *Science*, 296(5569), 884-886, (2002).
- [99] Motta, M., Moisala, A., Kinloch, I. A., Windle, A. H., "High performance fibres from 'dog bone' carbon nanotubes", *Advanced Materials*, 19(21), 3721-3726, (2007).
- [۱۰۰] اسماعیلی، ا.، "الیاف نانولوله‌های کربنی"، فناوری نانو، پیاپی ۱۵۳، شماره ۴، صفحه ۱۱-۱۵، (۱۳۸۹).
- [101] Vilatela, J. J., Windle, A. H., "A Multifunctional Yarn Made Of Carbon Nanotubes", *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Special Issue(23-28, (2012).
- [102] Motta, M., Li, Y. L., Kinloch, I., Windle, A., "Mechanical properties of continuously spun fibers of carbon nanotubes", *Nano Letters*, 5(8), 1529-1533, (2005).
- [103] Motta, M., Kinloch, I., Moisala, A., Premnath, V., Pick, M., Windle, A., "The parameter space for the direct spinning of fibres and films of carbon nanotubes", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 37(1), 40-43, (2007).
- [104] Koziol, K., Vilatela, J., Moisala, A., Motta, M., Cunniff, P., Sennett, M., Windle, A., "High-performance carbon nanotube fiber", *Science*, 318(5858), 1892-1895, (2007).
- [105] Stano, K. L., Koziol, K., Pick, M., Motta, M. S., Moisala, A., Vilatela, J. J., Frasier, S., Windle, A. H., "Direct spinning of carbon nanotube fibres from liquid feedstock", *International Journal of Material Forming*, 1(2), 59-62, (2008).
- [106] Feng, J. M., Wang, R., Li, Y. L., Zhong, X. H., Cui, L., Guo, Q. J., Hou, F., "One-step fabrication of high quality double-walled carbon nanotube thin films by a chemical vapor deposition process", *Carbon*, 48(13), 3817-3824, (2010).
- [107] Lee, J., Jung, Y., Song, J., Kim, J. S., Lee, G. W., Jeong, H. J., Jeong, Y., "High-performance field emission from a carbon nanotube carpet", *Carbon*, 50(10), 3889-3896, (2012).
- [108] Vaisman, L., Wagner, H. D., Marom, G., "The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes", *Advances in colloid and interface science*, 128, 37-46, (2006).
- [109] Pan, C., Ge, L. Q., Gu, Z. Z., "Fabrication of multi-walled carbon nanotube reinforced polyelectrolyte hollow nanofibers by electrospinning", *Composites Science and Technology*, 67(15), 3271-3277, (2007).
- [110] Uddin, N. M., Ko, F., Xiong, J., Farouk, B., Capaldi, F., "Process, Structure, and Properties of Electrospun Carbon Nanotube-Reinforced Nanocomposite Yarns", *Advances in Materials Science and Engineering*, (2009).
- [111] Tang, J., Gao, B., Geng, H., Velev, O. D., Qin, L. C., Zhou, O., "Assembly of 1D Nanostructures into Sub-micrometer Diameter Fibrils with Controlled and Variable Length by Dielectrophoresis", *Advanced Materials*, 15(16), 1352-1355, (2003).