



قوه قضائیه

سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

گواهی نامه ثبت اختراع



۰۰۲۱۷۷ الف/۸۹

مشخصات مالک:

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

مشخصات مخترع:

الناز اسمی زاده به شماره ملی ۵۰۵۹۹۳۰۴۱۶ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
قاسم نادری به شماره ملی ۰۰۴۶۸۴۴۲۰۱ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
علی اکبر یوسفی به شماره ملی ۰۴۹۲۳۷۹۲۶۲ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

عنوان اختراع: نانوماده هیبریدی نانولوله کربن / نانوخاک رس با استفاده از متان در فشار محیط

طبقه بندی بین المللی:

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی:

محل ثبت:

مدت حمایت: ۲۰ سال از تاریخ ۱۳۹۲/۰۸/۱۱ تا ۱۴۱۲/۰۸/۱۱	شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه: ۱۳۹۲/۰۸/۱۱ - ۱۳۹۲۵۰۱۴۰۰۳۰۰۶۹۵۷	شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۳/۰۶/۰۴ - ۸۳۶۶۵
رئیس اداره ثبت اختراعات مهرداد الیاسی	تاریخ: ۱۳۹۲/۰۸/۰۷	امضاء:

* منایم گواهی نامه: توصیف ادا، خلاصه توصیف و تشریح

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب شرح مندرج در مکرر گواهی نامه می باشد.

الف- عنوان اختراع:

نانوماده هیبریدی نانولوله کربن^۱ / نانوخاکرس^۲ با استفاده از متان در فشار محیط

ب- زمینه فنی اختراع مربوط

در اختراع حاضر نانولوله‌های کربن به صورت جداجدا به طور مستقیم بر روی لایه‌های نانوخاکرس متصل شده که نتیجه‌ی آن یک پرکننده نانوهیبریدی است. این اختراع در زمینه نانوشیمی طبقه‌بندی می‌شود. رشد مستقیم نانولوله‌ی کربن بر روی صفحات نانورس چندین مزیت دارد. اولاً، نانوخاکرس به خودی خود یک افزودنی و پرکننده بسیار مناسب برای ساخت کامپوزیت‌های پلیمری است. ثانیاً، نانوخاکرس باعث پراکنش بهتر نانولوله‌های کربن و متقابلاً نانولوله‌های کربن باعث پراکنش بهتر نانوخاکرس می‌شود. ثالثاً، نانوخاکرس و نانولوله‌های کربن هر کدام به طور جداگانه در افزایش مقاومت مکانیکی نقش دارند. ترکیب نانورس که یک نانو دوبعدی است با نانولوله‌ی کربن که یک نانو یک بعدی است باعث ساخت یک نانو هیبریدی سه‌بعدی مناسب برای ساخت کامپوزیت پلیمری با مقاومت بالا می‌شود.

ج- مشکل فنی و بیان اهداف اختراع:

استفاده از نانولوله کربن و نانوخاکرس به عنوان تقویت‌کننده خواص الکتریکی، مکانیکی و فیزیکی در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری همواره مورد توجه بوده است. مشکل اصلی که در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از نانولوله کربن و نانوخاکرس وجود دارد، توده شدن و پراکنش نامناسب نانوذرات (و لایه لایه نشدن در صورت استفاده از نانوخاکرس) در ماتریس پلیمری است. در این اختراع علاوه بر ترکیب خواص نانولوله کربن و نانوخاکرس به منظور رسیدن به یک نانوماده هیبریدی جدید با خواص غیرقابل پیش‌بینی و کارایی ویژه مشکل توده شدن نیز مرتفع شده است. به این منظور در این اختراع نانولوله‌های کربن بین لایه

^۱ - Carbon nanotube

^۲ - Nanoclay

های نانوخاک‌رس به روش رسوب‌گذاری شیمیایی فاز بخار^۱ رشد داده شده است. بنابراین، نانوذره‌ی هیبریدی جدید متشکل از نانولوله کربن است که روی صفحات لایه‌ای نانورس رشد یافته‌اند. با توجه به آنچه در مورد کامپوزیت‌های پلیمر/نانوخاک‌رس و پلیمر/نانولوله‌ی کربن بیان شد، انتظار می‌رود این ماده نانویی جدید با توجه به حضور همزمان نانورس و نانولوله کربن در ساختار خود خواص الکتریکی، مکانیکی و نوری بسیار ویژه و پیشرفته‌تری داشته باشند. در ساخت نانوهیبریدی از منابع هیدروکربن مختلفی استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به استیلن، اتیلن، پروپیلن، اتانول، ایزوبوتان و متان اشاره کرد. همه‌ی گازهای هیدروکربن مذکور به جز متان در فشار محیط برای تهیه نانوهیبریدی نانولوله‌ی کربن/نانوخاک‌رس با موفقیت استفاده شده‌اند. در بین گازهای مذکور متان قیمت بسیار پایین‌تری نسبت به سایرین دارد. یافتن راه‌های جدید برای ساخت ارزان‌تر نانوهیبریدی نانولوله‌ی کربن/نانوخاک‌رس همواره مورد توجه بوده است. تنها در چند مطالعه از گاز متان برای ساخت نانوهیبریدی استفاده شده است که آن هم در فشار بسیار بالا ۳۰۰۰ پاسکال استفاده شده است که داشتن چنین فشاری خود مستلزم تحمل هزینه‌ی بالاست. بنابراین ساخت نانوهیبریدی نانولوله‌ی کربن/نانوخاک‌رس از متان در فشار محیط بسیار ارزان‌تر و مقرون صرفه‌تر خواهد بود. در این اختراع برای اولین بار در جهان از گاز متان برای سنتز نانوهیبریدی نانولوله کربن/نانوخاک‌رس در فشار اتمسفر استفاده شده است. بنابراین هدف این اختراع ارائه‌ی یک روش نو و کارا برای تهیه‌ی نانو ماده هیبرید نانولوله‌ی کربن/نانوخاک‌رس از گاز متان در فشار محیط است.

د- شرح وضعیت دانش فنی پیشین :

در سالهای اخیر بهبود خواص ماتریس‌های پلیمری با استفاده از مخلوط فیزیکی نانولوله کربن و نانوخاک‌رس به عنوان ماده‌ی تقویت‌کننده بارها گزارش شده است. آیت‌اللهی و همکارانش مشاهده کردند که حضور همزمان نانولوله کربن و نانوخاک‌رس باعث افزایش مدول یانگ^۲ و سفتی شکست^۳ ماتریس اپوکسی می‌شود (Iran. J. Appl. Polym. J, ۲۰۱۱). کفاشی و همکارانش کاهش آتش‌گیری پلی استر غیراشباع^۴ را در حضور همزمان نانولوله کربن و نانوخاک‌رس گزارش کردند (J. Polym. Res., ۲۰۱۲). بهرام بیگی و همکارانش نیز بهبود چشمگیر جذب صوت فوم پلی‌یورتان^۵ را با استفاده همزمان از این دو نانوماده مشاهده نموده‌اند (J. Polym. Res., ۲۰۱۲).

^۱ - Chemical vapor deposition (CVD)

^۲ - Young modulus

^۳ - Fracture toughness

^۴ - Unsaturated Polyester (UP)

^۵ - Poly urethane (PU)

(۲۰۱۳). اثر هم‌افزایی^۱ سطح بالای نانوخاک‌رس و سطح زیگزاک نانولوله کربن در افزایش میزان بلور-بتا^۲ در پلیمر پلی وینیلیدین فلوراید^۳ توسط یوسفی (Iran. Polym. J., ۲۰۱۱) مشاهده شده است. همچنین او دریافت که هر دو نانوماده با حضور در کنار هم کاملاً در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند.

اخیراً مطالعاتی بر روی روش‌های سنتز نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانو خاک‌رس انجام شده است. در اختراع گروه Li (US Patent ۰۱۲۸۸۷۸ A1, ۲۰۱۲) روشی برای سنتز نانو هیبریدی به روش رسوب‌گذاری فاز بخار از گاز اتیلن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار محیط ارائه شده است. همچنین اخیراً این گروه اتصال مستقیم نانولوله‌ی کربن و نانوخاک‌رس را از طریق نشان دادن عوامل آمینی و کربوکسیلیک اسیدی به ترتیب بر روی نانولوله‌ی کربن و نانوخاک‌رس گزارش کرده‌اند (US Patent ۸,۴۵۵,۰۴۷, ۲۰۱۳). استفاده از نانو هیبریدی نانولوله‌ی کربن/نانورس در ماتریس‌های پلیمری نشان‌دهنده‌ی کارا بودن این نانو جدید در تقویت انواع مختلف ماتریس‌های پلیمری است. به عنوان مثال بهبود خواص گرمایی و دینامیکی-مکانیکی ماتریس پلی وینیل الکل در حضور نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانو خاک‌رس توسط گروه Zhao گزارش شده است (Polym. Composite., ۲۰۰۹). همچنین بر اثر پراکنش مناسب و برهم‌کنش سطحی قوی بین نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانو خاک‌رس و ماتریس پلیمری افزایش قابل توجهی در خواص مکانیکی نایلون-۶ (J. Phys. Chem. B., ۲۰۱۱; Adv. Mater., ۲۰۰۶) و اپوکسی (Mat. Sci. Eng. A-Struct., ۲۰۰۸) مشاهده شده است. اثر هم‌افزایی نانولوله کربن و نانوخاک‌رس در هیبرید آن‌ها توسط گروه Santangelo در بهبود خواص جذب بخار آب و خواص الکتریکی پلی لاکتید گزارش شده است (Appl. Clay. Sci., ۲۰۱۱). با توجه به موارد گفته شده روش سنتز این نانو هیبریدی که فواید نانوذرات دو بعدی (مثل نانوخاک‌رس) و تک‌بعدی (مثل نانولوله کربن) را یکجا دارد از طریق رسوب گذاری شیمیایی بسیار حائز اهمیت است. در این مطالعات نانو هیبریدی از طریق رسوب‌گذاری شیمیایی از منابع کربنی مثل استیلن (Carbon, ۲۰۰۲; J. Mater. Sci., ۲۰۰۵; Appl. Surf. Sci., ۲۰۱۲), اتیلن (J. Mater. Sci., ۲۰۰۷; Compos. Sci. Technol., ۲۰۱۲), پروپیلن (Adv. Mater., ۲۰۰۹), اتانول (Appl. Clay. Sci., ۲۰۱۱), ایزوبوتان (Diam. Relat. Mater., ۲۰۱۰) و ... در فشار معمولی با موفقیت سنتز شده است. اما علی‌رغم اینکه متان نسبت به سایر هیدروکربن‌ها دارای قیمت پایین‌تری است هیچ گزارشی مبنی بر استفاده موفقیت آمیز آن در فشار محیط برای ساخت نانو هیبریدی وجود ندارد. در نتیجه ارائه روشی برای ساخت نانو هیبریدی از طریق رسوب‌گذاری فاز بخار از گاز متان در دمای محیط بسیار حائز اهمیت است. علاوه بر این ایران با ۱۵/۵ درصد گاز طبیعی، پس از روسیه با (۲۶/۳ درصد) رتبه دوم جغرافیای گاز جهانی را دارد و قطر با ۱۴ درصد در رتبه سوم قرار دارد و

^۱ - Synergistic

^۲ - β -crystal

^۳ - Polyvinylidene Fluoride (PVDF)

این در حالی است که هنوز در بخش وسیعی از کشور، مطالعات اکتشافی گاز انجام نگرفته و احتمال کشف ذخایر گازی جدید در کشور وجود دارد. ماده اصلی گاز طبیعی متان است. بنابراین به دلیل داشتن منابع بسیار غنی متان در کشور استفاده از متان برای سنتز نانوهیبریدی بسیار حائز اهمیت خواهد بود. در این اختراع برای اولین بار در جهان از گاز متان برای سنتز نانوهیبریدی نانولوله کربن/نانو خاکرس در فشار اتمسفر استفاده شده است.

ه- ارائه راه حل برای مشکل فنی موجود همراه با شرح دقیق و کافی و یکپارچه اختراع (و- توضیح اشکال، نقشه ها، نمودارها در صورت وجود):
ذرات کاتالیست مورد نیاز برای واکنش رسوب گذاری شیمیایی از روش اشباع سازی نانو خاکرس توسط نیترات آبه فلزی تهیه شد. در این روش مقداری از نیترات فلزی در آب دیونیزه حل شد. همچنین نانو خاکرس مورد استفاده نیز در آب حل شده و این دو با هم مخلوط شدند. برای تبخیر آب از دمای بالاتر حضور همزن مغناطیسی استفاده شد. پس از تبخیر آب جامد باقیمانده در دمای ۶۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه^۱ شده و محصول بدست آمده پس از خرد سازی به عنوان کاتالیست واکنش CVD مورد استفاده قرار گرفت. در طی این واکنش گاز متان در مجاورت کاتالیست داغ شده $1000-900^{\circ}\text{C}$ با استفاده از کربن آزاد شده نانولوله های کربنی بر روی سطح کاتالیست تشکیل خواهد شد. در این اختراع از نانورس اصلاح نشده به عنوان پایه ی کاتالیست استفاده شد. همچنین از گاز هیدروژن برای کاهش فلز کاتالیستی قبل از شروع واکنش CVD در دمای بالا استفاده گردید. نمونه های سنتز شده، شرایط واکنش CVD، نوع نانو خاکرس و نوع فلز کاتالیستی در جدول ۱ ارائه شده است. شماتیک عملیات انجام شده در

شکل ۱ آورده شده است. در این شماتیک نانو خاکرس سدیم مونت موریلونیت و فلز کاتالیستی آهن است.. با استفاده از محلول آبی نیترات آهن ذرات نانویی آهن وارد فضای بین لایه های نانو خاکرس می شوند و با عمل کلسینه کردن روی سطح نانو خاکرس ثابت می شوند. این ذرات در ابعاد نانو به عنوان کاتالیست واکنش رسوب گذاری شیمیایی متان در دمای بالا عمل کرده و نانولوله های کربن از سطح نانو خاکرس رشد می کند. برای بررسی مورفولوژی نانوماده حاصل و موفقیت آمیز بودن سنتز آن از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (شکل ۲-ا) و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۳ (شکل ۲-ب) استفاده شد. رشد نانولوله های کربن در تصویر a کاملاً مشخص است. همچنین وجود نانوذرات آهن در داخل نانولوله های کربن سنتز شده و مورفولوژی کرم گونه^۴ آن ها در تصویر b بسیار واضح است.

^۱ - Calcinated

^۲ - Scanning Electron Microscopy (SEM)

^۳ - Transition Electron Microscopy (TEM)

^۴ - Worm-like morphology

همان‌طور که گفته شد اصلی‌ترین مشکل ساخت نانوکامپوزیت‌های نانوخاک‌رس رسیدن به مورفولوژی پراکنشی^۱ یا همان جدا شدن لایه‌های آن از هم در ماتریس پلیمری است. با رشد نانولوله‌های کربن از روی سطح نانوخاک‌رس ساختار لایه لایه‌ای نانوخاک‌رس از هم می‌پاشد و ساختار پراکنشی ایجاد می‌شود. برای اثبات این ادعا می‌توان از طیف اشعه ایکس استفاده کرد. طیف پراکنش اشعه ایکس^۲ خاک‌رس (MMT) و نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانو خاک‌رس (MMT-CNT) در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود طیف XRD نانوخاک‌رس دارای پیک شاخصی در $2\theta = 7.8^\circ$ است که با استفاده از قانون Bragg (رابطه ۱) فاصله بین لایه‌های آن برابر با $11/7 \text{ \AA}$ خواهد بود.

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{\max}} \quad \text{رابطه ۱}$$

با رشد نانولوله کربن بر روی سطح نانوخاک‌رس پیک شاخص طیف اشعه ایکس کاملاً از بین رفته است. از بین رفتن این پیک در نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانوخاک‌رس نشان‌دهنده‌ی ایجاد ساختار پراکنشی و از هم جدا شدن لایه‌های نانوخاک‌رس است.

برای بررسی نوع نانولوله‌های سنتز شده بر روی نانوخاک‌رس از طیف‌سنجی رامان^۳ استفاده شد (جدول ۲). سه پیک شاخص طیف رامان برای نانولوله‌های کربن در طول موج $1350-1340$ ، $1610-1570$ و $2800-2700 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که به ترتیب نشان‌دهنده‌ی باندهای D، G و G' هستند. پیک D نشان‌دهنده‌ی حضور ناخالصی‌ها، بی‌نظمی‌ها و نواقص دیواره‌ی نانولوله‌ی کربن است. باند G نشان‌دهنده‌ی کربن‌های کریستاله گرافیت است که از لرزش sp^2 باندهای کربن-کربن نشأت می‌گیرد. باند G' نیز پیک فرعی^۴ باند D است که مستقل از نواقص است. نسبت باند D به G معیاری از درجه‌ی گرافیتاسیون است که برای تخمین اندازه‌ی سایز کریستالیت‌ها (L_C) استفاده می‌شود (رابطه ۲).

$$L_C = 0.60 \cdot (I_G/I_D) \cdot E_L^{-1/4} \quad \text{رابطه ۲}$$

^۱ - Exfoliated morphology
^۲ - X-ray diffraction (XRD)
^۳ - Raman spectroscopy
^۴ - Overtone

در رابطه‌ی فوق E_L انرژی تهیج لیزر است که در آزمون انجام شده برابر با 1.08eV بود. نسبت باند G به D نیز نشان‌دهنده‌ی کیفیت کریستال‌های کربنی است که نسبت ورقه‌های گرافیتی بدون نقص نسبت به صفحات دارای نقص است. بررسی طیف رامان نشان داد که در سیستم CVD ما نانولوله‌های بدست آمده از نوع نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۱ هستند، چون نانولوله‌های کربنی تک دیواره^۲ دارای پیک شدیدتری در باند G هستند. چند دیواره بودن نانولوله‌های کربنی از اندازه‌ی قطر ذرات کاتالیست فلزی و نانولوله‌های رشد یافته که بزرگ‌تر از 5 nm است نیز قابل تشخیص است. میزان بازدهی واکنش CVD از طریق میزان افت وزن نمونه‌ی هیبریدی در آزمون گرما وزن سنجی^۳ اندازه‌گیری می‌شود. میزان بازدهی واکنش CVD در جدول ۲ برای نمونه‌های هیبریدی نانولوله‌ی کربن/مونت موریلونیت ارائه شده است. میزان بالای نانولوله‌ی کربن در نمونه‌ی هیبریدی مذکور نشان‌دهنده‌ی موفقیت آمیز بودن روش ارائه شده برای تهیه نانوهیبریدی از گاز متان در فشار محیط است. همچنین پایداری دمایی نانولوله‌های سنتز شده از پیک نمودار مشتق TGA^۴ مشخص می‌شود. دمای تخریب بالاتر از 600°C درجه سانتی‌گراد نشان‌دهنده‌ی موفقیت آمیز بودن سنتز نانولوله‌ی کربن با پایداری حرارتی بالا بر روی نانوخاک‌رس با استفاده از واکنش CVD گاز متان در فشار محیط است.

ز- بیان واضح و دقیق مزایای اختراع؛

از مزایای این اختراع این است که با روش ارائه شده می‌توان برای اولین بار در جهان نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانوخاک‌رس را با استفاده از متان در فشار محیط سنتز کرد. نتایج میکروسکوپ الکترونی حاصل از نانوهیبریدی ساخته شده نشان‌دهنده‌ی موفقیت آمیز بودن رشد نانولوله‌های چند دیواره بر روی نانوخاک‌رس است. اندازه‌ی قطر نانولوله‌های کربن بین 5 تا 120 نانومتر و طول آن‌ها از 1 تا 10 میکرون متفاوت است. میزان بازدهی رشد نانولوله‌های کربن بر روی نانوخاک‌رس به روش CVD با روش ارائه شده در اختراع تا حدود 30 درصد وزنی نیز می‌رسد. پایداری حرارتی نانولوله‌های کربن سنتز شده بیش از 600°C درجه سانتی‌گراد است. نتایج آزمون طیف‌سنجی رامان نیز مؤید سنتز موفقیت‌آمیز نانوهیبریدی از متان با استفاده از روش ارائه شده در فشار محیط است. سنتز نانوهیبریدی از متان در فشار محیط بسیار ارزان‌تر از روش‌های قبلی است که در آن از هیدروکربن‌های گران‌تر همچون استیلن و اتیلن استفاده شده است. همچنین با توجه به وجود منابع غنی متان

^۱ - Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)

^۲ - Single-wall carbon nanotubes (SWCNT)

^۳ - Thermal gravimetric analysis (TGA)

^۴ - Derivative thermogravimetric analysis (DTG)

در کشور استفاده از این اختراع می‌تواند بسیار مقرون به صرفه‌تر از روش‌های مشابه موجود در منابع کتابخانه‌ای باشد که در آن‌ها از سایر گازها برای سنتز نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانوآکاکرس استفاده شده است. به علاوه در این اختراع سنتز نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانوآکاکرس برای اولین بار در کشور گزارش شده است که به خودی خود می‌تواند بومی‌سازی این علم محسوب شود.

ح- توضیح حداقل یک روش اجرایی برای به کارگیری اختراع؛
برای به کارگیری اختراع می‌توان با استفاده از بزرگ‌سازی در مقیاس صنعتی نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانوآکاکرس را به صورت انبوه تولید کرد. در شرح اختراع مراحل ساخت این نانو هیبریدی به طور کامل توضیح داده شده است.

ت- ذکر صریح کاربرد صنعتی اختراع در صورتیکه ماهیت اختراع گویای این امر نباشد؛
نانو هیبریدی نانولوله کربن/نانوآکاکرس می‌تواند در تمام کاربردهایی که نانوآکاکرس و یا نانولوله کربن به تنهایی داشته‌اند استفاده شوند. با این تفاوت که بر خواص مکانیکی، نوری و الکتریکی به مراتب بهتری ایجاد کنند. از جمله کاربردهای شاخص این نانو هیبریدی می‌توان به نانوکامپوزیت‌های پلیمری، جاذب‌های یونی، سلول-های سوختی و... اشاره کرد. استفاده از نانولوله‌های کربن و نانوآکاکرس به تنهایی برای تقویت ماتریس‌های پلیمری با محدودیت پراکنش روبرو است. در نانولوله-های کربن نیروهای واندروالسی به شدت آن‌ها را کنار هم نگه می‌دارد و در نانوآکاکرس نیروهای جاذبه‌ی بین لایه‌ها مانع از جدا شدن آن‌ها از هم می‌شوند. با سنتز نانو هیبریدی نانولوله‌ی کربن/نانوآکاکرس هم لایه‌های نانوآکاکرس کاملاً از هم جدا می‌شوند و هم نانولوله‌های کربن به صورت مجزا از هم رشد می‌کنند. در نتیجه با استفاده از نانو هیبریدی در ماتریس‌های پلیمری مشکل پراکنش دیگر وجود نخواهد داشت و خواص نانوکامپوزیت حاصل بسیار بالاتر خواهد بود. اهمیت این اختراع ارائه‌ی روشی برای سنتز نانو هیبریدی نانولوله‌ی کربن/نانوآکاکرس در فشار محیط از گاز متان است. نانو هیبریدی تهیه شده به روش اختراع مذکور به دلیل ارزان‌تر بودن گاز متان نسبت به منابع کربنی دیگر (هیدروکربن‌ها) و همچنین عدم نیاز به فشار بالا بسیار مقرون به صرفه‌تر و ارزان‌تر خواهد بود. نتایج TEM، SEM، TGA، XRD و همگی تایید کننده‌ی سنتز موفقیت آمیز نانو هیبریدی نانولوله‌ی کربن/نانوآکاکرس، بازدهی بالای واکنش CVD، پایداری حرارتی بالای نانولوله‌های سنتز شده و پراکنش کامل لایه‌های نانوآکاکرس پس از رشد نانولوله‌هاست.

- Ayatollahi, M. R., M. M. Shokrieh, et al. (۲۰۱۱). "Mechanical and electrical properties of epoxy/multi-walled carbon nanotube/nanoclay nanocomposites." Iran. Polym. J ۲۰: ۸۳۵-۸۴۳.
- Bahrambeygi, H., N. Sabetzadeh, et al. (۲۰۱۳). "Nanofibers (PU and PAN) and nanoparticles (Nanoclay and MWNTs) simultaneous effects on polyurethane foam sound absorption." J. Polym. Res. ۲۰(۲): ۱-۱۰.
- Destree, A., G. J. Long, et al. (۲۰۰۷). "Synthesis and characterization of carbon nanotubes grown on montmorillonite clay catalysts." J. Mater. Sci. ۴۲(۲۰): ۸۶۷۱-۸۶۸۹.
- Gournis, D., M. A. Karakassides, et al. (۲۰۰۲). "Catalytic synthesis of carbon nanotubes on clay minerals." Carbon ۴۰: ۲۶۴۱-۲۶۴۶.
- Kaffashi, B. and F. M. Honarvar (۲۰۱۲). "The effect of nanoclay and MWNT on fire-retardancy and mechanical properties of unsaturated polyester resins." J. Appl. Polym. Sci. ۱۲۴(۲): ۱۱۵۴-۱۱۵۹.
- Li, Y. and J. Novak (۲۰۱۲). Nano-Filler for Composites. US Patent ۰۱۲۸۸۷۸ A۱.
- Li, Y. and J. Novak (۲۰۱۳). Method for growing carbon nanotubes on clay platelets. US Patent ۸,۴۵۵,۰۴۷, US Patent ۸,۴۵۵,۰۴۷.
- Lu, M., K. Lau, et al. (۲۰۰۵). "Novel nanocomposite of carbon nanotube–nanoclay by direct growth of nanotubes on nanoclay surface." J. Mater. Sci. ۴۰(۱۳): ۳۵۴۵-۳۵۴۸.
- Madaleno, L., R. Pyrz, et al. (۲۰۱۲). "Synthesis of clay–carbon nanotube hybrids: Growth of carbon nanotubes in different types of iron modified montmorillonite." Compos. Sci. Technol. ۷۲(۳): ۳۷۷-۳۸۱.
- Manikandana, D., R. Mangalarajaa, et al. (۲۰۱۲). "Fabrication of nanostructured clay–carbon nanotube hybrid nanofiller by chemical vapour deposition." Appl. Surf. Sci. ۲۵۸: ۴۴۶۰-۴۴۶۶.

Purceno, A. D., B. R. Barrioni, et al. (۲۰۱۱). "Carbon nanostructures-modified expanded vermiculites produced by chemical vapor deposition from ethanol." Appl. Clay. Sci. ۵۴ (۱): ۱۵-۱۹.

Santangelo, S., M. Dhanagopal, et al. (۲۰۱۰). "Preparation of nanotubes-clay hybrid systems by iron-catalyzed isobutane decomposition." Diam. Relat. Mater. ۱۹(۵-۶): ۵۹۹-۶۰۳.

Santangelo, S., G. Gorrasi, et al. (۲۰۱۱). "Poly(lactide) and carbon nanotubes/smectite-clay nanocomposites: Preparation, characterization, sorptive and electrical properties." Appl. Clay. Sci. ۵۳: ۱۸۸-۱۹۴.

Wang, Z., C. Xu, et al. (۲۰۰۸). "Fabrication and mechanical properties of exfoliated clay-CNTs/epoxy nanocomposites." Mat. Sci. Eng. A-Struct. ۴۹۰: ۴۸۱-۴۸۷.

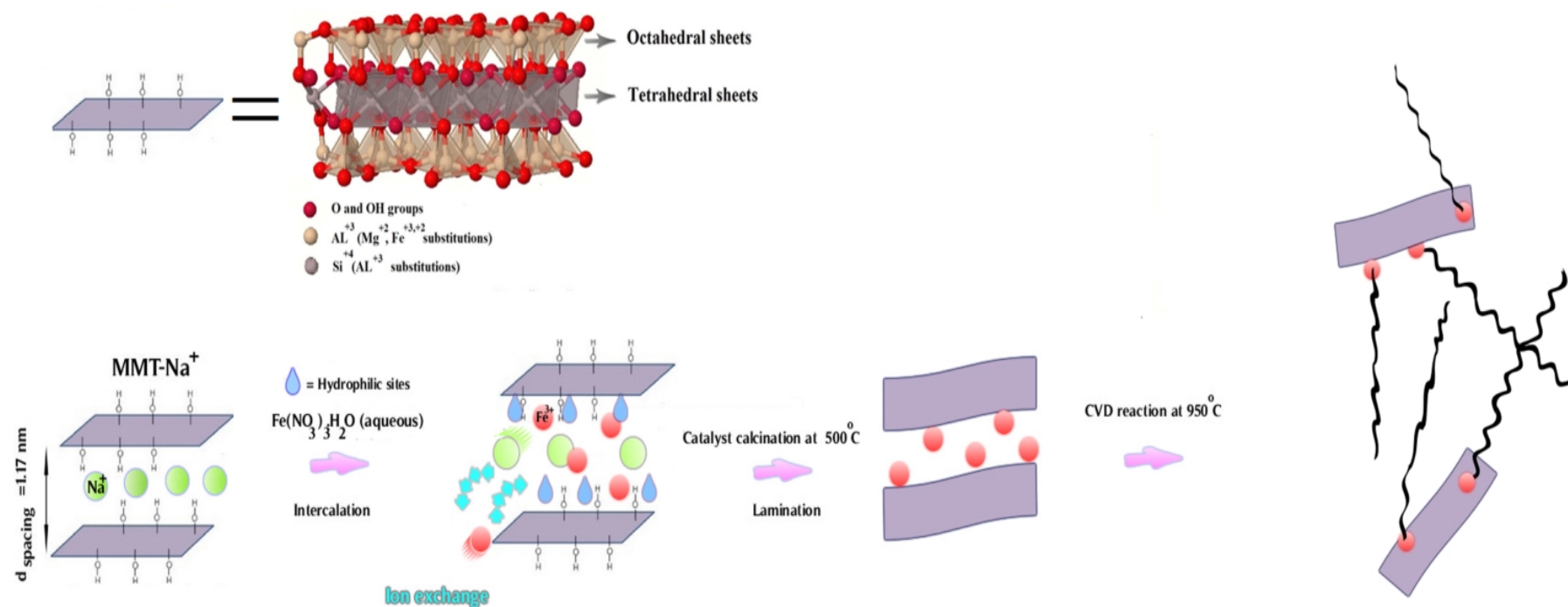
Yousefi, A. A. (۲۰۱۱). "Hybrid polyvinylidene fluoride/nanoclay/MWCNT nanocomposites: PVDF crystalline transformation." Iran. Polym. J. ۲۰(۹): ۷۲۵-۷۳۳.

Zhang, C., W. W. Tjiu, et al. (۲۰۱۱). "Dramatically Enhanced Mechanical Performance of Nylon-۶ Magnetic Composites with Nanostructured Hybrid One-Dimensional Carbon Nanotube Two-Dimensional Clay Nanoplatelet Heterostructures." J. Phys. Chem. B. ۱۱۵(۱۳): ۳۳۹۲-۳۳۹۹.

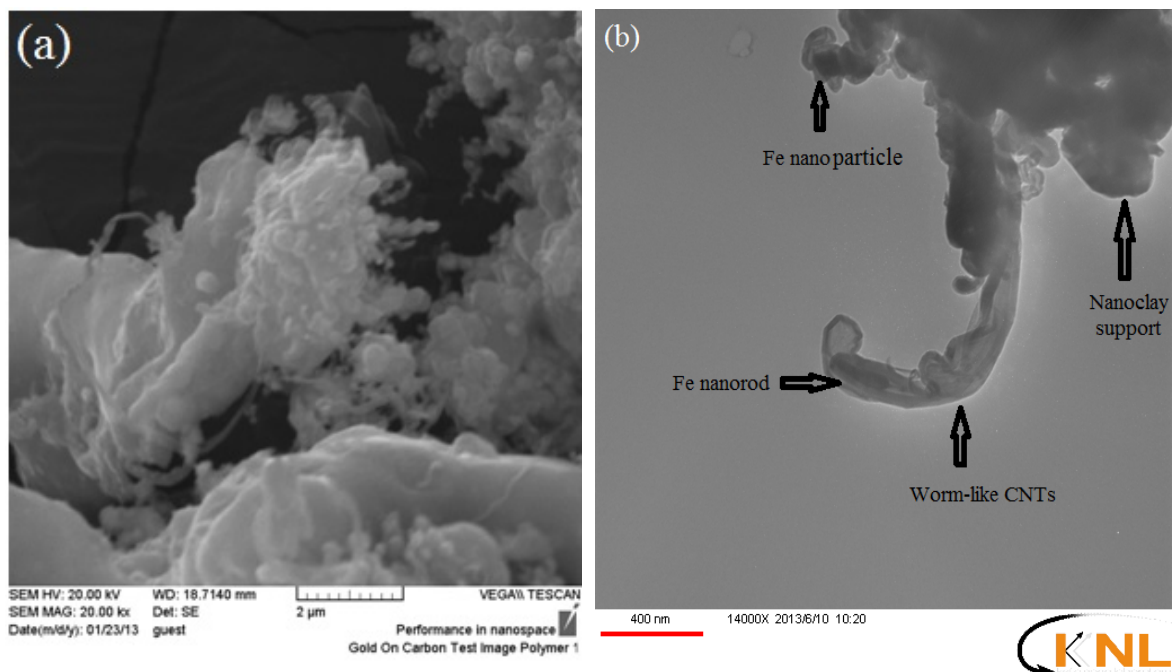
Zhang, Q., M. Zhao, et al. (۲۰۰۹). "Energy-Absorbing Hybrid Composites Based on Alternate Carbon-Nanotube and Inorganic Layers." Adv. Mater. ۲۱(۲۸): ۲۸۷۶-۲۸۸۰.

Zhang, W.-D., I. Y. Phang, et al. (۲۰۰۶). "Growth of Carbon Nanotubes on Clay: Unique Nanostructured Filler for High-Performance Polymer Nanocomposites." Adv. Mater. ۱۸(۱): ۷۳-۷۷.

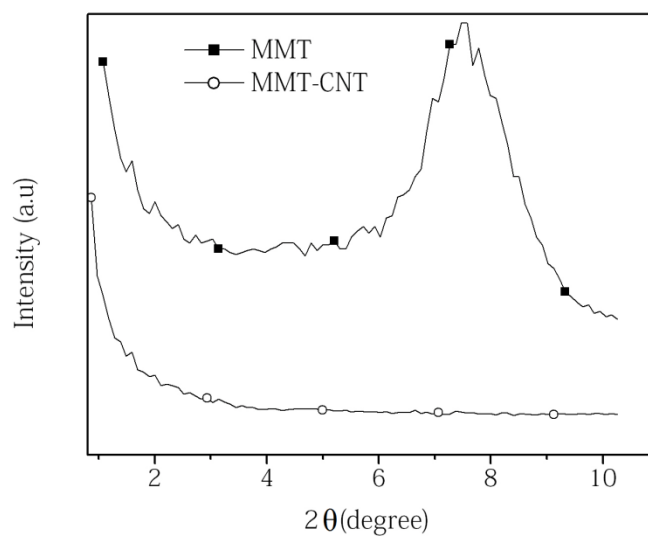
Zhao, Y.-Q., K.-T. Lau, et al. (۲۰۰۹). "Fabrication and Properties of Clay-Supported Carbon Nanotube/Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites." Polym. Composite. ۳۰(۶): ۷۰۲-۷۰۷.



شکل ۱- شماتیکی از فرآیند سنتز نانوهیبرید نانولوله کربن/نانو خاک رس



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (b) از نانوهیبریدی سنتز شده



شکل ۳- طیف اشعه ایکس نانوخاک رس (MMT) و نانوهیبریدی نانولوله کربن/نانوخاک رس

جدول ۱- فرمولاسیون‌های استفاده شده برای ساخت نانوهیبریدی نانولوله‌ی کربن/نانورس

شماره	نانورس مصرفی به عنوان پایه	فلز کاتالیستی	جریان گاز هیدروژن (ml/min)	جریان گاز متان (ml/min)	زمان واکنش (min)
۱	مونت موریلونیت	آهن	۲۰	۴۰	۶۰
۲	مونت موریلونیت	نیکل	۲۰	۴۰	۶۰
۳	مونت موریلونیت	مس	۲۰	۴۰	۶۰
۴	مونت موریلونیت	آهن	۰	۶۰	۶۰
۵	مونت موریلونیت	آهن	۰	۳۰	۶۰
۶	مونت موریلونیت	آهن	۲۰	۴۰	۳۰
۷	مونت موریلونیت	آهن	۰	۶۰	۳۰
۸	مونت موریلونیت	آهن	۰	۳۰	۳۰
۹	ورمکیولیت	آهن	۲۰	۴۰	۶۰
۱۰	ورمکیولیت	نیکل	۲۰	۴۰	۶۰
۱۱	ورمکیولیت	مس	۲۰	۴۰	۶۰

جدول ۲- جدول مشخصات نانولوله‌ی سنتز شده بر روی مونت موریلونیت بدون گاز هیدروژن

Methane-Flow(ml/min)	DTG	TGA	Raman Spectroscopy			
	MWNT content (%)		I	I	I	I
۶۰	۶۰.۲.۴	۱۳	۰.۶۷	۰.۲۴	۰.۳۶	۶۰.۲
۳۰	۶۱۵.۷	۲۸	۰.۶۶	۰.۱۶	۰.۲۴	۵۹.۳