

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی و بیوشیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی گرایش آلی

عنوان

تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت های هالوسیت- پلی پیروول و مطالعه ی قابلیت آنها

در جذب و حذف نیکوتین

اساتید راهنما

دکتر ناصر ارسلانی

دکتر علی اکبر انتظامی

استاد مشاور

دکتر کاظم دیندار صفا

پژوهشگر :

نینا راوندی

شهریور ۹۲

نام خانوادگی دانشجو: راوندی	نام: نینا
<p>عنوان پایان نامه: تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت های هالوسیت- پلی پیروول و مطالعه ی قابلیت آنها در جذب و حذف نیکوتین</p> <p>عنوان انگلیسی:</p> <p>Preparation and characterization of Halloysite-Polypyrrole nanocomposites and study of their potential in adsorption and removal of nicotine</p>	
<p>استادان راهنما: دکتر ناصر ارسلانی - دکتر علی اکبر انتظامی</p>	
<p>استاد مشاور: دکتر کاظم دیندار صفا</p>	
<p>مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: آلی دانشگاه: تبریز</p> <p>دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: تابستان ۹۲ تعداد صفحه: ۱۰۳</p>	
<p>واژه های کلیدی: نانولوله ی هالوسیت، نانوکامپوزیت، پلی پیروول ، بالمیلینگ ، نیکوتین ، پلیمر رسانا.</p>	
<p>چکیده:</p> <p>نانولوله های هالوسیت (HNTs) دارای فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ هستند. این ترکیب که به عنوان آلومینوسیلیکات دولایه ای شناخته شده است و از لحاظ شیمیایی مشابه کائولینیت می باشد ، عمدتاً ساختار لوله ای توخالی در حدود میکرومتر دارد و کاندیدای مناسب برای کاربردهای مختلف مثل جذب مولکولی ، انبار و انتقال ، کاتالیست ، نانوقالب و ... است. از طرفی ، پلیمر های رسانا (CP) گروهی از مواد پلیمری هستند که به علت ویژگی های منحصر به فرد الکتریکی ، شیمیایی و بیوشیمیایی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. پلی پیروول به عنوان پلیمر هادی توجه زیادی را به خود جلب کرده است که این به دلیل هدایت بالا ، پایداری بالا می باشد.</p> <p>ما در این کار پژوهشی به کاربرد هالوسیت در تهیه ی نانوکامپوزیت های آن و نیز کاربرد آن در جذب نیکوتین به عنوان آلاینده می پردازیم. نانوکامپوزیت ها به علت ویژگی های منحصر به فرد و کاربردهای وسیع در دستگاه های نوری ، الکترونیکی و مغناطیسی به طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفته اند. در این کار پژوهشی به تهیه ی نانوکامپوزیت های هالوسیت- پلی پیروول پرداخته ایم . در این آزمایش که</p>	

به صورت روش سبز , بدون حضور حلال, انجام گرفت , پلیمریزه شدن از طریق تماس بخارات پیرویل با هالوسیت بالمیلینگ شده در حضور اکسید کننده ی فریک کلرید انجام گرفت . صحت انجام پلیمریزاسیون روی هالوسیت و تشکیل نانوکامپوزیت ها توسط آنالیزهای SEM, EDX,XRD, FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. سپس با اضافه کردن این نانوکامپوزیت ها به محلول های حاوی نیکوتین با pH های متفاوت , میزان جذب نیکوتین توسط این نانوکامپوزیت ها با استفاده از طیف های UV بررسی شدند.طبق بررسی های انجام گرفته , نانوکامپوزیت های هالوسیت – پلی پیرویل ۱h بهترین جاذب و محلول نیکوتین با pH= ۱۱ مناسب ترین محلول در حذف نیکوتین توسط این نانوکامپوزیت می باشد.

فهرست مطالب

فصل اول : مقدمه و بررسی منابع	۱
۱-۱-هالوسیت:	۲
۱-۱-۱-معرفی هالوسیت:	۲
۱-۱-۲-ترکیب شیمیایی هالوسیت:	۲
۱-۱-۳- مشخصات و ابعاد ظاهری :	۴
۱-۱-۴- مورفولوژی هالوسیت :	۹
۱-۱-۵- کاربرد هالوسیت:	۱۰
۱-۲- پلیمرهای رسانای الکتریسیته :	۱۴
۱-۲-۱- معرفی :	۱۴
۱-۲-۲- انواع پلیمر های رسانا :	۱۵
۱-۲-۳- مکانیسم رسانش الکتریکی در پلیمرها:	۱۷
۱-۲-۴- مفهوم هدایت در پلیمرهای رسانا :	۱۸
۱-۲-۵- مفهوم دوپه شدن در پلیمرهای رسانا :	۱۹
۱-۲-۶- سنتز پلیمرهای رسانا :	۲۱
۱-۲-۶-۱- پلیمریزاسیون اکسایشی الکتروشیمیایی :	۲۳
۱-۲-۶-۲- پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی :	۲۴
۱-۲-۷- سنتز نانوساختارهای پلیمری رسانا :	۲۵
۱-۲-۸- پلی پیروول :	۲۶
۱-۲-۹- ساختارهای پلی پیروول :	۲۶
۱-۲-۱۰- مکانیسم پلیمریزاسیون پلی پیروول :	۲۷
۱-۲-۱۰-۱- پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی :	۲۷
۱-۲-۱۰-۲- پلیمریزاسیون اکسایشی الکتروشیمیایی :	۲۹

- ۱۱-۲-۱- نانوکامپوزیت های پلیمری هالوسیت : ۲۹
- ۱-۱۱-۲-۱- انواع نانوکامپوزیت های هالوسیت / پلیمر: ۳۰
- ۱-۱-۱۱-۲-۱- نانوکامپوزیت های هالوسیت / پلیمر نارسانا: ۳۰
- ۱-۱-۱-۱۱-۲-۱- روش تهیه ی نانوکامپوزیت های هالوسیت / پلیمر نارسانا: ۳۰
- ۲-۱-۱۱-۲-۱- نانوکامپوزیت های هالوسیت / پلیمر نارسانا: ۳۱
- ۱-۲-۱-۱۱-۲-۱- روش تهیه ی نانوکامپوزیت های هالوسیت / پلیمر نارسانا: ۳۱
- ۱۲-۲-۱- تاثیر هالوسیت روی ویژگی های مکانیکی پلیمرها: ۳۱
- ۳-۱- نیکوتین : ۳۲
- ۱-۳-۱- معرفی : ۳۲
- ۲-۳-۱- تاریخچه ی نیکوتین: ۳۳
- ۳-۳-۱- ویژگی های شیمیایی و فعالیت نیکوتین : ۳۴
- ۴-۳-۱- روش های حذف نیکوتین : ۳۵
- ۴-۱- مکانوشیمی : ۳۵
- ۱-۴-۱- تاریخچه علم مکانوشیمی : ۳۵
- ۲-۴-۱- دستگاه های مورد استفاده در روش مکانوشیمی : ۳۶
- ۳-۴-۱- معرفی : ۳۶
- ۴-۴-۱- مراحل انجام بالمیلینگ : ۳۸
- ۵-۱- اهداف کار پژوهشی : ۳۹
- فصل دوم : مواد و روش ها ۴۰
- ۱-۲- مواد شیمیایی : ۴۱
- ۲-۲- دستگاه ها و تجهیزات به کار رفته : ۴۱
- ۳-۲- تهیه ی نانوکامپوزیت های هالوسیت / پلی پیرول : ۴۴
- ۴-۲- تهیه ی پلی پیرول : ۴۶
- ۵-۲- مطالعه ی حذف نیکوتین : ۴۶
- ۱-۵-۲- تهیه ی نیکوتین : ۴۶

- ۴۷..... ۲-۵-۲- حذف نیکوتین :
- ۴۷..... ۳-۵-۲- نمودار کالیبراسیون :
- ۴۸..... فصل سوم : بحث و نتیجه گیری
- ۴۹..... ۱-۳- سنتز نانوکامپوزیت های هالوسیت / پلی پیرول :
- ۵۱..... ۲-۳- طیف FT-IR :
- ۵۲..... ۱-۲-۳- طیف FT-IR هالوسیت :
- ۵۳..... ۲-۲-۳- طیف FT-IR مربوط به پلی پیرول :
- ۵۴..... ۳-۲-۳- طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول تشکیل شده در مدت زمان ۱ h :
- ۵۵..... ۴-۲-۳- طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول تشکیل شده در مدت زمان ۲h :
- ۵۶..... ۳-۳- تصاویر SEM :
- ۵۶..... ۱-۳-۳- بررسی و مقایسه ی مورفولوژی نانوساختارهای نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول تشکیل شده در زمان های تماس ۰/۵ h و ۱ h :
- ۵۷..... ۲-۳-۳- بررسی و مقایسه ی مورفولوژی نانوساختارهای نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول با مورفولوژی پلی پیرول و هالوسیت :
- ۶۰..... ۴-۳- آنالیز عنصری (EDX) :
- ۶۲..... ۵-۳- XRD :
- ۶۶..... ۶-۳- TGA :
- ۶۶..... ۱-۶-۳- آنالیز ترموگراویمتری (TGA) نمونه ی پلی پیرول :
- ۶۸..... ۲-۶-۳- آنالیز ترموگراویمتری (TGA) نمونه ی نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول B :
- ۷۰..... ۷-۳- مقاومت الکتریکی (R) و رسانندگی ویژه (σ) :
- ۷۱..... ۸-۳- بررسی جذب نیکوتین :
- ۷۲..... ۱-۸-۳- نیکوتین :
- ۷۳..... ۲-۸-۳- تعیین محدوده ی pH جذب نیکوتین :
- ۷۴..... ۳-۸-۳- بررسی جذب نیکوتین در نانوکامپوزیت های تهیه شده :
- ۷۴..... ۱-۳-۸-۳- میزان جذب نیکوتین در pH=۷ :
- ۷۵..... ۱-۱-۳-۸-۳- رسم منحنی کالیبراسیون در pH=۷ :

- ۲-۱-۳-۸-۳- رسم نمودار درصد جذب نیکوتین در $\text{pH}=7$: ۷۶
- ۳-۱-۳-۸-۳- نتیجه گیری مربوط به جذب نیکوتین در $\text{pH}=7$: ۷۷
- ۲-۳-۸-۳- میزان جذب نیکوتین در $\text{pH}=9$: ۷۷
- ۱-۲-۳-۸-۳- رسم منحنی کالیبراسیون در $\text{pH}=9$: ۷۸
- ۲-۲-۳-۸-۳- رسم نمودار درصد جذب نیکوتین در $\text{pH}=9$: ۷۸
- ۳-۲-۳-۸-۳- نتیجه گیری مربوط به جذب نیکوتین در $\text{pH}=9$: ۸۰
- ۳-۳-۸-۳- میزان جذب نیکوتین در $\text{pH}=10$: ۸۰
- ۱-۳-۳-۸-۳- رسم منحنی کالیبراسیون در $\text{pH}=10$: ۸۱
- ۲-۳-۳-۸-۳- رسم نمودار درصد جذب نیکوتین در $\text{pH}=10$: ۸۱
- ۳-۳-۳-۸-۳- نتیجه گیری مربوط به جذب نیکوتین در $\text{pH}=10$: ۸۳
- ۴-۳-۸-۳- میزان جذب نیکوتین در $\text{pH}=11$: ۸۳
- ۱-۴-۳-۸-۳- رسم منحنی کالیبراسیون در $\text{pH}=11$: ۸۳
- ۲-۴-۳-۸-۳- رسم نمودار درصد جذب نیکوتین در $\text{pH}=11$: ۸۴
- ۳-۴-۳-۸-۳- نتیجه گیری مربوط به جذب نیکوتین در $\text{pH}=11$: ۸۶
- ۴-۸-۳- بررسی تکرار پذیری آزمایش : ۸۶
- ۵-۹-۳- بررسی میزان جذب بر اساس مقدار جاذب : ۸۸
- نتیجه گیری : ۹۲
- پیشنهادات : ۹۳

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱- ساختار مونولایه ی هالوسیت و اتمهای لایه های داخلی آن O,H و Al و لایه های خارجی آن Si و H,O ۳
- شکل ۱-۲- تصویر TEM از نانولوله های هالوسیت. ۴
- شکل ۱-۳- تصویر شماتیک لایه های نانولوله ی هالوسیت. ۵
- شکل ۱-۴- تصویر شماتیک از ساختار کریستالی هالوسیت 10 \AA (a) و ساختار یک نانولوله ی هالوسیت (b). ۸
- شکل ۱-۵- مقایسه ی منحنی های Zeta-Potential برای ذرات سیلیکا (a) , آلومینا (b) و نانولوله های هالوسیت (c). ۹
- شکل ۱-۶- تصویر SEM از هالوسیت کروی. ۱۰
- شکل ۱-۷- ساختارهای برخی از پلیمرهای هادی متداول. ۱۵
- شکل ۱-۸- برخی از کاربردهای پلیمرهای رسانا. ۱۶
- شکل ۱-۹- معرفی پلارون و بای پلارون به روش (p-type doping) در پلیمرهای هتروسیکلی که $x = s, n, o$ ۲۰
- شکل ۱-۱۰- مکانیسم پلیمریزاسیون هتروسیکل ها از طریق سنتز الکتروشیمیایی که $X = S, NH, O$ ۲۳
- شکل ۱-۱۱- مکانیسم پلیمریزاسیون پیرول. ۲۷
- شکل ۱-۱۲- مکانیسم پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی پلی پیرول. ۲۸
- شکل ۱-۱۳- ساختار شیمیایی نیکوتین و آلکالوئیدهای موجود در تنباکو و دود سیگار
- شکل ۱-۱۴- ساختار و شماره گذاری [s]- nicotine. ۳۴
- شکل ۱-۲- تصویر دستگاه Ball Milling. ۴۳
- شکل ۱-۳- تصویر شماتیک از ظرف مخصوص واکنش پلیمریزاسیون پیرول روی هالوسیت. ۵۰
- شکل ۳-۲- نشان دهنده ی رنگ های مختلف هالوسیت (a) , نانولوله های هالوسیت با اکسید کننده (b) , نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول (c). ۵۰
- شکل ۳-۳- تصویر شماتیک پلیمریزاسیون بدون حلال پیرول روی سطح نانولوله های هالوسیت. ۵۱
- شکل ۳-۴- طیف FT-IR مربوط به نانولوله های هالوسیت. ۵۲

- شکل ۳-۵- طیف FT-IR مربوط به پلی پیرول ۵۳
- شکل ۳-۶- طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول B. ۵۴
- شکل ۳-۷- طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول C. ۵۵
- شکل ۳-۸- تصاویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت هالوسیت/ پلی پیرول A در دو بزرگنمایی مختلف..... ۵۷
- شکل ۳-۹- تصاویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت هالوسیت/ پلی پیرول B در دو بزرگنمایی مختلف..... ۵۷
- شکل ۳-۱۰- تصاویر SEM مربوط به نانولوله های هالوسیت در دو بزرگنمایی متفاوت ۵۸
- شکل ۳-۱۱- تصاویر SEM مربوط به پلی پیرول در دو بزرگنمایی متفاوت ۵۹
- شکل ۳-۱۲- تصاویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول C در دو بزرگنمایی مختلف ۵۹
- شکل ۳-۱۳- آنالیز عنصری مربوط به پلی پیرول ۶۰
- شکل ۳-۱۴- آنالیز عنصری مربوط به نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول B. ۶۱
- شکل ۳-۱۵- الگوی پراش اشعه ی X برای نانولوله های هالوسیت ۶۳
- شکل ۳-۱۶- الگوی پراش اشعه ی X برای پلی پیرول. ۶۳
- شکل ۳-۱۷- الگوی پراش اشعه ی X برای نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول A با بخارات مونومر پیرول. ۶۴
- شکل ۳-۱۸- الگوی پراش اشعه ی X برای نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول B با بخارات مونومر پیرول. ۶۵
- شکل ۳-۱۹- نمودار TGA مربوط به پلی پیرول بر حسب کاهش وزن (%). ۶۷
- شکل ۳-۲۰- نمودار DTA مربوط به پلی پیرول ۶۸
- شکل ۳-۲۱- نمودار TGA مربوط به پلی پیرول بر حسب کاهش وزن (%). ۶۹
- شکل ۳-۲۲- نمودار DTA مربوط به نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیرول B. ۶۹
- شکل ۳-۲۳- نمودار کالبراسیون برای جذب نیکوتین در pH=۷. ۷۵
- شکل ۳-۲۴- نمودار درصد جذب نیکوتین در pH=۷ بعد از مدت زمان ۵h. ۷۶
- شکل ۳-۲۵- نمودار درصد جذب نیکوتین در pH=۷ بعد از مدت زمان ۲۴h. ۷۶
- شکل ۳-۲۶- نمودار کالبراسیون برای جذب نیکوتین در pH=۹. ۷۸
- شکل ۲-۳۷- نمودار درصد جذب نیکوتین در pH=۹ بعد از مدت زمان ۵h. ۷۹

- شکل ۳-۲۸- نمودار درصد جذب در نیکوتین $\text{pH}=9$ بعد از مدت زمان 24h ۷۹
- شکل ۳-۲۹- نمودار کالیبراسیون برای جذب نیکوتین در $\text{pH}=10$ ۸۱
- شکل ۳-۳۰- نمودار درصد جذب نیکوتین در $\text{pH}=10$ بعد از مدت زمان 5h ۸۲
- شکل ۳-۳۱- نمودار درصد جذب نیکوتین در $\text{pH}=10$ بعد از مدت زمان 24h ۸۲
- شکل ۳-۳۲- نمودار کالیبراسیون برای جذب نیکوتین در $\text{pH}=11$ ۸۴
- شکل ۳-۳۳- نمودار درصد جذب نیکوتین در $\text{pH}=11$ بعد از مدت زمان 5h ۸۵
- شکل ۳-۳۴- نمودار درصد جذب نیکوتین در $\text{pH}=11$ بعد از مدت زمان 24h ۸۵

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- هدایت برخی پلیمرهای رسانای متداول ۱۷
- جدول ۲-۱- مقایسه ی پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی و شیمیایی پلیمرهای رسانا. ۲۱
- جدول ۱-۲- جدول مربوط به وزن های نمونه مورد آزمایش بعد از بالمیلینگ , واکنش و شستشو توسط کاغذ صافی ۴۴
- جدول ۲-۲- جدول مربوط به وزن های نمونه مورد آزمایش بعد از بالمیلینگ , واکنش و شستشو توسط سانتریفیوژ ۴۵
- جدول ۱-۳- درصد عناصر موجود در پلی پیروول ۶۱
- جدول ۲-۳- درصد عناصر موجود در نانوکامپوزیت هالوسیت / پلی پیروول B. ۶۱
- جدول ۳-۳- مشخصات الگوی پراش اشعه ی X هالوسیت و نانوکامپوزیت های هالوسیت/ پلی پیروول A و B ۶۶
- جدول ۳-۴- نشان دهنده ی مقاومت , مقاومت ویژه و رسانندگی هالوسیت , پلی پیروول و نانوکامپوزیت (B) HNT/PPy ۷۱
- جدول ۳-۵- میزان جذب نیکوتین در محیط با $pH=2$ و $pH=13$ ۷۳
- جدول ۳-۶- میزان جذب نیکوتین در $pH=7$ ۷۴
- جدول ۳-۷- میزان جذب نیکوتین در $pH=9$ ۷۷
- جدول ۳-۸- میزان جذب نیکوتین در $pH=10$ ۸۰
- جدول ۳-۹- میزان جذب نیکوتین در $pH=11$ ۸۳
- جدول ۳-۱۰- میزان جذب و درصد حذف نیکوتین در $pH=7$ ۸۷
- جدول ۳-۱۱- میزان جذب و درصد حذف نیکوتین در $pH=9$ ۸۷
- جدول ۳-۱۲- میزان جذب و درصد حذف نیکوتین در $pH=10$ ۸۷
- جدول ۳-۱۳- میزان جذب و درصد حذف نیکوتین در $pH=11$ ۸۸
- جدول ۳-۱۴- مقایسه ی تاثیر مقدار نانوکامپوزیت ها , هالوسیت و پلی پیروول روی جذب در $pH=7$ ۸۹
- جدول ۳-۱۵- مقایسه ی تاثیر مقدار نانوکامپوزیت ها , هالوسیت و پلی پیروول روی جذب در $pH=9$ ۸۹
- جدول ۳-۱۶- مقایسه ی تاثیر مقدار نانوکامپوزیت ها , هالوسیت و پلی پیروول روی جذب در $pH=10$ ۹۰
- جدول ۳-۱۷- مقایسه ی تاثیر مقدار نانوکامپوزیت ها , هالوسیت و پلی پیروول روی جذب در $pH=11$ ۹۱

اختصارات

HNT : Halloysite Nanotube

CP : Conductive Polymer

ICP : Intrinsically Conductive Polymer

TEM : Transmission Electron Microscope

SEM : Scanning Electron Microscope

XRD : X-ray Diffraction

TGA : Termogravimetric Analysis

MA : Mechanical Alloying

فصل اول :

مقدمه و بررسی منابع

۱-۱-هالوسیت:

۱-۱-۱-معرفی هالوسیت:

هالوسیت ها (HNSTs) نوعی خاک رس معدنی منحصر به فرد تجدید پذیری هستند که در اثر فرسایش سطح مواد معدنی آلومینا سیلیکات بوجود آمده اند و شامل نسبت های متفاوتی از آلومینیوم, سیلیسیوم , هیدروژن و اکسیژن می باشند[۱].

نانولوله های هالوسیت نوعی از آلومینا سیلیکات با ساختار میکرو و نانولوله های توخالی است که از معادن طبیعی از کشور هایی مثل چین , نیوزیلند, آمریکا , برزیل و فرانسه بدست می آید. [۲,۳].

این ترکیب که به عنوان آلومینوسیلیکات دولایه ای شناخته شده است , از لحاظ شیمیایی مشابه کائولینیت (kaolinite) می باشد که عمدتاً ساختار لوله ای توخالی در حدود میکرومتر دارد . [۴]

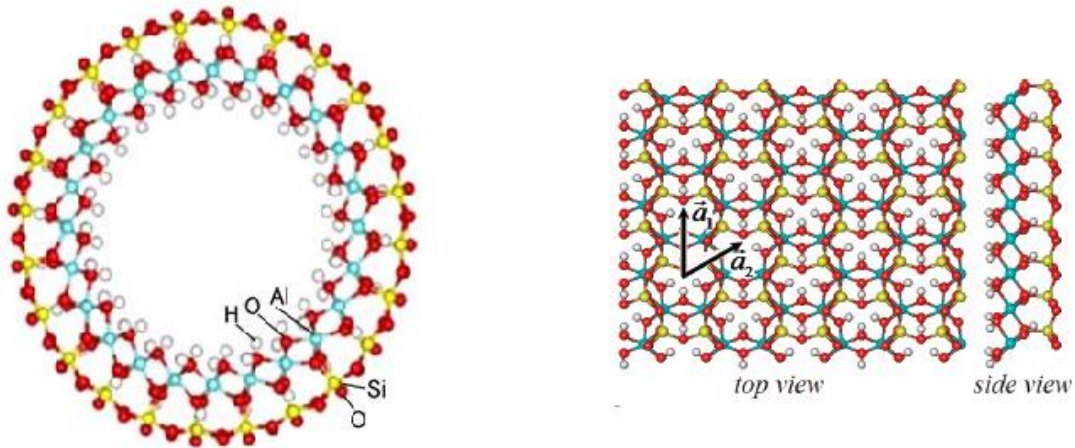
نانولوله های هالوسیت به عنوان یک نوع ماده ی جدید اخیراً مورد توجه محققان قرار گرفته است . این نانولوله ها به آسانی بدست می آیند و خیلی ارزان تر از نانوذراتی مثل نانولوله های کربن (CNT) می باشد. [۵] مهم تر از آن , ساختار کریستالی منحصر به فرد HNT ها نه فقط از لحاظ نسبت مشابه CNT هاست , بلکه دارای ساختار با نظم بالا با گروه های آلومینا در سطح داخلی و گروه های سیلانول در سطح خارجی می باشد (شکل ۱-۱) [۶].

هالوسیت ماده ای است « سبز » و چون ماده ای است طبیعی , خطری برای محیط زیست ندارد[۷].

۱-۱-۲-ترکیب شیمیایی هالوسیت:

هالوسیت $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ یک خاک رس معدنی هیدراته شده دی اکتاهدرال (Al:Si ۱:۱) می باشد که می تواند به صورت کائولینیت هیدراته در نظر گرفته شود.[۸]

نانولوله های هالوسیت (HNT) به صورت دو لایه ای آلومینوسیلیکات وجود دارد. این ترکیب شامل نسبت های متفاوتی از آلومنیوم, سیلیکون, هیدروژن و اکسیژن می باشند. [۱] ترکیب درصد عناصر هالوسیت به صورت زیر می باشد: % ۱۹,۱ Si, % ۱۸,۵ Al و % ۶۲,۲۵ O. [۹]



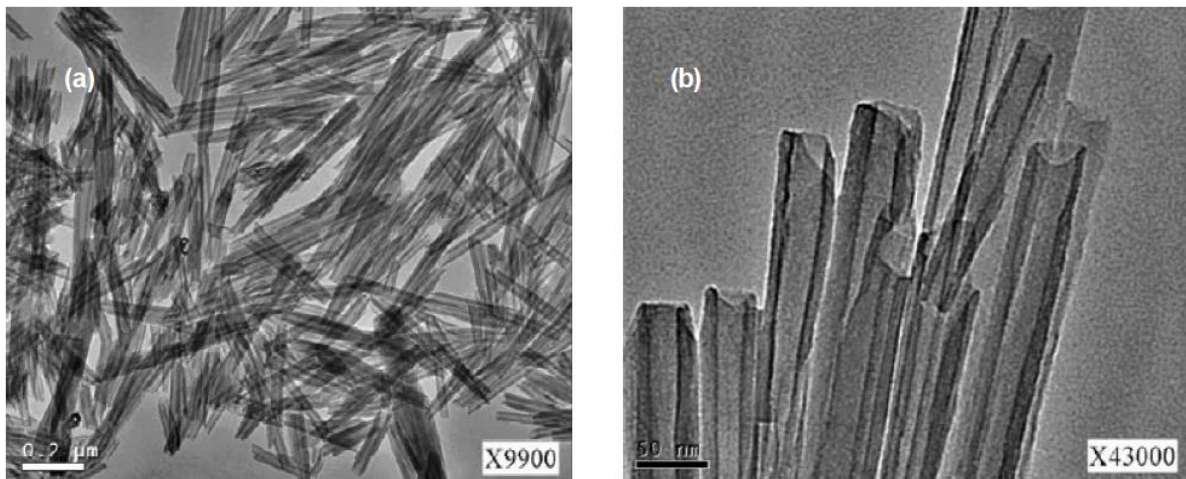
شکل ۱-۱- ساختار مونولایه ی هالوسیت و اتمهای لایه های داخلی آن O,H و Al و لایه های خارجی آن H,O و Si.

از جمله ناخالصی‌هایی که در اکثر هالوسیت‌ها وجود دارد و قابل چشم پوشی نیز نمی باشد. وجود Fe_3O_4 است که در بسیاری از مواقع حدود ۱۲/۸ درصد وزنی هالوسیت را تشکیل می‌دهد، قسمتی از این ناخالصی مربوط به وجود اکسیدهای آهن مانند هماتیت و مگنیت است و قسمتی نیز مربوط به جایگزینی یون های Al^{3+} به وسیله یونهای Fe^{3+} در صفحه اکتاهدرالی آلومینا می‌باشد. نکته جالب این است که، تا به حال هیچ گزارشی مبنی بر جایگزینی یون های Si^{4+} با یون های Fe^{3+} ارائه نشده است [۱۱،۱۰].

وجود ناخالصی‌های دیگری نظیر یون های Cr^{3+} , Ti^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ و ... نیز در هالوسیت گزارش شده است اما مقدار آنها بسیار اندک می‌باشد [۱۲]

۱-۱-۳- مشخصات و ابعاد ظاهری :

طبق بررسی از زاویه دید معدن شناسی ، هالوسیت ماده ای است معدنی مشابه کائولین . ذرات هالوسیت می تواند با مورفولوژی های متفاوت منطبق باشد که رایج ترین آنها شکل لوله ای دراز آنهاست [۱۳] . برخی از دانشمندان تحقیقاتی روی شناخت ویژگی های هالوسیت ها انجام داده اند. اخیرا گزارش شده است که قطر خارجی HNT به طور معمول ۳۰-۵۰ nm ، قطر داخلی آن ۱-۳۰ nm و طول آن ۱۰۰-۲۰۰۰ nm می باشد. (شکل TEM هالوسیت) [۱۴ ، ۱ ، ۱۵] . تصویر TEM این نانولوله ها در شکل (۱-۳) آورده شده است.

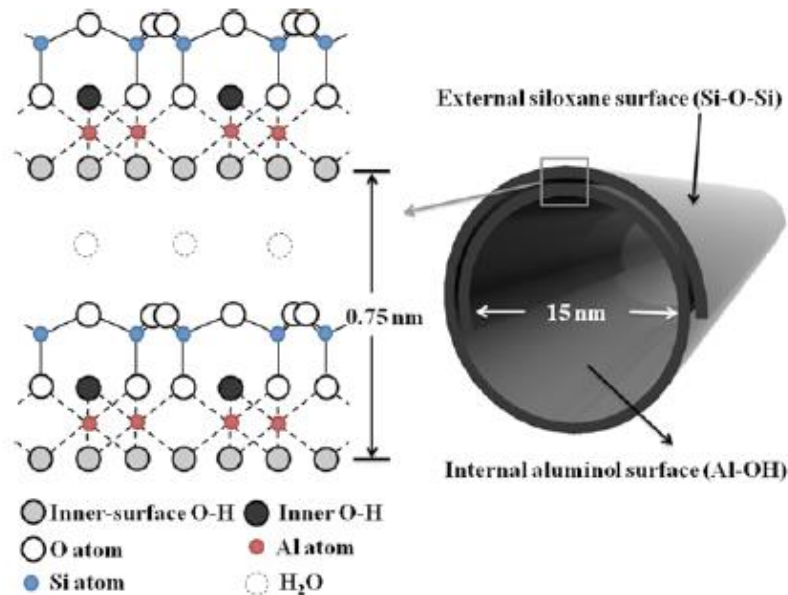


شکل ۱-۲- تصویر TEM از نانولوله های هالوسیت.

سطح مشخص این نانولوله ها $65 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم تخلخل 1.03 ml/g ، $\text{refractive index} = 1/54$ و دانسیته ی ویژه $2/53 \text{ g/cm}^3$ میباشد. [۱۷ ، ۱۸] . HNT ها ارزان ، در دسترس ، مقاوم از لحاظ مکانیکی و زیست سازگار می باشند [۱۹] .

HNT ها حاوی دو گروه هیدروکسیل داخلی (بین لایه ها) و خارجی (روی سطح نانولوله ها) می باشند. به علت ساختار چند لایه ای ، بیشتر گروه های هیدروکسیل گروه های داخلی هستند و فقط مقدار بسیار اندکی

از این گروه های هیدروکسیل روی سطح HNT ها قرار گرفته اند. در شکل (۴-۱) تصویر شماتیک لایه ای از این نانولوله نشان داده شده است.



شکل ۱-۳- تصویر شماتیک لایه های نانولوله ی هالوسیت.

سطح HNT ها با گروه های Si-O-Si پر شده است که وجود این سطح توسط طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) قابل تأیید می باشد که جذب های خیلی قوی از (1030 cm^{-1}) O-Si-O قابل مشاهده می باشد. در نتیجه، در مقایسه با دیگر سیلیکات ها مثل Kaolinite و Montmorillonites ، چگالی گروه های هیدروکسیل سطح HNT اندک می باشد [۲۰].

در دیواره ی سطح داخلی HNT به طور عمده آلومینول ها وجود دارند . آنالیز شیمیایی HNT وجود یک مقداری از یون فلزی را که از جایگزینی isomorphous برای Al^{3+} در صفحه ی هشت وجهی به وجود می آید نشان می دهد .

این اختلاف در ساختار سطوح هالوسیت ها باعث بار دار شدن منفی سطح خارجی آن شده و سطح داخلی آن دارای بار مثبت می باشد (در حدود $PH= ۲-۸$) [۱۹].

ساختار و موقعیت شیمیایی هالوسیت مشابه کائولینیت می باشد، با این تفاوت که واحد های منحصر به فرد در هالوسیت توسط مونولایه های مولکول های آب جدا شده اند که یک فاصله ی پایه حدود ۱۰ \AA بدست داده اند. حرارت دادن به هالوسیت تا دمای ۱۲۰°C باعث از دست دادن آب لایه ها می شود و هالوسیت دهیدراته تشکیل می شود. [۲۰] بنابر این لایه های آب به طور ضعیفی نگه داشته شده اند که هالوسیت ۱۰ \AA می تواند به طور آماده و سریع و غیر قابل برگشت دهیدراته شود و هالوسیت بدون آب ۷ \AA را بدست دهد. [۱۸]

هالوسیت به طور کلی به دو شکل یافت می شود :

۱) شکل بی آب با قطر داخلی ۷ \AA .

۲) شکل هیدراته با لایه ی داخلی انبساط یافته ۱۰ \AA . [۱۱]

مولکول های آب بین دو لایه ی متوالی قرار گرفته است که تغییر اندکی در جهت گیری زاویه ی بین لایه های مجاور که ممکن است باعث تغییر تقارن ساختار نهایی شود بوجود آورد. این ساختار هالوسیت نزدیکی ساختار آن با کائولینیت را مشخص می کند و به طور تجربی تمایز بین آنها نیز مشخص می باشد. در حقیقت ساختار هالوسیت ۷ \AA به طور کاملا مشابه با ساختار کائولینیت نامنظم (بی شکل) می باشد [۱].

لایه های کائولین به دلیل فشاری که از منطبق نشدن شبکه بین لایه های آلومنیوم اکسید و سیلیکون اکسید حاصل شده است به حالت لوله ای چرخش خورده هستند [۱۰].

لایه های مجاور سیلیکا و آلومینا و آب هیدراته کننده ی آنها یک بی نظمی در شکل این نانولوله ها بوجود می آورد که باعث می شود این لایه ها به شکل رولی در آیند که لوله های چند لایه ای شکل می گیرد. زمانی که $n= ۲$ می باشد، کائولین، با یک لایه از مولکول های آب بین لایه ها به صورت

10 \AA Halloysite می باشد. لذا کائولینیت صفحه ای به صورت استوانه ای چند لایه ای چرخیده است. در $n=0$, ساختار 7 \AA Halloysite دهیدراته بدست می آید که با از دست دادن آب جذب شده توسط حرارت دادن هالوسیت حدود $90-150^\circ \text{C}$ حاصل می شود. ضخامت لایه ها به طور مجزا تقریباً $0.7 \pm 0.2 \text{ nm}$ می باشد [۲۱].

Radslavich در سال ۱۹۶۳ بیان کرد که که ابعاد صفحه ای تتراهدرال هالوسیت می تواند به طور موثری بوسیله ی چرخش تتراهدرال کاهش یابد. اما لایه های هالوسیت به علت تماس پیوندهای OH-OH در سطح صفحه ی OH حلقه مانند شده است. طبق گفته ی او , انقباض صفحه ی OH خارجی در مورد صفحه ی اکتاهدرال و چسباندن صفحه ی تتراهدرال باعث حالت خمیده ی آن شده است [۲۲].

Bailey در سال ۱۹۸۹ ارائه کرد که مورفولوژی Platey برای این گونه ها مربوط به حذف ناجور بودن شکل آنها به علت وجود کاتیون Fe^{3+} بیشتر در صفحه ی اکتاهدرال بوده است. بر طبق این الگو , هالوسیت های غنی از Fe^{3+} باید به شکل حلقه (رولی) باشند . لذا عدم رولی بودن هالوسیت غنی از Fe^{3+} نشان دهنده ی عدم دخالت OH-OH در رولی بودن شکل هالوسیت می باشد.

همه ی اشکال هالوسیت دارای بار منفی می باشند که ناشی از جایگزینی Si^{4+} با Al^{3+} و Fe^{3+} می باشد که باعث حرکت آب و کاتیون های هیدراته شده به درون لایه ی داخلی می شود. آب و کاتیون های لایه های داخلی در جاهای خالی هگزاگونال قرار می گیرند و و از چرخش تتراهدرال جلوگیری می کنند که باعث رولی شدن اجباری هالوسیت به منظور تامین ناجور بودن شکل آن می شود. لذا نقش آب درون لایه های داخلی به ۲ صورت می باشد: (۱) جلوگیری از چرخش تتراهدرال (۲) رها سازی پیوند هیدروژنی داخلی [۲۲].

مقیاس اتمی اشاره دارد به صفحه ی تتراهدرال بزرگتر و اکتاهدرال کوچکتر در یک ساختار ۱:۱ در دو صفحه (۱) صفحه ی اکسیژن اصلی در صفحه ی تتراهدرال . (۲) OH داخلی صفحه ی O [۲۲].