

Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II
Кафедра біології та хімії

Реєстраційний № _____

Кваліфікаційна робота
ВИВЧЕННЯ АДСОРБЦІЇ/ДЕСОРБЦІЇ ІОНІВ ЦИНКУ(II) ТА
КОБАЛЬТУ(II) ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

ШІДО ЕВЕЛІН ОЛЕКСАНДРІВНА

Студентка IV-го курсу

Освітня програма 014 Середня освіта (Хімія)

Ступінь вищої освіти: бакалавр

Тема затверджена Вченою радою ЗУІ

Протокол № 10 від 27. жовтня 2021 р.

Науковий керівник:

Чома Золтан Золтанович

доктор філософії, доцент

Завідувач кафедри біології та хімії:

Когут Ержебет Імріївна

доктор філософії, доцент

Робота захищена на оцінку _____, „____” _____ 2022 р.

Протокол № _____ / 2022 р.

Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II

Кафедра біології та хімії

Кваліфікаційна робота

**ВИВЧЕННЯ АДСОРБЦІЇ/ДЕСОРБЦІЇ ІОНІВ ЦИНКУ(II) ТА
КОБАЛЬТУ(II) ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ**

Ступінь вищої освіти: бакалавр

Виконала: студентка IV-го курсу

Шідо Евелін Олександрівна

Освітня програма 014 Середня освіта (Хімія)

Науковий керівник: **Чома Золтан Золтанович**

доктор філософії, доцент

Рецензент: **Філеп Михайло Йосипович**

кандидат хімічних наук, доцент

Берегово
2022

ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ	6
ВСТУП	7
I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	9
1. 1. Відкриття вуглецевих нанотрубок	9
1.2. Будова та види нанотрубок	8
1.3. Властивості вуглецевих нанотрубок	12
1.4. Синтез вуглецевих нанотрубок	13
1.4.1. Синтез вуглецевих нанотрубок каталітичним розкладання вуглеводнів	15
1.5. Утворення вуглецевих нанотрубок	16
1.6. Утворення функціональних груп на вуглецевих нанотрубках	18
1.7. Легування вуглецевих нанотрубок азотом	19
1.8. Застосування нанотрубок	20
1.9. Адсорбційні властивості CNT	22
1.10. Адсорбція на поверхні тверда фаза/рідина	23
1.11. Ізотерми адсорбції: характеристика моделі Ленгмюра	25
1.12. Ізотерми адсорбції: характеристика моделі Фрейндліха	26
1.13. Адсорбція іонів Zn^{2+} і Co^{2+} на різних типах нанотрубок	27
II. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	29
2.1. Характеристика нанотрубок, використаних у дослідженнях	29
2.2. Реактиви та обладнання, використаних у дослідженнях	31
2.3. Приготування розчинів Co^{2+} і Zn^{2+}	32
2.4. Методика, використана для визначення кінетики адсорбції	32
2.5. Дослідження залежності адсорбції від рН	33
2.6. Побудова ізотерм адсорбції	33
III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	35
3.1. Вплив кількості адсорбенту на адсорбцію	35
3.2. Кінетика адсорбції	35
3.3. Визначення залежності адсорбції від рН	37
3.4. Ізотерми адсорбції	39
3.5. Визначення ізотермічних констант за моделями Ленгмюра та Фрейндліха	40
3.6. Порівняння процесу адсорбції іонів цинку (II) та кобальту (II)	43

3.7. Адсорбція іонів цинку (II) та кобальту (II) з поверхневих та підземних вод на окислених ВСНТ нанотрубках	44
ВИСНОВКИ	48
РЕЗЮМЕ	49
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	51
СПИСОК РИСУНКІВ	56
СПИСОК ТАБЛИЦЬ	58
ДОДАТКИ	59
ПОДЯКА	76

II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola

Biológia és Kémia Tanszék

A CINK(II)- ÉS KOBALT(II)-IONOK ADSZORPCIÓS/DESZORPCIÓS TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA KARBON NANOCŐVEKEN

Szakedolgozat

Képzési szint: alapképzés

Készítette: Sidó Evelin

IV. évfolyamos hallgató

Képzési program: 014 Középfokú oktatás (Kémia)

Témavezető: Csoma Zoltán

PhD, docens

Recenzens: Filep Mihály

a kémiai tudományok kandidátusa, docens

Beregszász

2022

TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	6
BEVEZETÉS	7
I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
1. 1. A szén nanocsövek felfedezése	9
1.2. A nanocsövek szerkezete és típusai.....	8
1.3. A szén nanocsövek tulajdonságai	12
1.4. Szén nanocsövek előállítása	13
1.4.1. Szén nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával	15
1.5. A szén nanocsövek képződése.....	16
1.6. A szén nanocsövek funkcionálizálása	18
1.7. A szén nanocsövek dópolása nitrogénnel.....	19
1.8. A nanocsövek felhasználási területei.....	20
1.9. A CNT-k adszorpciós sajátosságai	22
1.10. Szilárd/folyadék határfelületi adszorpció	23
1.11. Adszorpciós izotermák: a Langmuir-modell leírása.....	25
1.12. Adszorpciós izotermák: A Freundlich-modell leírása.....	26
1.13. Zn^{2+} - és Co^{2+} -ionok adszorpciója különböző típusú nanocsöveken.....	27
II. ANYAG ÉS MÓDSZER	29
2.1. A vizsgálatokhoz használt nanocsövek jellemzése	29
2.2. A vizsgálatok során felhasznált vegyszerek és eszközök.....	31
2.3. Co^{2+} és Zn^{2+} oldatok elkészítése	32
2.4. Az adszorpciós kinetika megállapítására használt módszer.....	32
2.5. Az adszorpció pH-függésének vizsgálata.....	33
2.6. Izotermák felvétele	33
III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS	35
3.1. Az adszorbens mennyiségének hatása az adszorpcióra.....	35
3.2. Adszorpciós kinetika	35
3.3. Az adszorpció függése a közeg pH értékétől	37
3.4. Adszorpciós izotermák	39
3.5. Az izotermák állandóinak meghatározása a Langmuir és Freundlich modellek segítségével.....	40
3.6. A cink(II)- és a kobalt(II)-ionok adszorpciójának összehasonlítása	43

3.73.7. Cink(II)- és kobalt(II)-ionok adszorpciója felszíni és felszín alatti vizekből oxidált BCNT nanocsövön	44
ÖSSZEFOGLALÁS	48
PE3IOME	49
IRODALOMJEGYZÉK	51
ÁBRÁK JEGYZÉKE	56
TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE	58
MELLÉKLETEK	59
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	76

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

CNT	Szén nanocső
SWCNT	Egyfalú szén nanocső
MWCNT	Többfalú szén nanocső
BCNT	Bambusz szerkezetű szén nanocső
N-BCNT	Nitrogéndópolt bambusz szerkezetű szén nanocső
AAS	Atomabszorpciós spektrofotometria
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
HRTEM	Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkóp
TG	Termogravimetria
XPS	Röntgen fotoelektron spektroszkópia
CCVD	Katalitikus kémiai gőzelválasztás
CVD	Kémiai gőzelválasztás

BEVEZETÉS

Az utóbbi években egyre nagyobb ökológiai és globális közegészségügyi aggodalomra ad okot a nehézfémek által okozott környezetszennyezés. A nehézfémek felhalmozódhatnak a környezeti elemekben és az élő szervezetekben a tápláléklánc minden szintjén. Az emberi expozíció, a bevitel, az esetleges felhalmozódás számos egészségügyi problémát okozhat. Ezért az ivóvízben, a felszíni vizekben és a szennyvízben a nehézfémek megengedett koncentrációját a befogadóba történő bevezetés előtt nagyon alacsony szinten állapítják meg. Például a WHO ideiglenes irányadó értékei a Zn és Co esetében 5 mg/l és 0,1 mg/l. A hagyományos technikák, mint például a kémiai kicsapás, koaguláció és flokkuláció nem hatékonyak, és nem képesek a célszennyező anyagok alacsony koncentrációit a megengedett szintre csökkenteni (NASIR et al., 2019). Az olyan technikák, mint a membránszűrés és az ioncsere alacsony koncentrációknál jól működnek és hatékonyak, de a működési költségeik magasak és gyakoriak az üzemeltetési problémák (VAREDA et al., 2019).

Az adszorpció gazdaságilag fenntartható és életképes megoldás lehet a nehézfémek vizes oldatokból történő eltávolítására. Az adszorpciónak számos előnye van: egyszerű működés, alacsony költségek, jó pH-tűrés és nagy ipari feldolgozási kapacitás (NASIR et al., 2019). Ugyanakkor továbbra is szükség van új adszorbensek kifejlesztésére és tanulmányozására, mivel az általánosan alkalmazott adszorbens anyagok közül sok – aktív szén, zeolitok, agyagásványok, ipari folyamatok szilárd melléktermékei és bioszorbensek – teljesítménye nem kielégítő az alacsony koncentrációban jelen lévő nehézfémek eltávolítására (XU, J. et al., 2018).

A nanoanyagok és különösen a szén nanocsövek (CNT) igen ígéretesek a fentiekben vázolt követelmények teljesítésére. A CNT-k nagyon érdekes tulajdonságokat mutatnak, amelyek egy kulcsfontosságú jellemzőből fakadnak: a kis méret és a hatalmas felület kombinációjából.

Kutatómunkánk során nitrogénnel dópolt, funkcionizált bambusz szerkezetű szén nanocsövek (oxidált BCNT) adszorpciós hajlamát kívánjuk megvizsgálni Zn²⁺- és Co²⁺-ionokra vonatkozóan. A vizsgálatokhoz használt nanocsöveket a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében szintetizálták.

A munkánk célja: cink(II)- és kobalt(II)-ionok adszorpciós/deszorpciós tulajdonságainak és körülményeinek vizsgálata, az adszorpciót jellemző paraméterek meghatározása nitrogént tartalmazó többfalú szén nanocsövön.

A célok eléréséhez a következő feladatokat határoztuk meg:

- a cink(II)- és a kobalt(II)-ionok optimális adszorpciós idejének megállapítása;
- az oldatok optimális pH értékének meghatározása;

- az adszorpciós izotermák felvétele, megszerkesztése;
- az adszorpciós izotermák állandóinak meghatározása és kiértékelése;
- az oxidált BCNT felhasználási lehetőségeinek vizsgálata felszíni és felszín alatti vizeknek cink(II)- és kobalt(II)-ionoktól való megtisztítására.

A kutatás helye: II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1. 1. A szén nanocsövek felfedezése

A szén köztudottan a Földön létező legsokoldalúbb elem. Számos különböző tulajdonsággal rendelkezik, amelyek a szénatomok elrendezésétől függően különböző módon használhatók. Több mint 6000 éve használják fémoxidok redukációjára, grafit formájában 1779-ben fedezték fel, majd 10 évvel később gyémánt formájában. Ekkor állapították meg, hogy mindkét forma a kémiai elemek egy családjába tartozik. Csak mintegy 200 évvel később következett be a szén következő fejlődése: Kroto, Smalley és Curl felfedezik a szén egyik új allotróp módosulását, a fulleréneket (KROTO et al., 1985).

A CNT-k iránti jelenlegi óriási érdeklődés a hatvan szénatomból álló fullerén 1985-ös szintézisének közvetlen következménye. Az a felfedezés, hogy a szén a grafitól és a gyémánttól eltérő, stabil, rendezett szerkezeteket is képes kialakítani, világszerte arra ösztönözte a kutatókat, hogy a szén más új formái után kutassanak. A kutatás új lendületet kapott, amikor 1990-ben kimutatták, hogy a C₆₀-at egy egyszerű, minden laboratóriumban könnyen hozzáférhető ívpárolgató készülékkel elő lehet állítani. Egy ilyen párolgató segítségével fedezte fel a japán tudós, Sumio Iijima 1991-ben a fullerénnel rokon szén nanocsöveket (IJIMA, 1991). A csövek legalább két réteget tartalmaztak, külső átmérőjük körülbelül 3 nm és 30 nm között változott.

Fontos azonban megjegyezni, hogy a katalitikus úton előállított, nanoméretű szál formájú „széncsővek” már sok évvel Iijima felfedezése előtt is ismertek voltak (RADUSCHKEVICH et al., 1952). A fő oka annak, hogy ezek a korai csövek nem keltettek széles körű érdeklődést, az, hogy szerkezetileg meglehetősen tökéletlenek voltak, így nem rendelkeztek különösebben érdekes tulajdonságokkal (HARRIS, 2003).

1.2. A nanocsövek szerkezete és típusai

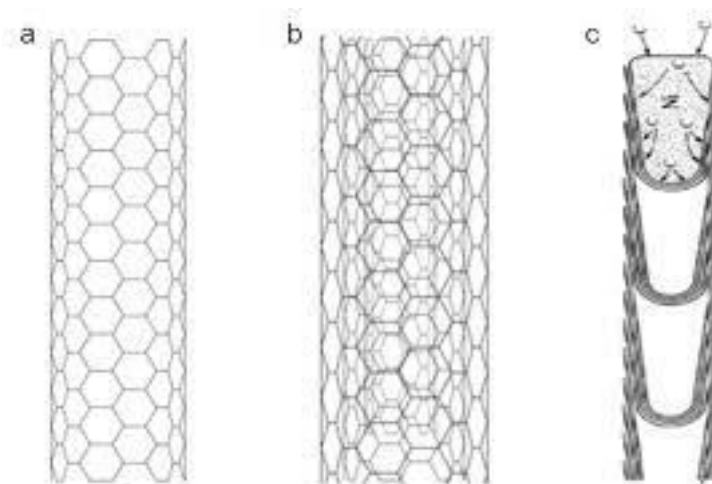
Ma a nanocsövek két fő típusa ismeretes: egyfalú (SWCNT – Single-Walled Carbon NanoTube) és többfalú (MWCNT – Multi-Walled Carbon NanoTube).

Az egyfalú szén nanocsövek szerkezetét legegyszerűbben egy tökéletes hengerré csavart, egy atomnyi vastagságú grafitréteghez lehet hasonlítani, átmérőjük 1,2 – 1,4 nm közé esik, hosszuk több tíz mikron (FEJES, 2014).

A többfalú szén nanocsövek koncentrikusan egymásba elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel, úgy, hogy a csövek falai közötti távolság azonos a grafit rétegei között tapasztalható távolsággal (0,36 nm) (BÍRÓ, 2003). Az egymásba épülő csövek száma kettőtől több tízig vagy akár százig is terjedhet. A többfalú nanocsövek átlagos belső átmérője 1-3 nm, külső átmérőjük 2-

25 nm közötti. Ezek az értékek természetesen jelentős mértékben függenek az alkalmazott szintézis módszerétől (ÖTVÖS, 2006).

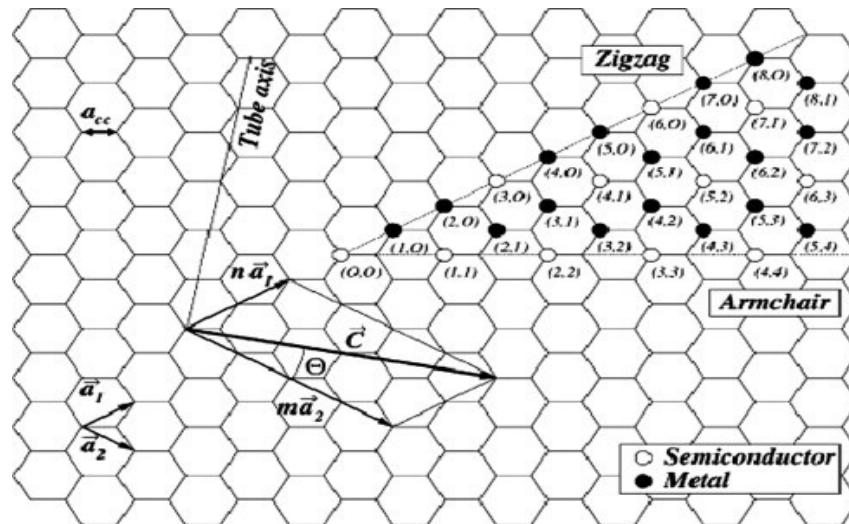
A nanocsövek egyedi megjelenési formával is bírhatnak; ilyen például az ún. bambusz szerkezetű szén nanocső (BCNT – Bamboo like Carbon NanoTube). A BCNT sajátos, osztott szerkezetét annak köszönheti, hogy a cső teljes hossz tengelye irányában, görbült grafitsíkok által tagolt szakaszokból áll, így a nanocső belseje átjárhatatlan (1. ábra (c)) (VANYOREK, 2015).



1. ábra. Az egyfalú (a) és többfalú (b) és a bambusz szerkezetű (c) szén nanocsövek sematikus modelljei (VANYOREK, 2015)

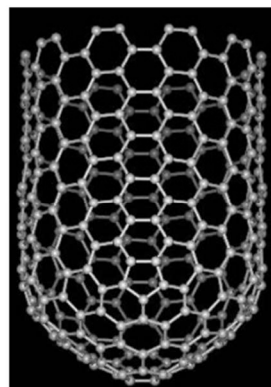
Egy grafitlap hengerré tekerése többféle módon is megvalósítható. Annyiféle egyfalú szén nanocső létezik, ahányféleképpen képzeletben(!) kivághatunk és hengerré hajthatunk egy téglalap alakú csíkot egy síkbeli hatszöges rácsból. Ezt egy vektorral, az úgynevezett kiralitási vektorral (C) lehet megadni. A kiralitási vektort a $C = na_1 + ma_2$ összefüggés írja le, ahol a_1, a_2 – egységvektorok, n, m – az egységvektorok együtthatói (DRESSELHAUS et. al., 1996).

Ha valamelyik együttható nulla és a kiralitási szög (Θ) 30° -al egyenlő, vagyis valamely szén-szén kötések párhuzamosak a cső hossz tengelyével, úgy cikkcakk csövekről van szó; ha $n = m, \Theta = 0^\circ$, valamely szén-szén kötések merőlegesek a cső hossz tengelyére, akkor szén nanocső karosszék konfigurációjú. Királis konfigurációjú nanocsövek esetén: $n \neq m, 0^\circ < \Theta < 30^\circ$ (KÜRTI, 2007).

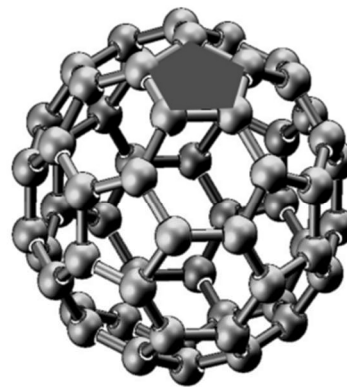


2. ábra. A CNT szerkezetének meghatározásához használt vektorszerkezeti osztályozást mutató 2D grafénlap diagramja (DRESSELHAUS et al., 1996)

Ugyan elméletben a nanocsövek szerkezetét egy tökéletes hengerként képzeljük el, a gyakorlatban sokszor egy tökéletlen hengyszerű képződménnyel és egy hibahellyel rendelkező grafitos struktúrával van dolgunk. A szénatomok elrendeződését a nanocsövekben, illetve magában a grafén síkban, az határozza meg, hogy egy szénatomhoz, sp^2 hibridkötésen keresztül, három másik szénatom kapcsolódik. A cső vége lehet nyitott vagy zárt. Zárt cső esetén a csövet lezáró „sapka”, a szénatomok által alkotott hattagú gyűrűn kívül, meghatározott számú öt- és héttagú gyűrűt is tartalmaz. Ezek biztosítják a „sapka” félgömb struktúráját (ÖTVÖS, 2006) (3. ábra). Amennyiben a nanocsövek falaiban csakis hatszöges elrendeződésben találhatóak szénatomok, egyenes falú szén nanocsövekről beszélünk. Abban az esetben, hogyha a hatszöges struktúrákba öt- és hétszögek is ékelődnek, a szerkezet szabályossága megbomlik, melynek következtében hajlott vagy spirális csövet kapunk. A beépülő az öt- és hétszöges atomi elrendeződést Stone-Wales hibahelyeknek nevezzük (BÍRÓ, 2003).



a)



b)

3. ábra. a) Fullerén "sapkával" lezárt szén nanocső; b) A fullerén molekula szerkezete, az egyik ötszög sötét kitöltéssel kiemelve (BÍRÓ, 2003)

1.3. A szén nanocsövek tulajdonságai

A nanocsövek egyedi tulajdonságait meghatározza a szerkezet, a méret és a felépítés. Ilyen tulajdonságok a jó elektromos és hővezető képesség, a kémiai ellenállóképesség (inertség) vagy a mechanikai szilárdság. Méretük folytán nagy a fajlagos felülettel rendelkeznek, ami mechanikai és adszorpciós alkalmazásoknál jelentős (KÓNYA, 2009).

Saito és munkatársainak kutatása alapján a nanocsövek szerkezete egyértelműen befolyásolja a csövek elektromos tulajdonságait. Amennyiben a szén nanocső karosszék konfigurációjú, fémes viselkedésű nanocsővel állunk szemben. Cikk-cakk konfigurációjú csövek esetén egyharmaduk fémes, kétharmaduk félvezető tulajdonságú (SAITO, 1992). A királis nanocsövek viselkedését pedig a kiralitás mértéke határozza meg (XINGHUI, 2004).

A többfalú szén nanocsövek esetében a szerkezet és elektromos vezetőképesség közötti összefüggés leírása jóval bonyolultabb, mint egyfalúak társaiknál. Mivel a többfalú szén nanocsövek akár több tíz feltekeredett grafén síkból is állhatnak, ezért a rétegek között rendezetlenül váltakoznak a fémes és félvezető tulajdonságok. Ugyanakkor általánosságban elmondható, hogy a nanocső elektromos tulajdonságát a külső palást szerkezete határozza meg (SÁPI, 2012).

A jó elektromos vezetőképességgel jó hővezető képesség párosul. Ruoff és Lorents kutatásai alapján a nanocsövek hővezető képessége azonos a grafít síkírányban meghatározott vezetőképességével. A tengelyirányú hővezető képesség jelenleg csak becsülhető érték, mivel olyan méretű grafítlapot, mint a nanocső hossza, egyelőre még nem tudtak növeszteni. Ám ez az érték úgy tűnik, meghaladhatja az eddig kísérletileg mért legnagyobb értéket, a gyémánt vezetőképességét (KÓNYA et. al., 2001).

A hővezetés kvantitatív mérése mellett a nanocsövek érdekes viselkedést mutatnak különböző hőmérsékletű kezelések hatására. Andrews és munkatársai megállapították, hogy minél nagyobb hőhatás éri a szén nanocsövet, annál inkább javul a csövek kristályossága, az egymásba épülő csövek közötti távolság csökken és a hibahelyek nagy része „begyógyul” (ANDREWS et. al., 2001).

Az egyedi szerkezet különleges mechanikai tulajdonságokat (szakítószilárdság, rugalmasság) kölcsönöz a szén nanocsöveknek. Elméleti úton, (YAKOBSON et. al., 1996) illetve kísérleti eredmények alapján (DEMZYK et. al., 2002) különböző vizsgálatok igazolták, hogy a hibahelymentes (csakis hatszöges struktúrák) szerkezetű szén nanocsövek Young-modulusa

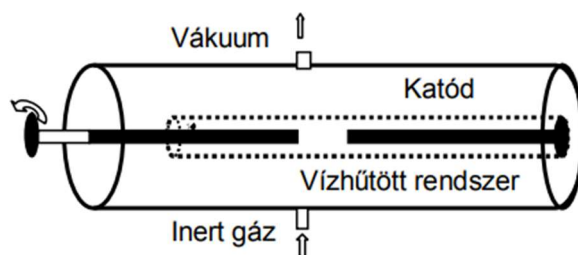
elérheti az 1-5 TPa értéket is. Ez az érték elsősorban a hibátlan szerkezet következménye, vagyis attól függően, hogy a struktúrában milyen mennyiségben vannak jelen ún. Stone-Wales hibahelyek, a Young-modulus értéke igen tág határok között mozoghat, azaz annál kisebb a nanocső szakítószilárdsága, minél „hibásabb” a szerkezete (ÖTVÖS, 2006). Amennyiben ezeket az értékeket összevetjük az acél szakítószilárdságával, megállapíthatjuk, hogy a nanocsövek 75-ször nagyobb mechanikai szilárdsággal rendelkeznek, sőt még a szénszálaknál is 10-15-ször erősebbek (KÓNYA, 2009).

Az extrém magas szilárdság szokatlanul nagymértékű rugalmassággal párosul. Különböző vizsgálatok segítségével kimutatták, hogy a szén nanocsövek deformáló erőhatásnak kitéve nem szenvedtek maradandó szerkezeti károsodást, vagyis az erőhatás megszüntetésekor visszanyerik az eredeti formájukat (ÖTVÖS, 2006), rugalmasságukat mind elméleti számítások alapján, mind mérési eredményekből 1- 1,2 TPa értékre becsülik.

1.4. Szén nanocsövek előállítása

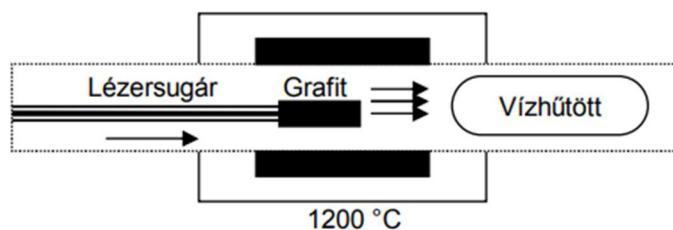
A CNT-k különleges tulajdonságainak felfedezése után egyre inkább megnőtt az igény ipari mértékű előállításukra. Ahhoz, hogy a nanocsőből többek között jó tulajdonságú adszorbenst készíthessünk, elsősorban olyan előállítási módszer vagy módosító eljárás szükséges, amellyel lehetőség szerint előre definiált tulajdonságú és geometriájú cső gyártható. Az elmúlt években számos ilyen hatékony módszert sikerült kidolgozni nanocsövek előállítása céljából – ívkisüléssel, szintézis, grafit lézeres elpárologtatása (lézerabláció), szénhidrogének katalitikus bontása fémkatalizátoron.

Iijima felfedezése után a szén nanocsövek előállítására a legelterjedtebb módszer az ívkisüléssel volt (KROTO et. al., 1985). Az eljárás hátránya, hogy csak minimálisan lehet befolyásolni a csövek hosszát, típusát, irányultságát és geometriáját (EBBESEN et. al., 1992). A szintézis ún. Krätschmer reaktorban történik, ahol két, inert atmoszférában (He, Ar) elhelyezkedő grafitelektródot egymáshoz közelítve elektromos ívet produkálnak (Krätschmer et. al., 1990). Ez elegendően magas hőmérsékletet (3500-4000 K) biztosít ahhoz, hogy az anód elszublimáljon, majd lecsapódjon a katód felületén. Amennyiben az anód anyaga csakis nagytisztaságú grafitot tartalmaz, a katódon létrejött lerakódás belsejében a keletkezett termék többfalú szén nanocső (EBBESEN et. al., 1994). Ha az anód belsejébe különböző fémeket (vas, réz, kobalt, mangán, lítium, króm, palládium, platina, ezüst) vagy fémkeveréket helyeznek (Co-Fe, Co-Ni, Ni-Y, Ni-Lu), akkor fémrészecskékkel töltött MWCNT-k, SWCNT-k és fullerének egyaránt keletkezhetnek (JOURNET et. al., 1996).



4. ábra. Krätschmer reaktor vázlatja (VANYOREK, 2015)

A lézerabláció a szén nanocsövek előállítására szolgáló másik fontos eljárás, mellyel eredetileg fulleréneket állítottak elő (KROTO et. al., 1985). A kísérleti berendezés egy csökemencébe zárt kvarccsőből és egy benne elhelyezett grafitömbből épül fel (5. ábra). Az eljárás során a csökemencét felfűtik 1473 K hőmérsékletre, majd grafitömböt lézersugár által elpárologtatják. Az így létrehozott szénplazmát az inert vivőgáz a reaktor vízűtési felületére szállítja, ahol az lerakódik. A módszer velejárója, hogy a folyamat során nagyobb méretű, nemkívánatos szénformák is kiszakadhatnak a grafitömbből, így a nanocsövek mellett amorf szén is képződhet. Az amorf szén mennyiségének csökkentése érdekében egy második lézerimpulzust alkalmaznak, amely a nagyobb méretű szénrészecskéket újra elpárologtatja, létrehozva ezzel egy homogénebb szénplazmát (THESS et. al., 1996). Tiszta grafitot használva a képződött termék jól grafitizált többfalú szén nanocső, ellenben ha a szénforrás katalitikusan aktív fémeket vagy fémkeverékeket (Ni-Pt, Ni-Co katalizátorok) is tartalmaz egyfalú nanocsöveket kapunk (YUDASAKA et. al., 1997).



5. ábra. Lézeres elpárologtatáshoz használt reaktor sematikus rajza (VANYOREK, 2015)

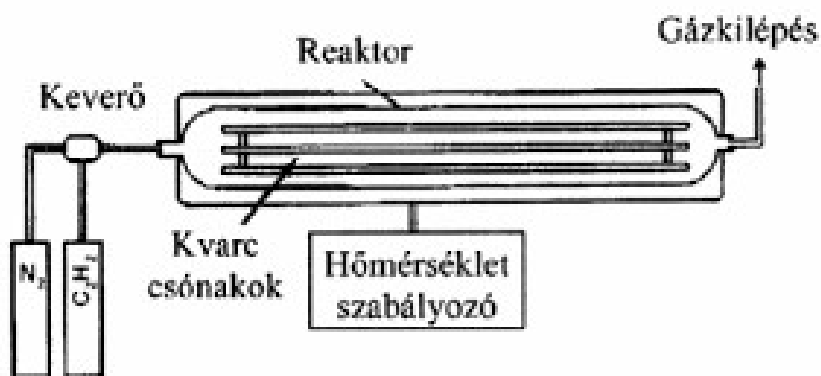
E két szintézismódszer előnyei – alkalmazásukkal kiválóan grafitizált, közel egyforma vastagságú csöveket állíthatunk elő – ellenére szinte kivétel nélkül azzal a problémával szembesültek a kutatók, hogy ezek az eljárások energiabeviteli szempontból nem a legideálisabbak. Jelenleg úgy tűnik, hogy az egyetlen módszer, ami ipari szinten is ígéretes – tehát

viszonylag olcsón, nagy mennyiségben lehet szén nanocsövet előállítani alkalmazásával – az a katalitikus szintézis (SÁPI, 2012).

1.4.1. Szén nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával

Szénszálak gyártásánál régóta alkalmazott módszer – széntartalmú vegyületek (szénhidrogének) katalitikus gőzfázisú leválasztása (CCVD: Catalytic Chemical Vapour Deposition) – alkalmazható szén nanocsövek előállítására is (WALKER et. al., 1969). Az első sikeres CCVD alapú nanocső előállítási szintéziseket a Yacaman (YACAMAN et. al., 1993) és Ivanov (IVANOV et. al., 1994) által bevezetett módszer segítségével végezték, melyet több módosítás vagy új eljárás követett. Az előző módszerekhez viszonyítva ezzel az eljárással jóval alacsonyabb hőmérsékleten sikerült előállítani egy- és többfalú nanocsöveket.

A kísérleti berendezés két fő egységből épül fel: egy kvarcreaktorból és egy magas hőmérsékletű kályhából. A reaktorba átmenetifém katalizátor van helyezve, aminek felületén a szénforrásként használt gázhalmazállapotú szénhidrogén elbomlanak és ennek eredményeként nanocsövek képződnek (6. ábra). A szénforrás inert gáz (Ar, N₂) segítségével jut el a katalizátorhoz. A szintézist légköri nyomáson, 700-900 °C hőmérsékleten végzik, a reakcióidő általában 30-60 perc közé esik.



6. ábra. A CCVD módszerhez használt reaktor vázlata (KÓNYA et. al., 2001)

A technika azonban aligha olyan egyszerű, mint amilyennek elsőre tűnik, ugyanis számos paraméter befolyásolja a végtermék mennyiségét és minőségét. Ilyen például a fém és a hordozó minősége, a szénforrás, a gázáram, reakcióidő és a hőmérséklet (SÁPI, 2012).

Kong és munkatársai nanocsövek előállításának optimalizálása érdekében számos katalizátor-hordozó viselkedését vizsgálták. Megállapították, hogy ugyanaz a fémrészecske különböző hordozókon eltérő aktivitást és szelektivitást mutat (KONG et. al., 1998). Átmeneti

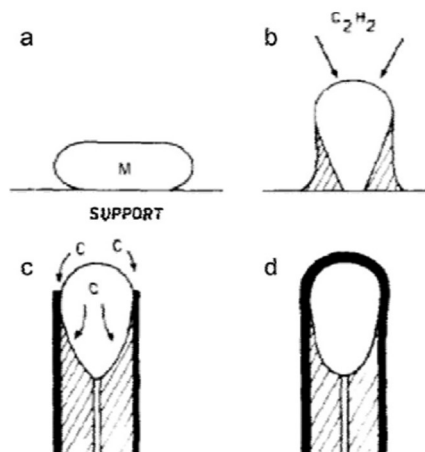
fémekkel végzett kísérletek eredményei alapján meghatározták, hogy szén nanocsövek előállítására a hordozón Fe-Co, illetve a Ni-V átmenetifém katalizátorok a legalkalmasabbak. A legalkalmasabb hordozónak pedig az alumínium- és a szilícium-oxid bizonyult (HERNADI et. al., 1996).

Szénforrásként, többféle szénhidrogént vizsgáltak és sikeresen állítottak elő kámfor, toluol, benzol, polietilén, illetve ciklohexán bontásával szén nanocsöveket (KUMAR et. al., 2003); legalkalmasabbnak, magas széntartalma miatt, mégis az acetilén bizonyult (HERNADI et. al., 1996). Fonseca és munkatársai az acetilénbontási reakció ideális hőmérsékletét 973 K-re állapították meg, reakcióidejét 30 percre.

A hőmérséklet és a reakcióidő ugyancsak elhanyagolhatatlan tényezők a CCVD szintézis során. Ahogy már szó volt róla, más előállítási technikákkal ellentétben szénhidrogének katalitikus bontásával viszonylag alacsony hőmérsékleten állíthatunk elő nanocsöveket, ugyanakkor az optimális reakcióhőmérséklet függ az alkalmazott szénforrás minőségétől. Abban az esetben, hogyha a szénforrás acetilén 700-750 °C hőmérsékleten a szén nanocső keletkezése meghatározó, egyéb szénforrás esetén pedig a hőmérsékletet értelemszerűen emelni kell. Kónya és munkatársainak vizsgálatai alapján: a reakcióidő növelésével növekszik a nanocsövek hossza. Néhány órás reakcióidő elteltével csökkenhet a katalizátorszemcsék aktivitása és hozzáférhetősége, ami mellékreakciókat eredményez, elsősorban az acetilén bomlását amorf szén keletkezésével. Ez egyrészt a katalizátor öregedésének tudható be, másrészt a keletkező nanocsövek nagy felülete kedvező az ilyen irányú reakcióknak (KÓNYA et. al., 2001).

1.5. A szén nanocsövek képződése

A szén nanocsövek kialakulását vitató elméletek Baker elgondolásán alapszanak, amely a szénszálak képződésének mechanizmusát írja le (BAKER et. al., 1972). Baker elméletét fejlesztette tovább Kanzow és Kovalevski, akik választ adtak az egy- és többfalú nanocsövek képződésére. A nanocsőképződés első és kulcsfontosságú lépése a szénforrás fémfelületen történő adszorpciója. A folyamat során a gáz halmazállapotú szénhidrogén exotermikusan bomlik, ami a fémrészecske felmelegedését eredményezi. A szén elkezd beoldódni és a fém hidegebb része felé diffundál, a hordozó közelében. A telítettségi állapot elérése után bekövetkezik a szénkiválás, kialakítva az első grafitréteget (5. ábra). Ha a rendszernek nincs elegendő mozgási energiája – ami a kialakult



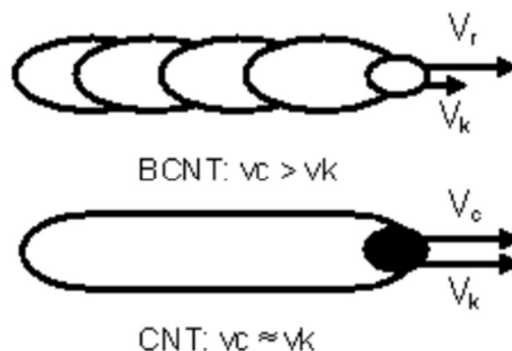
7. ábra. A szén nanocsövek képződésének sematikus ábrázolása (KÓNYA et. al., 2001)

grafitréteg meghajlásához szükséges – akkor a rétegek tovább növekszenek, egyre több grafitréteget képezve, aminek következtében a korábbi grafitsík végül meghajlik. Kellően nagy szénellátás biztosítása mellett többfalú szén nanocsövek képződnek. Az egyfalú nanocsövek kialakulásának feltétele, hogy az első grafitos réteg meghajoljon: ez nagy kinetikus energiával és gyenge szénellátással biztosítható. A részecskedeaktiváció akkor következik be, amikor a fémrészecske minden irányból támadhatóvá válik katalizátorhordozóval való kontaktus elvesztése miatt, így a felületén kiváló szénnek köszönhetően betokozódik (KANZOW et. al., 1999).

A bambusz szerkezetű szén nanocső képződésének mechanizmusát Kovalevski elmélete magyarázza. Szerinte a nanocsövek közötti szerkezetbeli különbségek (egyfalú, többfalú esetleg bambusz szerkezetű) kinetikai tényezők következményei. A különleges, osztott szerkezet kialakulása annak köszönhető, hogy a fémrészecskén adszorbeálódó szén a telítettségi állapot elérését követően kiválik a fém felületére, ott kialakít egy grafitréteget, aminek következtében a fémrészecske betokozódik. A bambusz szerkezet kialakulása akkor lehetséges, hogyha a fém képes kijutni ebből a szénburokból. A növekvő gőznyomás és a katalizátorrészecske térfogatának növekedése eredményeként részecskét beborító szénréteg folyamatosan tágul, majd kipukkan. A részecske a lökés hatására kijut a burokból, így a felület újra támadhatóvá válik a szénhidrogén molekulái által, megkezdődik hát egy újabb szénréteg kialakulása. A szénburok a fentebb említett okok miatt ismét felhasad és a folyamat addig ismétlődik, míg kialakul a jellegzetes osztott szerkezetű BCNT.

A nanocső szintézis során az határozza meg, hogy egyfalú, többfalú vagy bambusz szerkezetű képződmények keletkeznek, hogy hogyan viszonyul a szénréteg képződés sebessége (V_c), a katalizátor távolodásának sebességéhez (V_k). Hogyha a fémrészecske gyorsabban távolodik

a buroktól, mint amennyi idő alatt a szénréteg alakulhatna ki, úgy szakadt burok jön létre. Hogyha, hogy a rétegképződés hamarabb végbemegy, mint a katalizátor részecske távolodása, akkor bambusz szerkezetű struktúrák alakulnak ki. Feltéve, hogy $V_c = V_k$, úgy osztatlan szerkezetű többfalú szén nanocsövek keletkeznek (KOVALEVSKI et. al. 1998).



8. ábra. BCNT és CNT képződésének vázlata (VANYOREK, 2015)

1.6. A szén nanocsövek funkcionálizálása

A szén nanocsövek felületének módosítása céljából – kolligációs kötések által – különböző funkciós csoportok alakíthatók ki. A funkcionálizálás megvalósítható a csövek végén, a hibahelyeken és a teljes oldalfalon. A folyamat elősegíti a nanocsövek oldódását, illetve diszpergálását oly módon, hogy a funkciós csoportok taszítása csökkenti a csöveket összetartó erőket, másrészt a nanocsövek oldódásának a funkciós csoporton lévő hidrofíli vagy hidrofób rész kedvez, illetve ez teszi lehetővé. A CNT-k különböző tulajdonságú funkciós csoportokkal való összekapcsolása jelentős mértékben megváltoztathatja azok tulajdonságait (KITANO et. al., 2007). A csöveken elhelyezkedő funkciós csoportok kedveznek a fémionok felületen történő kötődésének ioncsere és komplexképződés útján

A nanocsövek kémiai felületmódosításának egyik legelterjedtebb módszere nanocsövek oxidálása, vagyis a tömény savakban (cc. HNO_3 /cc. H_2SO_4) történő forralás, majd az ezt követő funkcionálizálás tionil-kloriddal (SOCl_2). Ezzel az eljárással különböző oxigéntartalmú funkciós csoportok, többek között $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, alakíthatók ki. EBBESEN és csoportja összehasonlítottak több oxidálószerrel (HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, OsO_4 , HNO_3/HCl , $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) és potenciometriás sav-bázis titrálás segítségével megállapították, hogy a $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ eleggyel való kezelés eredményez a legtöbb savas csoportot. Az eljárás előnye, hogy a folyamat során a szennyezőanyagok is oxidálódnak, ill. megvalósul a csövek felnyílása, ami helyet biztosít a további funkciós csoportoknak (JEONG et. al., 2001). Komoly hátrányt okoz azonban, hogy maguk

a nanocsövek is roncsolódnak a folyamat során, ami számottevő anyagvesztést és a csövek rövidülését eredményezi (HUANG et. al. 2002).

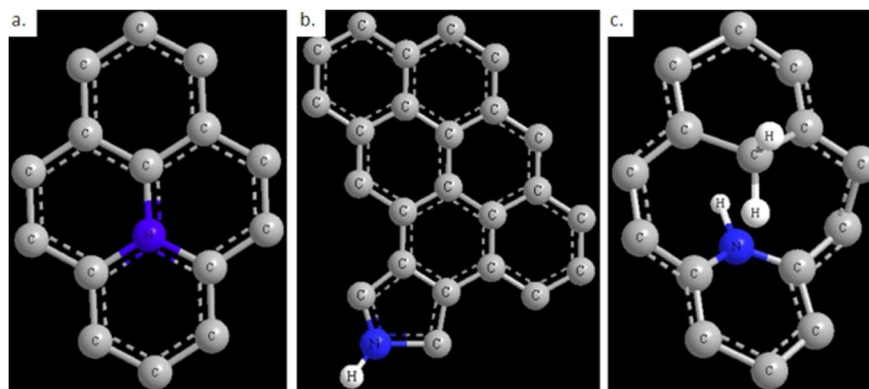
A nanocsövek felületén fizikai módszereket alkalmazva úgyszintén elhelyezhetők oxigéntartalmú funkciós csoportok. DÜMÉE és társai CNT-k felületén alakítottak ki hidroxilcsoportokat röntgensugarakkal való kezeléssel, abból a célból, hogy kiváló hidrofób felületet hozzanak létre alkil-fluoro-szilános funkcionizálás útján. GEORGAKILAS és csoportja a felületmódosítás első lépéseként golyósmalomban örölték a nanocsöveket, miközben különböző gázokat (szén-monoxid, klór, ammónia) juttattak a dobba. Az örlés alatt -CO, -Cl és -NH₂ csoportok kapcsolódtak a csövek külső felületére. További funkciós csoportokkal történő felületmódosításhoz megfelelő alapot biztosítanak a halogénezett nanocsövek is. A CNT-k halogénezése, többek között a fluorozás megvalósítható a grafitnál alkalmazott módon – elemi fluorral (MICKELSON et. al., 1998).

1.7. A szén nanocsövek dópolása nitrogénnel

Szerkezeti eltérések hozhatók létre, ha a nanocsövek grafénrácsába a széntől eltérő vegyértékű elemeket építünk be (dópolás). A dópolás következtében a nanocsövek külső palástján rácshibák alakulnak ki, amelyek a csövek későbbi felhasználásakor jelentősek, sok esetben előnyt jelenthetnek. Ehhez a hatszöges struktúrától eltérő, a szénatomok öt- és hétszög formában való kapcsolódása szükséges. Az öt- és héttagú gyűrűk kialakulását a dópolás, pl. nitrogén atom beépítése idézi elő (ZHANG et. al., 2012). A létrejövő C-N kötések az ötszögek kialakulását segítik, amelyek a grafén görbületéhez szükségesek. Nitrogént tartalmazó szénhidrogének bontásával állíthatók elő az ún. nitrogéndópolat bambusz szerkezetű nanocsövek (MHLANG et. al., 2012). A grafitrácsban kialakított C-N kötéstípusok röntgenfotoelektron spektroszkópia által vizsgálhatók (GHOSH et. al., 2008). Koos és társai megállapították, hogy minél több nitrogénatom épül be a grafénrácsba, annál nagyobb a valószínűsége a bambuszstruktúra kialakulásának, hiszen fokozza a meghajlott grafénrétegek számát. TGA vizsgálatokkal kimutatták azt is, hogy a nitrogéntartalom növelése csökkenti a nanocsövek oxidálószerekkel szemben mutatott ellenállóképességét, vagyis sokkal könnyebben oxidálhatóak, mint a nem dópolat, tökéletesen grafitizált csövek (KOÓS et. al., 2009).

A beépülő heteroatomok jelenléte indukálja a fémek kapcsolódását a nanocsövek felületére. ZHOU és kollégái N és B atomokkal dópolat CNT-k felületén megkötődő fémionok adszorpciós tulajdonságait vizsgálták. A grafitrácsba beépülő bóratomok jelenlétének köszönhetően, sikerült nagy mértékű platinaiont adszorbeáltatniuk a nanocsövek felületére, aminek magyarázata a bóratom d és a platinaatom p pályája közötti erős hibridizáció. Ugyan a N p pályája, valamint a Pt

d pályája között gyenge hibridizáció jön létre, azonban a N nagy elektronaffinitása következtében képes aktiválni a szomszédos szénatomot, csökkentve ezáltal a két szomszédos szénatom közti π - π kölcsönhatást. Ennek eredményeként a platinaion a szomszédos szénatomokhoz kapcsolódik (ZHOU et. al., 2006). A nitrogénatom beépülése a nanocsövek grafénfalába háromféle módon lehetséges (9. ábra). Az első beépülési mód, amikor az egyik szénatomot nitrogénatom helyettesíti a grafitrácsban – ez a grafitos (kvaterner) nitrogén. A második lehetőség, hogy egy ötszög elemeként vesz részt a cső falának struktúrájában – ezt pirrol típusú nitrogénnek nevezzük. A harmadik esetben a hatszöges elrendezésben az egyik szénatom helyére lép be a nitrogénatom – ez a piridin típusú nitrogén. A második és harmadik beépülési mód közvetlen környezetében ún. vakancia alakul ki (VILLALPANDO-PAEZ et. al., 2004).



9. ábra. A nitrogénatomok beépülésének módjai grafitrácsba: a) grafitos nitrogénatom, b) pirrol típusú nitrogénatom, c) piridin típusú nitrogénatom (VANYOREK, 2015)

ZHOU és csoportja megállapították, hogy az így képződött rácshibák a szabadon maradt szénatom p és a platinaatom d pályája között erős hibridizáció létrejöttét eredményezik, így a grafitrácsban jelentkező hiány adszorpció helyet biztosít a fémion számára (ZHOU et. al., 2006).

1.8. A nanocsövek felhasználási területei

A szén nanocsövek felhasználási lehetőségei igen széleskörűek köszönhetően egyedi tulajdonságaiknak. A sok kedvező tulajdonságuk kihívást jelent a tudósok számára, ám széleskörű ipari alkalmazásuk jelenleg még a jövőbe mutat. Mindenekelőtt nagy akadályt jelent a megfelelő típusú, méretű és tisztaságú nanocső nagyüzemi előállítás, továbbá nem elhanyagolható szempont az alkalmazott szintézis ára (PELES, 2010). A továbbiakban, a teljesség igénye nélkül, a nanocsövekre vonatkozó néhány felhasználási lehetőséget mutatok be.

Ahogy „*A szén nanocsövek tulajdonságai*” című alfejezetben már szó esett róla, a nanocsövek szakítószilárdsága 75-ször nagyobb az acélénál és a szénszálaknál is 10-15-ször erősebbek, sűrűségük ugyanakkor mindössze 1/6-a az acélénak (KÓNYA, 2009). Ezen adottságokat kihasználva, könnyű és nagyon erős anyagokat (nanocsövekkel erősített műanyagokat) tudnak előállítani, ami elsősorban a gépkocsi- és repülőgépgyártásban válhat majd kulcsfontosságúvá. Jelenleg ezek a kutatások fejlesztés alatt állnak, de például a 2006-os Tour de France nevű kerékpárversenyen a győztes egy olyan biciklit vezetett, melynek szénszálazás vázát nanocsövekkel erősítettek tovább. Ez az igencsak erős váz mindössze egy kg-ot nyomott.

Szén nanocsövek alkalmazásával áttörő sikereket értek el a mesterséges izom tanulmányozása során is. Az alapjelenség lényegében a nanocső rugalmassága; rávitt elektromos töltés hatására a nanocső kinyúlik, majd felveszi eredeti alakját. Néhány voltnyi elektromos feszültség következtében az emberi izomnál jóval nagyobb húzófeszültség kifejtésére képesek. Mindez rendkívül kedvező lehetőséget nyújt mikroszkopikus méretű motorok előállítására. Az ilyen izomszálak ugyanis ionos oldatba merülve saját tömegüknél 2000-szer nehezebb lapátot tudtak megpörgetni (kémiai elektromosságot kihasználva), akár 590-es percenkénti fordulatszámmal.

A szén nanocsövek a legnagyobb hővezetőképességgel rendelkező anyagok közé sorolhatók. Szobahőmérsékleten például 15-ször jobban vezetik a hőt (a cső hossz tengelye irányában), mint a réz. Kísérleti eredmények alapján sokkal jobb hőkontaktust biztosítanak a jelenleg alkalmazott hővezető pasztáknál egy processzor és hűtőbordája között (KÜRTI, 2007).

A szén nanocsövekben rejlő elektromos tulajdonságokat felhasználják a nanoelektronikában. Az IBM kutatói szén nanocsövek alkalmazásával megalkottak egy kéttranzisztoros komponenst, amely a világ legkisebb (10 nm-nél is kisebb) számítógép logikai áramköre. A kutatók szerint a szén nanocsőből készített áramkörök ígéretes jelöltek lehetnek a szilícium áramkörök felváltására a jövő elektronikájában. A szén nanocsőből készült áramkörök három nagy előnye a szilíciummal szemben: a kisebb méret (a mainál pl. sokkal kisebb számítógépek készíthetők), az alacsonyabb energiaigény és a nagyobb sebesség (jobb teljesítményű lapkák építhetők a szilícium áramkörök költségének töredékéből). A gyártás persze nem elhanyagolható kérdés, így a technológia egyenlőre a jövő zenéje, de kijelenthető, hogy mindenképpen egy ígéretes alternatíva lehet (SIMONITE, 2014).

Sajátos (üreges) szerkezetük miatt a nanocsövek egyik legfontosabb alkalmazási területe az adszorpció. A nanocsövek belsejében megtalálható egy adszorpciós centrum és egy másik a kötegek intersticiális járataiban. Ez a szerkezet lehetőséget biztosít nagymennyiségű gáz tárolására (pl. hidrogéntárolás) vagy különböző ionok megkötésére (pl. a már nem használt elemekből

származó lítium ionok tárolása) (FUJIWARA, 2001). Mivel a szén nanocsövek adszorbensként történő felhasználása lényeges része a munkámnak, ezért ezt a témát külön, a következő alfejezetben tárgyalom.

1.9. A CNT-k adszorpciós sajátosságai

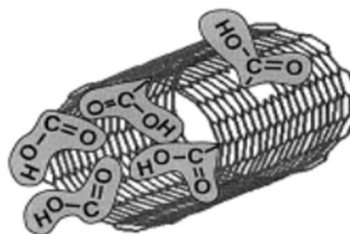
Az szén nanocsövek szerkezetüket tekintve feltekeredett grafén lapokból képződött csövek, mégis igen eltérő adszorpciós viselkedést mutatnak, mint az ugyancsak grafén síkokból álló grafit. Elméleti és kísérleti úton is sikerült igazolni, hogy a csőmorfológia miatt kialakuló ún. görbületi hatás folytán az adszorbátum molekulái a görbült szénfelületen eltérő intenzitással és valószínűséggel adszorbeálódnak, mint a sík felületen.

MCENANEY és csoportja nitrogénadszorpciót vizsgált különböző típusú szén nanocsöveken. A kísérletben kapott adszorpciós potenciál értékéből meghatározták, hogy a cső belsejének adszorpciós potenciálja a sík felülethez képest lényegesen nagyobb (az erősebb vonzó kölcsönhatás eredményeként) és fordítottan arányos a cső átmérőjével. Kimutatták továbbá, hogy a cső külső (konvex) és belső (konkáv) felülete eltérő adszorpciós tulajdonságokkal rendelkezik. A kutatók adszorpciós izotermákat vettek fel, melyekkel külön-külön a csövek külső és belső felületén végbemenő adszorpciós folyamatokat jellemezték. Megállapították, hogy a nanocső átmérőjétől és típusától függetlenül a cső belső felületének adszorpciós képessége minden esetben magasabb, ellentétben a cső külső felületével, amely minden esetben alacsonyabb, mint a sík felületé (ALAIN et. al., 2000).

Az adszorpciós folyamatok vizsgálatának egyik alapvető kérdése, hogy a vizsgált részecske a nanocső aktív centrumai közül melyiken képes adszorbeálódni. Általánosságban elmondható, hogy az adszorpció helyét nagymértékben befolyásolja a részecske mérete és a kölcsönhatás energiája. Dupont-Pavlovsky és társai átfogó kutatást végeztek a részecskék megkötődési helyének meghatározására. Adszorpciós izotermák és neutrodiffrakciós mérések segítségével megállapították, hogy az adszorptívum két, közel azonos aktív centrum csoporton kötődik meg a csőkötegekben. Egyik csoportot azok az aktív centrumok képezik, amelyeken az adszorptívum elsőként kötődik meg – ezek a csövek közötti csatornák és két csőnek a köteg felületén lévő találkozási éle, ún. „árkok”; a másik aktív centrum csoportot pedig a csőköteg konvex felülete alkotja (DUPONT-PAVLOVSKY et. al., 2002).

Kuznetsova és csoportja kémiai kezeléssel oxidált, majd egyfalú szén nanocsövek adszorpcióját vizsgálták. Megállapították, hogy az oxidatív kezelés eredményeként képződött oxigéntartalmú funkcionális csoportok nagymértékben befolyásolják a nanocsövek adszorpciós kapacitását oly módon, hogy ezen csoportok leszűkítik vagy teljesen elzárják a csövek bemeneti

nyílásait, valamint a hibahelyeknél található réseket, ezzel megakadályozva vagy lelassítva a részecskék bejutását a csövek belsejébe, majd adszorpciójukat a belső felületre. Mindez kiküszöbölhető magas, 1073 K-es hőkezelés alkalmazásával, melynek hatására a funkciós csoportok elbomlanak, lehetőséget nyújtva ezzel a csövek belsejének megközelíthetőségére



10. ábra. Karboxil csoportok által leszűkített bemeneti nyílás sematikus vázlatja SWCNT-n
(KUZNETSOVA et.al., 2000)

Az eredmények helyességét xenon adszorpciójának mérésével bizonyították: az 1073 K-en hőkezelt, vagyis oxigéntartalmú csoportokat már nem (vagy elenyésző mértékben) tartalmazó nanocsövek 20-szor több xenont adszorbeáltak, mint az alacsonyabb hőmérsékleten (673 K-en) kezelt, oxigéntartalmú funkciós csoportokat még tartalmazó oxidált nanocsövek. A szerzők szerint az oxigéntartalmú funkciós csoportok jelenléte nagyban meghatározza az adszorpció folyamat kinetikáját is (KUZNETSOVA et. al., 2000).

A nanocsövek falában található szerkezeti hibahelyeknek ugyancsak fontos szerepük van e nanoméretű képződmények felületének adhéziós tulajdonságaiban. Shi és Zhou kutatásukban megállapították, hogy a nanocsövek grafén falában beépülő öt- és hétagú szén gyűrűk, vagyis a korábban már említett Stone-Wales hibahelyek, eltérő intenzitással lépnek kölcsönhatásba idegen részecskékkel, ellentétben a csőfalban lévő hattagú gyűrűkkel. Elméleti számításokkal meghatározták, hogy abban az esetben amikor az idegen atom a gyűrűben lévő szénatom felett helyezkedik el, a kötési energia értéke nagyobb, mint amennyiben az atom a gyűrű két szénatomja közötti kötés, vagy a gyűrű középpontja felett található. Az adszorpció szempontjából a hétagú gyűrű felett található a legkedvezőbb pozíció, amennyiben az idegen atomok az öt-, hat-, illetve hétagú gyűrűk közepe felett helyezkednek el (ZHOU és SHI, 2003).

1.10. Szilárd/folyadék határfelületi adszorpció

Híg oldatokból történő adszorpció során a szilárd adszorbens felülete maximálisan borítva van a folyadék molekulái által. A felületi erőhatások eredményeként módosul a határfelületi fázisban az alkotórészek aránya a vele egyensúlyban fellelhető folyékony halmazállapotú

tömbfázishoz képest. Az adszorpciós folyamatok kvantitatív módon jellemezhetők az adszorptívumnak azzal a tömeg vagy mól által kifejezett anyagmennyiségével, mely az egységnyi tömegű (mól/kg vagy g/kg, mg/g stb.) vagy egységnyi felületű (mól/m² vagy g/m², kg/m²) adszorbens határrétegében halmozódik fel. Híg oldatok esetében a fajlagos, vagyis az egységnyi tömegű szilárd adszorbens által megkötött többlet anyagmennyiség (ún. Gibbs vagy többlet adszorpció (Γ)) a következő képlettel írható le:

$$n = \frac{V (c_0 - c)}{m},$$

ahol V az oldat térfogata, c_0 a kiindulási koncentráció (az oldott anyag koncentrációja az adszorpció előtt), c az egyensúlyi oldat koncentrációja (adszorpció után), m az adszorbens tömege (BÁRÁNY, et. al., 2009)

Az oldatadszorpció mértékét lényegesen meghatározza a közeg anyagi minősége, az adszorbens és az adszorbátum. Több oldott anyag párhuzamos adszorpciójakor a komponensek kisebb mértékben kötődnek meg az adszorbens felületén, mint az egyes komponensek különálló oldataiban. Meghatározó tényező továbbá az adszorbens és az adszorptívum tömegaránya. A Kroecker összefüggés értelmében a fajlagos adszorbeált mennyiség (megkötött oldott anyag mennyisége egységnyi tömegű adszorbens által) csökken az adszorbens tömegének növelésével adott térfogatú, állandó kiindulási koncentráció mellett.

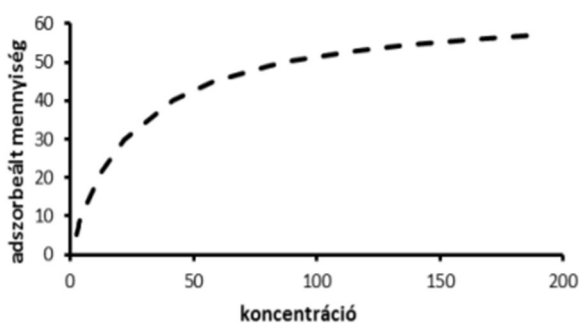
Az oldat és szilárd adszorbens kölcsönhatása esetén, kellően hosszú idő elteltével beáll az adszorpciós egyensúly, vagyis az oldott anyag kémiai potenciáljai a tömbfázisban és a határfelületi rétegben kiegyenlítődik. Az egyensúly elérésekor az adszorpció és deszorpció sebessége egyenlővé válik, vagyis egységnyi idő alatt ugyanannyi molekula hagyja el az adszorbens felületét, mint amennyi a tömbfázisból megkötődik. Az egyensúly beállításához szükséges idő minden esetben az adszorbens és az adszorptívum minőségétől, illetve az adszorbens szerkezetétől függ, de a kontaktidőt kevertetéssel, rázatással jelentősen csökkenthetjük. Az egyensúly elérését követően az adszorbens különválasztható az oldattól, majd a megfelelő eljárás/műszer segítségével mérhető az oldat egyensúlyi koncentrációja (PLAZINSKI et. al., 2013).

Az adszorpciós folyamat leírására az ún. adszorpciós izotermák szolgálnak. Az adszorpciós izoterma az adszorbeált komponens mennyiségét fejezi ki az adszorptívum egyensúlyi koncentrációjának függvényében állandó hőmérséklet biztosítása mellett. Egyensúlyi koncentráció alatt az adszorpció befejeződése után visszamaradt anyag koncentrációját, azaz a kezdeti össz mennyiség és az adszorbeálódott mennyiség közötti különbséget értjük (BÁRÁNY et. al., 2009)

A folyamat jellemzésére többféle szempont figyelembevételével számos izotermát leíró modell alkalmazható. Híg oldatból történő adszorpció jellemzésére, ha az oldott anyag sokkal nagyobb mennyiségben adszorbeálódik, mint az oldószer (ezért az oldószer adszorpciója gyakorlatilag figyelmen kívül hagyható), akkor a Langmuir vagy a Freundlich típusú izotermák használhatók (KÖNIGNÉ, 2014).

1.11. Adszorpció izotermák: a Langmuir-modell leírása

A Langmuir típusú izoterma az első tudományosan megalapozott, elméleti úton levezetett összefüggés, amit főként megfordítható egyrétegű adszorpciónál alkalmaznak. Ha az adszorbens felülete homogén és közel egyforma erősségű aktív centrumai vannak, illetve az adszorbeált részecskék közötti kölcsönhatások elhanyagolhatóak, az adszorpció folyamat leírható a Langmuir-izotermával. A modell feltételezi, hogy dinamikus egyensúly áll fenn az adszorbeált és nem adszorbeált részecskék között; az adszorpció sebességét a szabad kötőhelyek száma, a deszorpció sebességét a borítottság határozza meg. Mivel a kötőhelyek száma véges, ezért az adszorpciónak megfelelő pontok száma is adott, így a folyamat előrehaladtával az adszorbeálódó anyag mennyisége egy telítési értékhez közelít. Az adszorpció leggyakrabban hőfejlődéssel járó folyamat, így a hőmérséklet emelésével a telítési érték és a görbe meredeksége csökken.



11. ábra. A Langmuir-típusú izoterma (KÖNIGNÉ, 2014)

A 11. ábrán látható, hogy a Langmuir-izoterma egy egyenes szakasszal veszi kezdetét, majd a koncentráció növelésével az x-tengely felé hajlik, végül átmegy az abszcisszával párhuzamos egyenesbe, amely a telítettségi állapot elérését mutatja (FEBRIANTO, et al., 2009).

Langmuir szerint az adszorbeált mennyiség és az adszorptívum egyensúlyi koncentrációja között a következő összefüggés áll fenn:

$$A = \frac{a_{\infty} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}}$$

ahol:

A – fajlagosan adszorbeált mennyiség (mg/g)

a_{∞} – a felület telítettségének megfelelő adszorbeált mennyiség (mg/g)

K – az adszorpció egyensúlyt jellemző ún. Langmuir-állandó, ami az adszorpció és deszorpció sebességi állandóinak arányával egyenlő

C_{eq} – az oldat egyensúlyi koncentrációja (mól/dm³ vagy mmól/dm³)

Az egyenletet vizsgálva megállapítható, hogy a megközelítés helyesen írja le a kísérleti izotermát: alacsony adszorptívum koncentrációknál ($C_{eq} \rightarrow 0$) $I \gg kC_{eq}$, az $a_{\infty}kC_{eq}$ szorzat konstans, azaz a fajlagos adszorbeált mennyiség (A) egyenesen arányos a Langmuir-állandóval (K), ami megfelel az izoterma felmenő lineáris szakaszának; ha $C \rightarrow \infty$ és $I \ll kC_{eq}$, az egyenlet szerint $A = a_{\infty}$, vagyis az izoterma eléri a telítési értéket.

A b paraméter ismeretében kifejezhető az ún. szeparációs faktor (R_L), amely segítségével megállapítható, hogy az adszorpció folyamat összhangban áll-e a Langmuir-moddal.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i}$$

Amennyiben az összefüggés lineáris, akkor $R_L = 1$; ha $R_L > 1$, akkor a Langmuir típusú modell nem alkalmazható. Kedvező esetben $0 < R_L < 1$, ha $R_L = 0$, akkor a folyamat visszafordíthatatlan (AHMAD, et. al., 2013).

1.12. Adszorpció izotermák: A Freundlich-modell leírása

A Freundlich-féle izoterma tágabb koncentrációtartomány jellemzésére szolgáló empirikus összefüggés. A modell egyrétegű borítottságot és az adszorbens heterogén felszínét feltételezi. A Freundlich modell egyenlete:

$$A = k_F C_{eq}^{\frac{1}{n}}$$

ahol:

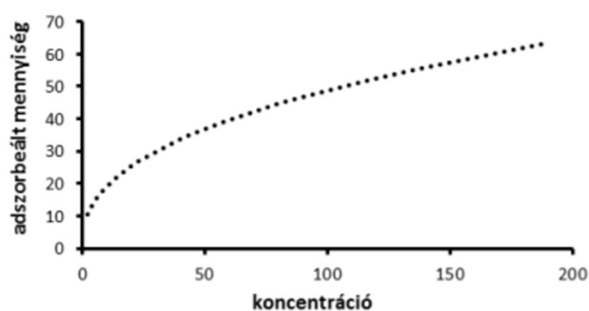
A – fajlagos adszorbeált mennyiség (mg/g)

C_{eq} – az oldat egyensúlyi koncentrációja (mól/dm³ vagy mmól/dm³)

k_F és n – Freundlich-állandók, amelyek az adszorpció rendszert jellemzik, az adszorpció kapacitás és intenzitás vonatkozásában a vizsgált adszorbens-adszorptívum párra, adott hőmérsékleten.

Az állandók értéke széles határok között változhat. A fenti egyenletből következik, hogy a k_F állandó értéke megegyezik az adszorbeálódott anyag mennyiségével, ha az egyensúlyi koncentráció eggyel egyenlő (pl. 1 mól/dm³). Az $1/n$ kitevő értéke pedig az izoterma lefutásának

meredekségét írja le, azaz, hogy az izoterma milyen mértékben közelít az egyeneshez. Híg oldatokra nézve az $\frac{1}{n}$ értéke 0,1 – 0,5 között megfelelő. Ha $\frac{1}{n} = 1$, akkor az izoterma egyenes, ill. ez az érték az izoterma egyenes részére vonatkozhat; $\frac{1}{n} = 0$ – ez az érték az izoterma vízszintes egyenes részére vonatkozik.



12. ábra. A Freundlich-típusú izoterma (KŐNIGNÉ, 2014)

Ahogy a 12. ábrán látható, a Freundlich típusú izotermákra jellemző egy kezdeti egyenes, majd egy lassúbb növekedési szakasz. Az adszorpció telítettségi értéke az izotermából nem állapítható meg.

1.13. Zn^{2+} és Co^{2+} ionok adszorpciója különböző típusú nanocsöveken

CHUNGSYING és HUANTSUNG munkájukban kereskedelmi forgalomban kapható, nátrium-hipoklorit oldattal tisztított, egyfalú és többfalú szén nanocsöveket (L-SWCNT, L-MWCNT, Nanotech Port Co., Shenzhen, Kína) alkalmaztak Zn^{2+} -ionok adszorpciójára. Általánosságban elmondható, hogy a cink(II)-ionok adszorpciója a CNT-ken a pH növekedésével az 1-8 pH-tartományban nőtt, nagyon kis mértékben ingadozott, és a 8-11-es pH-tartományban érte el a maximumot, majd 12-es pH értéknél csökkent. A Langmuir-moddal számított Zn^{2+} maximális adszorpciója az SWCNT-re nézve 43,66 mg/g, MWCNT esetében pedig 32,68 mg/g volt, 10-80 mg/dm³ Zn^{2+} koncentrációtartományban. Az egyensúly eléréséhez szükséges érintkezési idő 60 perc volt.

MOHAMMADI és társa kétértékű nehézfém-ionok vízből való adszorpcióját vizsgálták oxidált szén nanocsövek segítségével. Megállapították, hogy a Zn^{2+} -ionok Langmuir izotermával számított maximális adszorpciójának értéke 74,63 mg/g. A kísérletben 50 mg oxidált CNT mintát használtak 25 ml-es oldatokban 100, 300, 600, 900 és 1200 mg/l kezdeti koncentrációkkal. A

Freundlich-modell segítségével kiszámított k_F értékei nagyok voltak, ami azt jelezte, hogy az oxidált CNT minták nagy affinitást mutatnak a nehézfém-ionokkal szemben.

A funkcionális szén nanocsövek és a mágneses bioszén adszorpciós kapacitásának összehasonlító vizsgálatát végezte el MUBARAK és kutatócsoportja a Zn^{2+} -ionok vízből való eltávolításának céljából. A statisztikai analízis kimutatta, hogy a Zn^{2+} legnagyobb mértékű eltávolításának optimális feltételei a következők: pH=10, 0,09 g dózis, 120 fordulat/perc és 120 perc keverési sebesség. A Zn^{2+} eltávolítási hatékonysága 1,1 mg/l kezdeti koncentráció esetén a funkcionális CNT-et alkalmazva 99%, a mágneses bioszén használatával pedig 75% volt. A maximális adszorpciós kapacitás 1,05 és 1,18 mg/g volt a funkcionális CNT és a mágneses bioszén esetében. Az adszorpciós izotermákat mind a Langmuir, mind a Freundlich modell jól leírta.

DEGHANI és társai többfalú szén nanocsöveket és γ -alumínium-dioxidot tartalmazó új és nanoméretű adszorbensek hatékonyságát vizsgálták a Co^{2+} -ionok vizes oldatokból történő eltávolítására. Az eredmények azt mutatták, hogy a maximális, körülbelül 90%-os Co^{2+} eltávolítási hatékonyságot az MWCNT adszorbens esetében a következő feltételek mellett érték el: pH = 10, kontaktidő = 38,6 perc, MWCNT adag = 1,57 mg/l és kezdeti Co^{2+} koncentráció = 56,57 mg/l. A kísérleti adatokhoz Ho és McKay pszeudo-másodrendű (PSO) kinetikai modellje és a Dubinin-Radushkevich izotermikus modellje bizonyult a legjobban illeszkedőnek. Az MWCNT maximális egyrétegű adszorpciós kapacitása 78,94 mg/g volt.

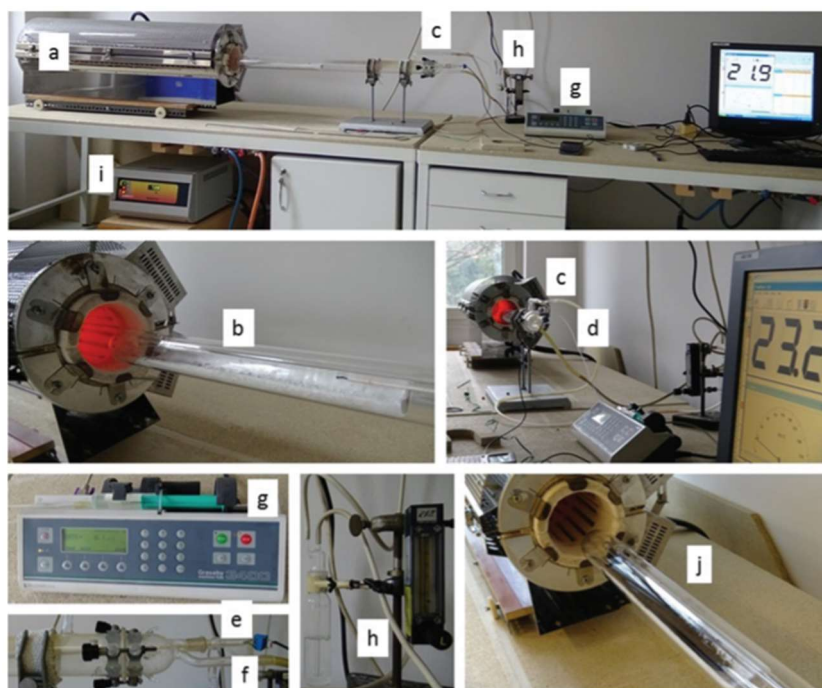
STAFIEJ és PYRZYNSKA többfalú szén nanocsöveket használtak adszorbensként kétértékű fémionok (Cu, Co, Pb) adszorpciós jellemzőinek tanulmányozására. Az adszorpciós kísérletekben 50 mg CNT-t keverték össze 10 ml megfelelő fémion-oldattal, a kezdeti fémkoncentrációt 1-ről 20 mg/L-re emelték. 4 órás rázatás után a fémek koncentrációját atomabszorpciós spektrofotométerrel határozták meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a Co^{2+} adszorpciós kapacitása 2,60 mg/g-ot ért el 20 mg/l egyensúlyi koncentráció mellett, az optimális pH értéket pH=9-ben állapították meg.

II. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. A vizsgálatokhoz használt nanocsövek jellemzése

A vizsgálatokat többfalú szén nanocsöveken végeztem, melyek a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében lettek előállítva. A szerkezeti nitrogént tartalmazó bambusz szerkezetű szén nanocső (BCNT) minták előállításához CCVD módszert alkalmaztak. A kísérleti berendezés fő egysége egy csőkemencébe zárt kvarcreaktorból állt. A szintézis során hordozós fémkatalizátor (5 tömeg%-os Ni/MgO) jelenlétében 650-800 °C pirolízishőmérséklet mellett nitrogéntartalmú szénhidrogént, n-butil-amint bontottak el. A szénforrást nitrogén hordozógáz szállította a katalizátorhoz (13. ábra).

A szintézis után az előállított nanocsövek mellett található katalizátormaradékokat tömény sósavval történő kioldással, forralással és desztillált vízben való mosással távolították el. A tisztított nanocső mintákat leszűrték, majd 105°C-on egy éjszakán át szárították. A BCNT tisztaságát termogravimetriás vizsgálattal (TG) és induktív csatolású plazma spektroszkóp (ICP-OES) készülékkel elvégzett mérésekkel ellenőrizték (VANYOREK, 2015).

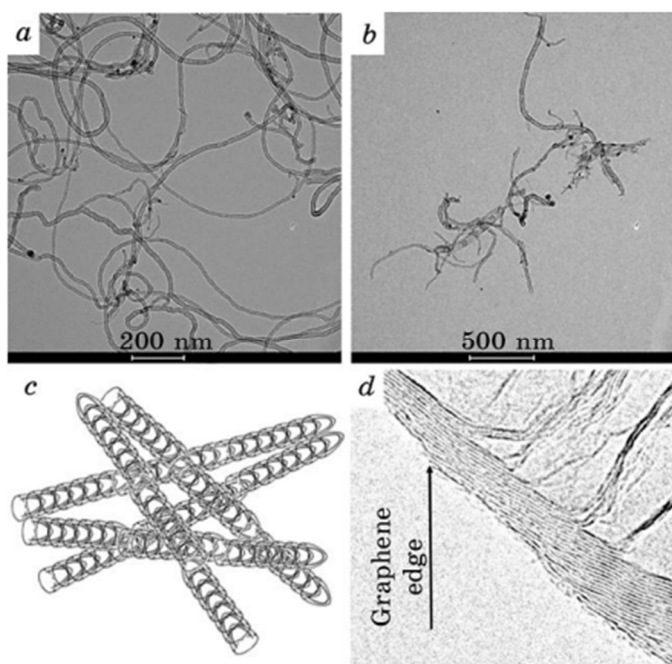


13. ábra. A nitrogénnel dópolt bambusz szerkezetű szén nanocső (N-BCNT) szintéziséhez használt kísérleti berendezés: csőkemence (a), kvarcreaktor (b), vivőgáz bemenet (c), szénforrás adagoló (d), hőmérséklet-érzékelő (e), gázkivezetés (f), fecskendőszivattyú (g), nitrogén áramlásmérő (h), csőkemence vezérlőegysége (i), BCNT katalizátorral a kvarcreaktorban (j)

(VANYOREK, 2015)

A nanocsövek felületét ezután oxidatív kezeléssel módosították. Ehhez 1-1 g BCNT mintát négy különböző oxidálószerrel – salétromsavval (65 %), perklórsavval (70 %), hidrogén-peroxiddal (30 %), illetve salétromsav (65 %) és kénsav (98 %) 1: 3 arányú keverékével – kezelték, szobahőmérsékleten, 24 órán keresztül, állandó kevergetés közben. A kezelés eredményeként a nanocsövek felületén oxigén tartalmú funkciós csoportok jelentek meg, nevezetesen hidroxil, karbonil és karboxil. A funkcionizálás sikerességét XPS (röntgen fotoelektron spektroszkópia) és FTIR (Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia) mérések igazolták.

A BCNT-k nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal – HRTEM (FeiTechnai G2, 200 kV) kapott képe látható a 14. ábrán. A 14/a ábra azt mutatja, hogy a nem oxidált N-BCNT-ket egyenetlen szálak alkotják, amelyek hossza 2-3 μm , átmérőjük 7 nm és 22 nm között van, 12,4 nm-es átlagértékkel. Az oxidatív kezelés eredményeként a nanocsövek rövidebb szálakra törtek, körülbelül 200-800 nm hosszúságú szakaszokkal (14/b. ábra). Ez annak tudható be, hogy a N-dópolt bambuszszerű szén nanocsövek könnyen felszakadnak, mert mechanikai szilárdságuk kisebb a nem adalékolt társaikhoz képest.



14. ábra. A nem-oxidált (a) és az oxidált (b) CNT-k HRTEM képe, a bambusz szerkezet (c) sematikus ábrázolása. Grafén élek a nanocsövek falán (d) (BALOG et. al., 2020)

A BCNT-k különleges szerkezetét szemlélteti a sematikus ábrázolásuk a 14/c. ábrán. Falukon számos grafén él látható, melyek oxidálószerekkel könnyen reagáló sp^3 szénatomokat, illetve nitrogénatomokat tartalmaznak (14/d. ábra). Ebben az értelemben az BCNT-k nagyobb

mértékben oxidálhatók, mint a nem dópolt, hagyományos MWCNT-k vagy SWCNT-k. A szálszélek nagy energiájú adszorpciós helyekként szolgálhatnak a bambuszszerű nanocsövek falán, amelyek könnyen hozzáférhetők a különböző ionok vagy molekulák számára, és ez utóbbiak viszonylag erős kötéseket képezhetnek az adszorbens felülettel (ioncsere adszorpció, felületi komplexek vagy π - π kölcsönhatások) (MANILO et. al., 2017).

2.2. A vizsgálatok során felhasznált vegyszerek és eszközök

A vizsgálatokhoz felhasznált vegyszereket az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat

A felhasznált vegyszerek megnevezése és koncentrációi

A vegyület megnevezése	Képlet	Molekulatömeg g/mól	Koncentráció mól/dm ³
Cink (II)-nitrát- hexahidrát	Zn(NO ₃) ₂ x 6H ₂ O	297,482	10 ⁻⁴
Kobalt (II)-klorid- hexahidrát	CoCl ₂ x 6H ₂ O	237,93	4,6 x 10 ⁻³
Nátrium-hidroxid	NaOH	39,997	10 ⁻¹
			10 ⁻²
			10 ⁻³
Sósav	HCl	36,458	10 ⁻¹
			10 ⁻²
			10 ⁻³

Az adszorpciós vizsgálatok elvégzéséhez szükséges ~10 mg mennyiségű nanocső beméréshez OHAUS gyártmányú Adventurer AX324 típusú, 0,1 mg felbontású mérleget használtunk.

A cink(II)- és kobalt(II)-ionok egyensúlyi koncentrációinak meghatározását az adszorpciót követően Agilent 240 AA típusu atom-abszorpciós spektrométer segítségével végeztük el.

Az oldatok pH értékének meghatározásához SenTix® 980 IDS elektródát és WTW Multi 9620 IDS típusú pH mérőt használtunk.

További felhasznált eszközök: kémcsövek, különböző méretű és típusú Erlenmeyer lombikok, mérőpoharak, tölcsérek, kék szalagos szűrőpapír, szabályozható fordulatszámú rázó gép.

2.3. Co^{2+} és Zn^{2+} oldatok elkészítése

A vizsgálatokhoz $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ sókból készítettem el az oldatokat. A Co^{2+} oldat koncentrációját 5×10^{-3} M-ban, a Zn^{2+} -ét 10^{-2} M-ban állapítottuk meg. Mivel a sók vizet tartalmaznak, ezért az összetételük nem állandó. Ennek ismeretében, az oldatok elkészítéséhez bemérő csónakot használva, analitikai mérleg segítségével, kimértem a szükséges sók mennyiségét, mely a kobaltra nézve 1,18965 g, a cink esetében pedig 2,2375 g volt. A kimért sókat kis mennyiségű desztillált vízben feloldottam, majd többszöri mosást követően egy 1 dm^3 -es mérőlombikba vittem át. A mérőlombikot desztillált vízzel jelig töltöttem. Az elkészített oldatok koncentrációját atomabszorpciós spektrofotométeren segítségével ellenőriztük. A Co^{2+} -ionokat tartalmazó oldat koncentrációja $4,6 \times 10^{-3}$ M, benne a Co^{2+} ionok koncentrációja $0,271445 \text{ mg/cm}^3$ volt. A Zn^{2+} -ionokat tartalmazó oldat koncentrációja 10^{-2} M, benne a Zn^{2+} -ionok koncentrációja $0,65604 \text{ mg/cm}^3$ volt.

2.4. Az adszorpciós kinetika megállapítására használt módszer

A kinetikai vizsgálat során az adszorpciós egyensúly eléréséhez szükséges időt határozzuk meg. Az egyensúly beállításának ideje – az adszorptívum és az adszorbens anyagi minőségén túl – gyakorlatilag attól függ, hogy az adszorptívum molekulái milyen sebességgel érik el az adszorbens felületét, ugyanis a felületközeli részecskék megkötődése ennél jellemzően sokkal gyorsabb folyamat. Makroszkopikus távolságokra az oldott molekulák diffúziója lassú, ezért az adszorbens és az adszorptívum érintkezését állandó keveréssel vagy rázatással segítjük elő. Általános szabályként elmondható, hogy síkfelületű vagy makropórusos adszorbenseket alkalmazva az egyensúly megközelítőleg 1 óra alatt áll be, míg mezopórusos szorbensek esetén (pórusmérettől és az adszorbeálódó részecskék méretétől függően) ez napokig is eltarthat (INTERNET 1).

Az adszorbens pontosan ismert mennyiségével és meghatározott térfogatú, illetve koncentrációjú oldatokkal szuszpenziót hozunk létre. A pontos tömeg-, térfogat-, ill. koncentrációértékeket előzetes kísérletek hiányában legfeljebb nagyságrendileg lehet megbecsülni, hiszen ezek a paraméterek jelentős mértékben függnék a fajlagos adszorbeált mennyiségtől. A felhasznált mennyiségek továbbá az adszorbeátum, ill. az adszorbens elérhetőségének, árának, a rendelkezésre álló kísérleti eszközöknek a függvénye (INTERNET 1).

A kutatómunka során előzetes kísérleteket végeztünk, amellyel a bemérendő Co^{2+} oldat térfogatát 2 cm^3 -ben állapítottuk meg. A minták össztérfogata, desztillált vízzel hígítva, 10 cm^3 volt. Ehhez a kiinduló kobalt ($c = 266,54 \text{ mg/dm}^3$) oldatot ötszörösére hígítottam (50 cm^3 kiinduló oldat 250 cm^3 -ig), a hígított oldatból így minden esetben 10 cm^3 -t tudtam bemérni a desztillált víz külön kimérése nélkül, csökkentve a mérés hibáját. A Zn^{2+} -ionokat tartalmazó oldat

koncentrációja $38,6 \text{ mg/dm}^3$ volt. Az oldatokhoz 10 mg nanocsövet (oxidált BCNT) adtam, majd rázógép segítségével rázattam. Egyedül a legelső mintánál nem történt rázatás, ott közvetlenül a Co^{2+} - és Zn^{2+} -ionokat tartalmazó oldat hozzáadása után elválasztottam az oldatot a nanocsövektől, a többi mintát rendre $2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 360, 540, 720$ és 1140 percig rázattam, majd egyenként, szűrőpapír segítségével, leszűrtem őket. Utolsó lépésként atomabszorpciós spektrofotométerrel megmértük az oldatban maradt, Co^{2+} - és Zn^{2+} -ionok koncentrációját.

2.5. Az adszorpció pH-függésének vizsgálata

A pH az egyik legfontosabb tényező, ami a fémek adszorpciójára hatást gyakorol. Vizsgálatunk célja többek között az, hogy megmérjük, van-e valamilyen összefüggés a kémhatás és az adszorpció között, ha az adszorbens szén nanocső. Ehhez először HCl és NaOH segítségével felállítottunk egy $2\text{-}12$ értékig terjedő pH skálát. A pH-t megmértük úgy, hogy a minták nem tartalmazták a nanocsöveket, csupán a közeg pH-ját biztosító megfelelő mennyiségű (4., 5. sz. melléklet) HCl, illetve NaOH oldatokat, desztillált vizet, illetve $0,258 \text{ mg/cm}^3$ Co^{2+} és $0,0892 \text{ mg/cm}^3$ koncentrációjú Zn^{2+} oldatokat. A minták összterfogata 10 cm^3 volt. Az így előkészített elegyekhez a pH mérés után 10 mg oxidált bambusz szerkezetű nanocsövet adtunk, majd rázógép segítségével 2 órán át rázattuk. Az adszorpciót követően ismét megmértük a minták pH értékét, végül az oldatban visszamaradt Co^{2+} - és Zn^{2+} -ionok koncentrációját atomabszorpciós spektrofotométerrel határoztuk meg.

2.6. Izotermák felvétele

Egy m tömegű szilárd adszorbens c_0 koncentrációjú, V térfogatú oldattal való érintkezése esetén verseny alakul ki a felületi kötőhelyekért és a koncentráció folyamatosan csökken az egyensúlyi érték (c_e) eléréséig. Amennyiben a kísérleti körülmények beállításával kizárjuk a párolgási veszteség lehetőségét, a szilárd fázis nem duzzad és folyadékfázis nem old ki semmilyen szennyezőanyagot az adszorbens felületéből, akkor a térfogat állandó marad, így a koncentráció változása kétségkívül az adszorpciónak tulajdonítható (INTERNET 2).

Állandó hőmérsékleten az adszorpciós egyensúly leírható izotermákkal. Az izotermák felvételéhez az ún. szakaszos módszer szerint járunk el: vagy azonos adszorbens tömegekhez adunk mindig azonos térfogatú, de különböző c_0 koncentrációjú oldatokat, vagy azonos c_0 koncentráció mellett a V/m arányt változtatjuk szisztematikusan, állandó hőmérséklet mellett. A vizsgálataink során mi az első módszer szerint jártunk el. Ennek megfelelően 50 cm^3 -es Erlenmeyer lombikokba bemértünk növekvő mennyiségben $4,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ -os kobalt és 10^{-4} koncentrációjú cink oldatokat, melyeket desztillált vízzel egészítettünk ki, rendre 10 cm^3 -ig. Az

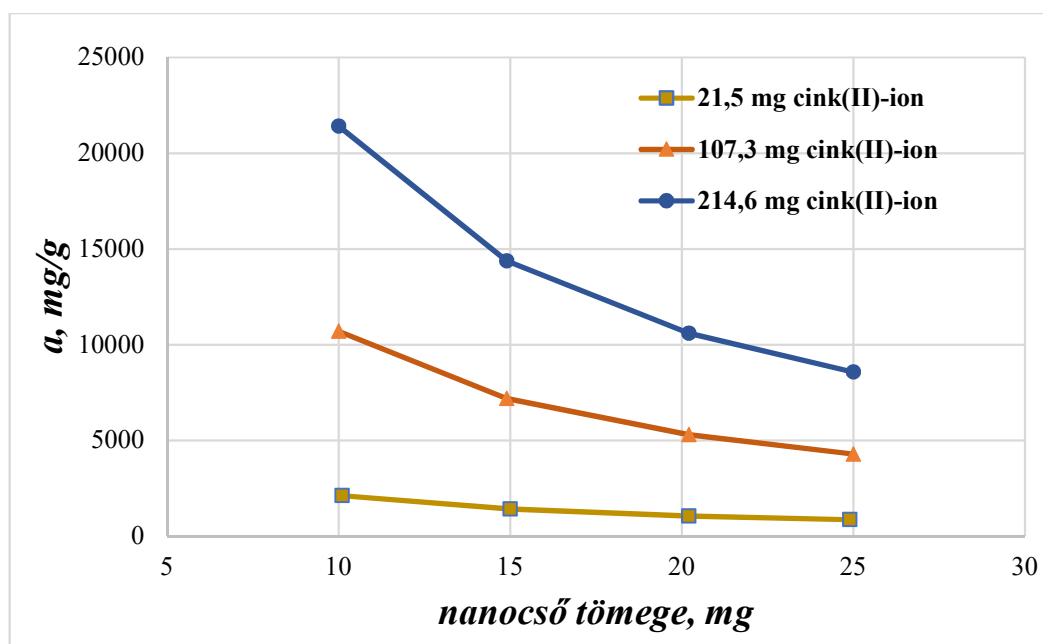
így előkészített oldatokhoz 10 mg nanocsövet adtunk, majd rázógép segítségével a kobalt(II)-ionokat 90 percig, a cink(II)-ionokat tartalmazó oldatot 120 percen keresztül ráztuk. Az adszorpciót követően a mintánkat szűrtük, majd atomabszorpciós spektrofotométer segítségével megmértük az oldatok egyensúlyi kobalt és cink koncentrációit.

III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

3.1. Az adszorbens mennyiségének hatása az adszorpcióra

Az oldatadszorpció mértékét lényegesen meghatározza a közeg anyagi minősége, az adszorbens és az adszorbátum. Több oldott anyag párhuzamos adszorpciójakor a komponensek kisebb mértékben kötődnek meg az adszorbens felületén, mint az egyes komponensek különálló oldataiban. Meghatározó tényező továbbá az adszorbens és az adszorptívum tömegaránya.

Kutatómunkánk elején kísérletet állítottunk be a szén nanocső és a cink oldat optimális tömegarányának meghatározása céljából. Az eredmények igazolták a Kroeker összefüggést, amely értelmében a fajlagos adszorbeált mennyiség (egységnyi tömegű adszorbens által megkötött anyag mennyisége) csökken az adszorbens tömegének növelésével adott térfogatú, állandó kiindulási koncentráció mellett (1. sz. melléklet). A nanocső optimális tömegét 10 mg-ban állapítottuk meg és a további méréseket ezzel a mennyiséggel végeztük (15. ábra)



15. ábra. A nanocső tömege és a fajlagos adszorbeált mennyiség közötti összefüggés különböző cink(II)-ion koncentrációk mellett

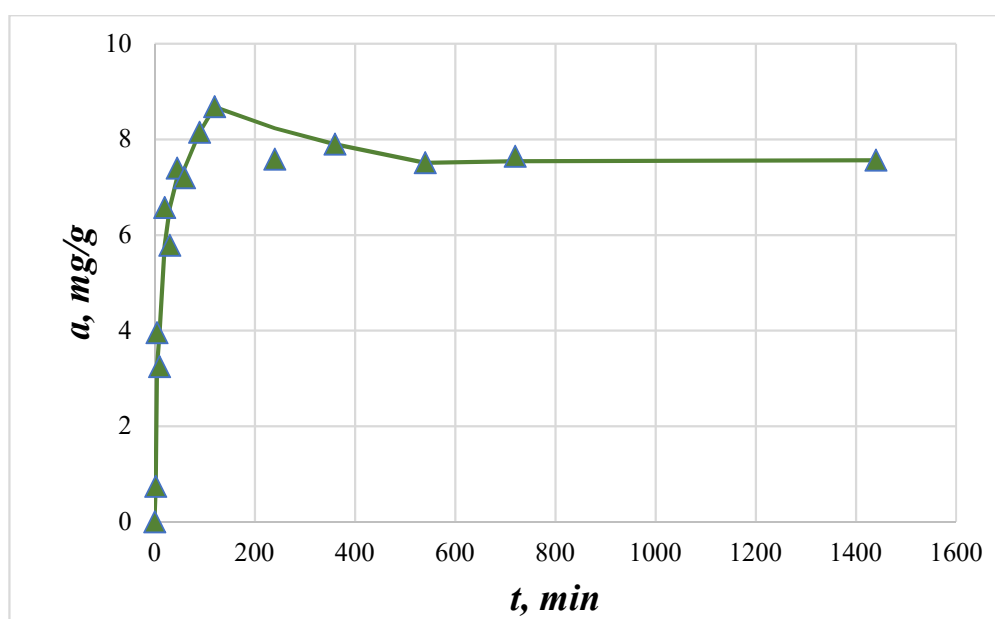
3.2. Adszorpciós kinetika

A kinetikai vizsgálatok során a cink(II)- és a kobalt(II)-ionok adszorpciós egyensúlyának eléréséhez szükséges optimális időt határoztuk meg.

Az oldat és szilárd adszorbens érintkezése esetén, kellően hosszú idő után beáll az adszorpciós egyensúly. A nehézfém-ionok széntartalmú szorbenseken történő adszorpciójának

kinetikája meglehetősen összetett folyamat. A munkák többsége kétlépcsős adszorpciós kinetikával foglalkozik, azaz egy kezdeti gyors felvétellel és egy sokkal lassabb, második adszorpciós fázissal, amely több napig, sőt hetekig is eltarthat (BRIGATTI et. al., 2000). Egyes szerzők több perces optimális érintkezési időtartamról számolnak be (AJMAL et. al., 2001), míg mások úgy vélik, hogy az egyensúly eléréséhez szükséges optimális idő több száz óra (CSOBÁN et. al., 1998). Általánosságban elmondható, hogy a legtöbb szerző az optimális érintkezési időt 1-5 órán keresztül feltételezi (LAKATOS et. al., 2002).

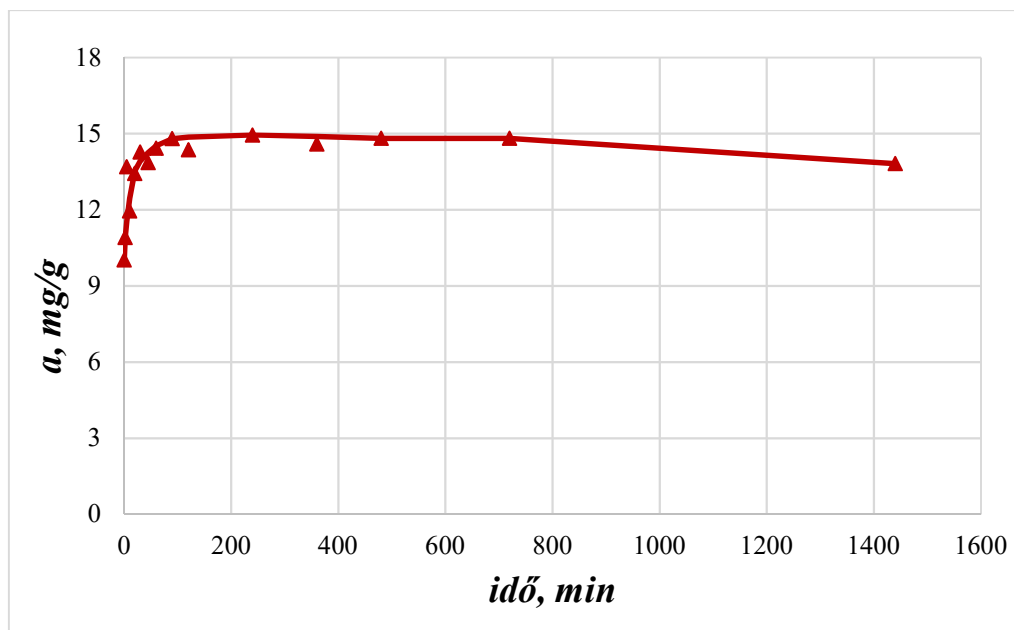
A 16. ábra a cink(II)-ionok oxidált BCNT általi adszorpciójának időfüggését mutatja be 38,6 mg/dm³ kezdeti oldatkoncentráció mellett.



16. ábra. Cink(II)-ionok adszorpciós kinetikájának vizsgálata oxidált BCNT-n

Az eredmények alapján három szakaszt különíthetünk el. Az I. szakaszban az BCNT/oldat érintkezési időtartama $t < 120$ perc, ebben a szakaszban az adszorbeált mennyiség folyamatosan növekszik az idő előrehaladtával, míg el nem éri az egyensúlyi állapotot $t = 120$ percnél (II. szakasz), ami megmutatja az optimális rázási időt. A $t > 120$ percnél a Zn(II)-ionok kis mennyiségben deszorbeálódnak a CNT-k felületéről (III. szakasz). Az egyensúly beálltakor 1 g nanocső felületén 8,7 mg cink(II)-ion adszorbeálódott.

A 17. ábrán a kobalt(II)-ionok oxidált BCNT általi adszorpciója van ábrázolva az idő függvényében 264,55 mg/dm³ kezdeti oldatkoncentráció mellett.

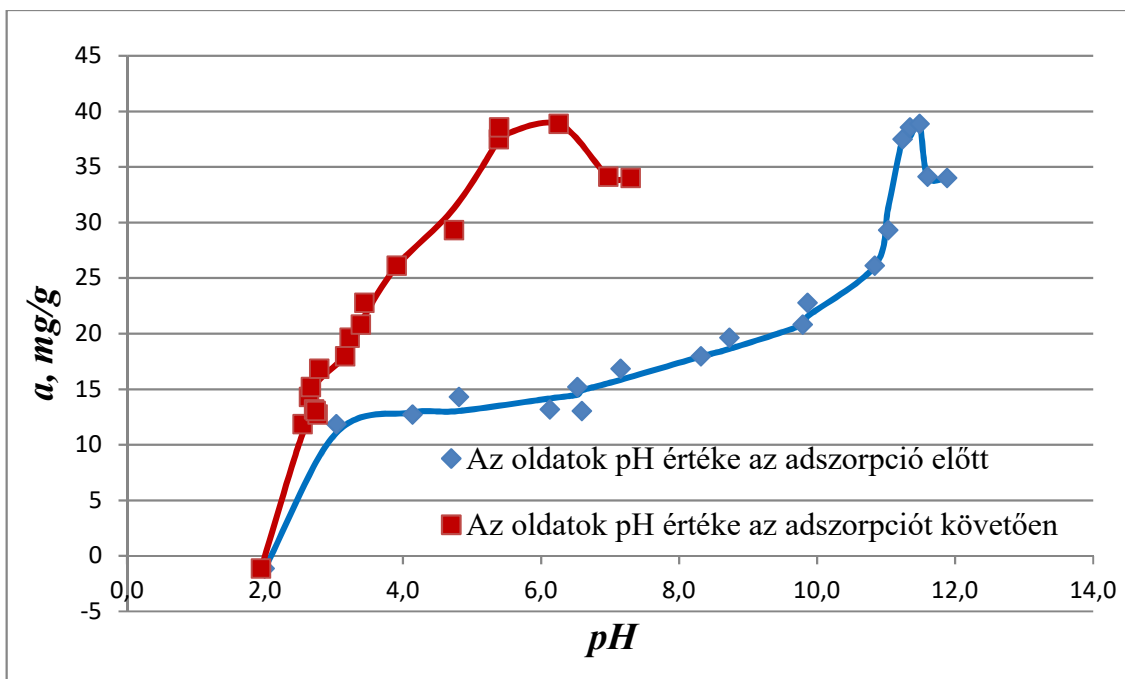


17. ábra. Kobalt(II)-ionok adszorpciós kinetikájának vizsgálata oxidált BCNT-n

Az eredmények alapján a kobaltra nézve úgy szintén három szakaszt különíthetünk el: az N-BCNT/oldat érintkezési időtartama $t \leq 90$ perc (I. szakasz), ahol az adszorbeált mennyiség fokozatosan növekszik az idő előrehaladtával; 90-720 perc (II. szakasz) érintkezési időtartományban eléri az adszorpciós egyensúlyt; $t > 720$ percnél pedig a Co(II)-ionok egy részének deszorbeálódását figyelhetjük meg (III. szakasz). Az egyensúly beálltakor 1 g nanocső felületén $\approx 14-15$ mg kobalt(II)-ion adszorbeálódott. Megállapítható továbbá a grafikonról, hogy a Co^{2+} -ionoknak közel 70%-a már közvetlenül a nanocső és az oldat összekeverése után adszorbeálódik az oxidált BCNT felületén.

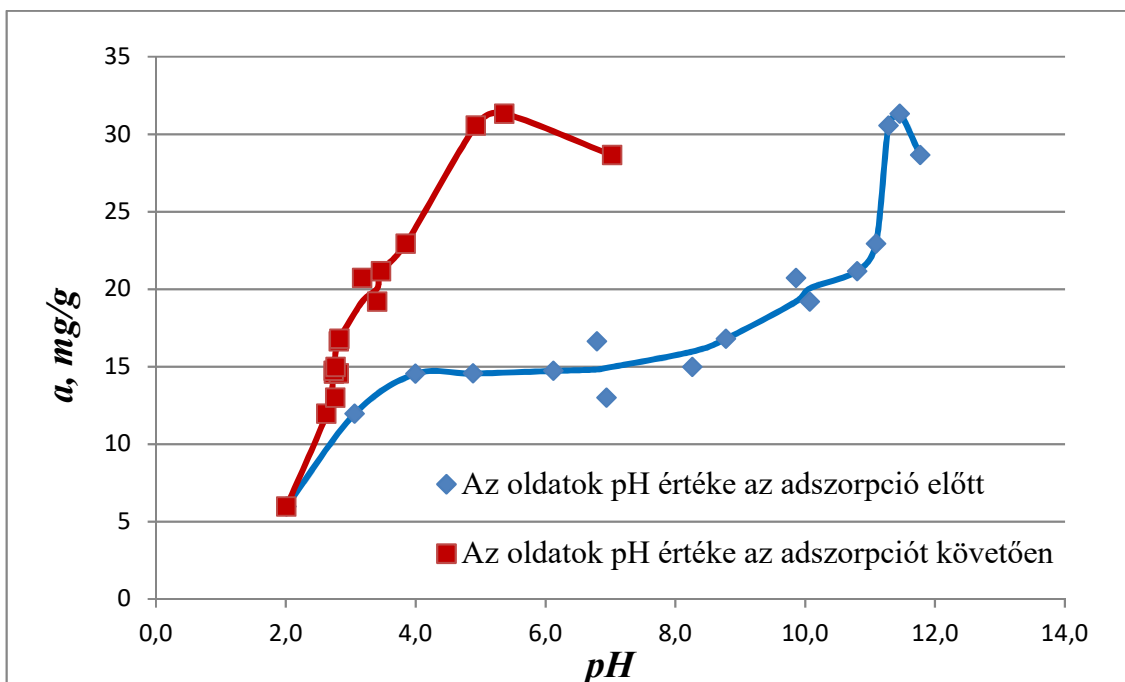
3.3. Az adszorpció függése a közeg pH értékétől

A 18. ábrán a kémhatás és az adszorpció közötti összefüggés látható cink(II)-ionokra nézve. Az oldat pH értéke az adszorpciót követően csökkent, ami a nanocső savas kémhatásával magyarázható. Ahhoz, hogy CNT-k felületén oxigéntartalmú funkcionális csoportok jelenjenek meg, a nanocsőt oxidatív kezelésnek kell kitenni. Ezek az oxidálószerkezetek javarészt savak (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4), így értelemszerű, hogy a cink(II)-ionokat tartalmazó oldat érintkezve a nanocsővel, savas kémhatásra tesz szert. Az adszorbeált mennyiség a pH növekedésével fokozatosan nő egészen 11,5-ös pH értékig. Erősen lúgos közegben (11 fölött) azonban a nanocső ronszolódik, szerkezete megbomlik, így pH=11 fölött gyakorlatilag nem beszélhetünk adszorpcióról. Az optimális pH intervallumot 10-10,5 pH érték mellett határoztunk meg. Ebben a tartományban 1 g oxidált BCNT az oldatban lévő Zn^{2+} -ionok 60 %-át kötötte meg.



18. ábra. A cink(II) adszorpció és a pH közötti összefüggés

Adszorptívumként két vegyértékű kobalt-iont használva hasonló lefutású görbét kapunk. Az adszorbeált mennyiség a pH növekedésével fokozatosan nő, majd pH = 10-10,5 között eléri az optimumot. Ebben a pH intervallumban 1 g oxidált BCNT a Co^{2+} -ionok 54 %-át képes megkötni (19. ábra).



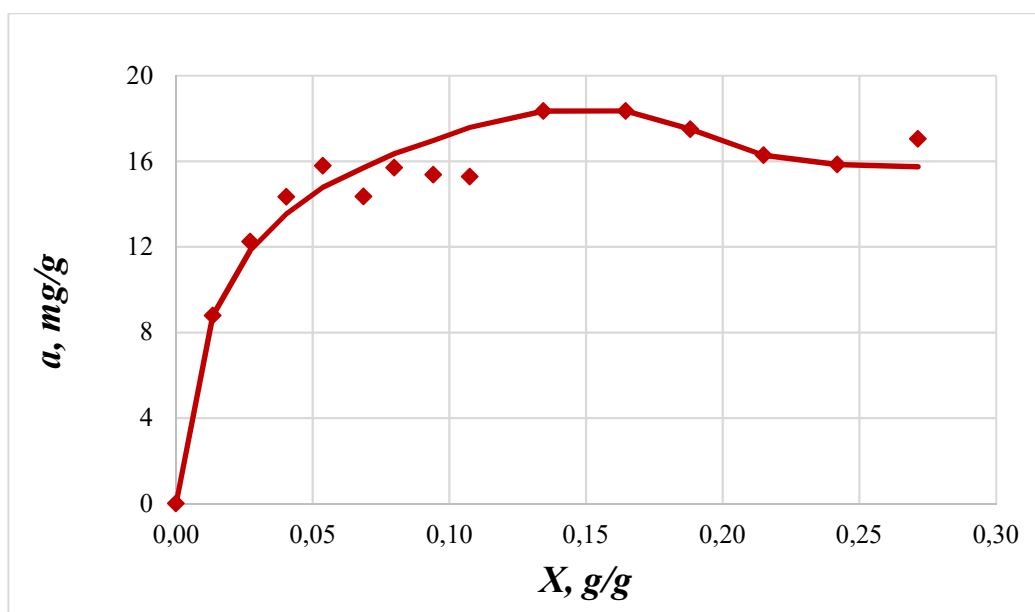
19. ábra. A kobalt(II) adszorpció és a pH közötti összefüggés

3.4. Adszorpciós izotermák

Az oxidált BCNT adszorpciós tulajdonságainak vizsgálatához egyensúlyi adszorpciós izotermákat vettünk fel, adszorptívumként különböző fémionokat használva. Állandó hőmérséklet mellett az adszorpciós egyensúly leírható izotermákkal, ami az adszorbeált anyag mennyiségét a megkötött anyag, esetünkben a cink(II)- és a kobalt(II)-ionok koncentrációjának függvényében fejezi ki.

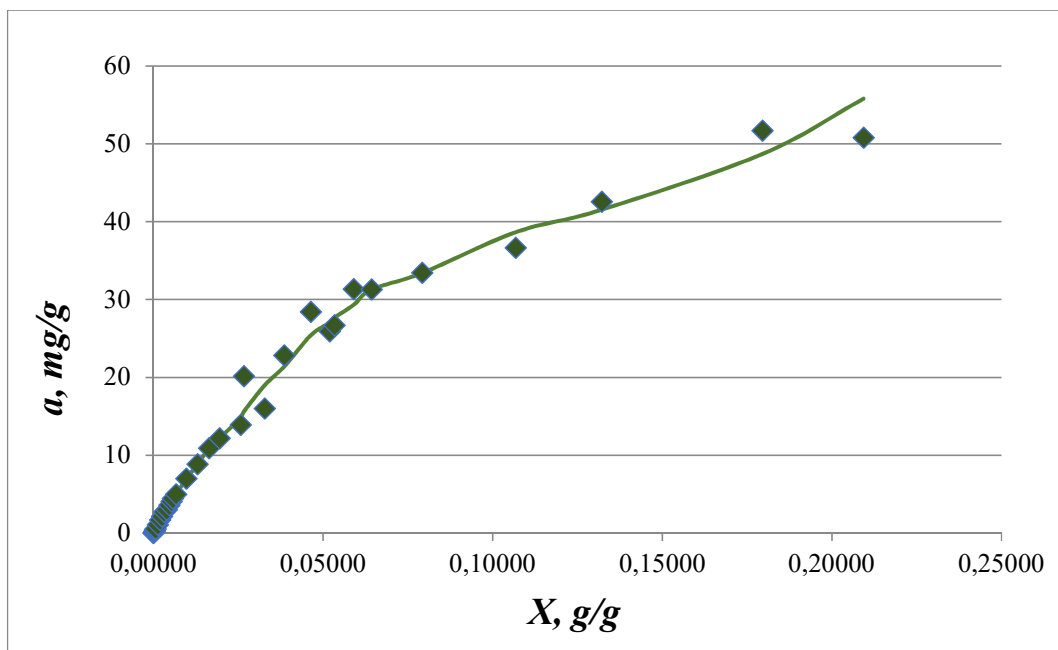
Az adszorpciós izotermák meghatározásánál a Co^{2+} -ionok esetében $271,4 \text{ mg/dm}^3$ fémion koncentrációjú oldatot használtunk, a Zn^{2+} -ionok vizsgálatakor az alkalmazott koncentráció-tartomány $6,6\text{-}261,5 \text{ mg/dm}^3$ volt.

A kobalt(II)- és cink(II)-ionok oxidált BCNT-n történő adszorpciójának izotermái eltérőek. A Co^{2+} -ionokat tartalmazó oldat egyensúlyi koncentrációjának növekedésével az adszorpciós értékek fokozatosan nőnek, majd elérik a telítést. A 20. ábráról megállapítható, hogy telített állapotban 1 g nanocső 18,3 mg Co^{2+} -iont képes megkötni.



20. ábra. Kobalt(II)-ionok adszorpciós izotermája oxidált BCNT-n

A cink(II)-ionok adszorpciós izotermája ennél már jóval bonyolultabb. A 21. ábrán látható, hogy az izotermára jellemző egy kezdeti egyenes, majd egy lassúbb növekedési szakasz. A koncentráció növelésével, a kobalthoz hasonlóan, az adszorpciós értékek fokozatosan nőnek, ám az adszorpció telítettségi értéke az izotermáról nem állapítható meg.



21. ábra. Cink(II)-ionok adszorpciós izotermája oxidált BCNT-n

3.5. Az izotermák állandóinak meghatározása a Langmuir és Freundlich modellek segítségével

A vizsgált fémionok adszorpciójának pontosabb leírása érdekében a kísérleti adatokat a Freundlich és Langmuir egyenletekkel elemeztük. A Langmuir és Freundlich modellek konstansait az adszorpciós egyensúlyi adatok illesztéséből kapjuk.

A Co^{2+} esetében a Langmuir-modell korrelációs együtthatója 0,99, a Freundliché 0,79 volt. Figyelembe véve a korrelációs együtthatókat, illetve a tényt, miszerint a Freundlich modell elsősorban a felmenő ágra érvényes, megállapítottuk, hogy a Langmuir-modell megfelelőbb a Co(II) -ionok BCNT-n való adszorpciós jellemzőinek leírására (22. ábra).

A kísérleti adatoknak a Langmuir izoterma modellbe való illesztése az adszorbens felületének homogén jellegére utal. Az eredmény azt is bizonyítja, hogy az adszorbens felületén a fémion egyrétegű fedése kialakul.

A felvett izoterma lineáris formájának megállapításához az alábbi egyenletet használtuk fel:

$$C_{eq}/a = 1/(a_{\infty}K) + C_{eq}/a_{\infty}$$

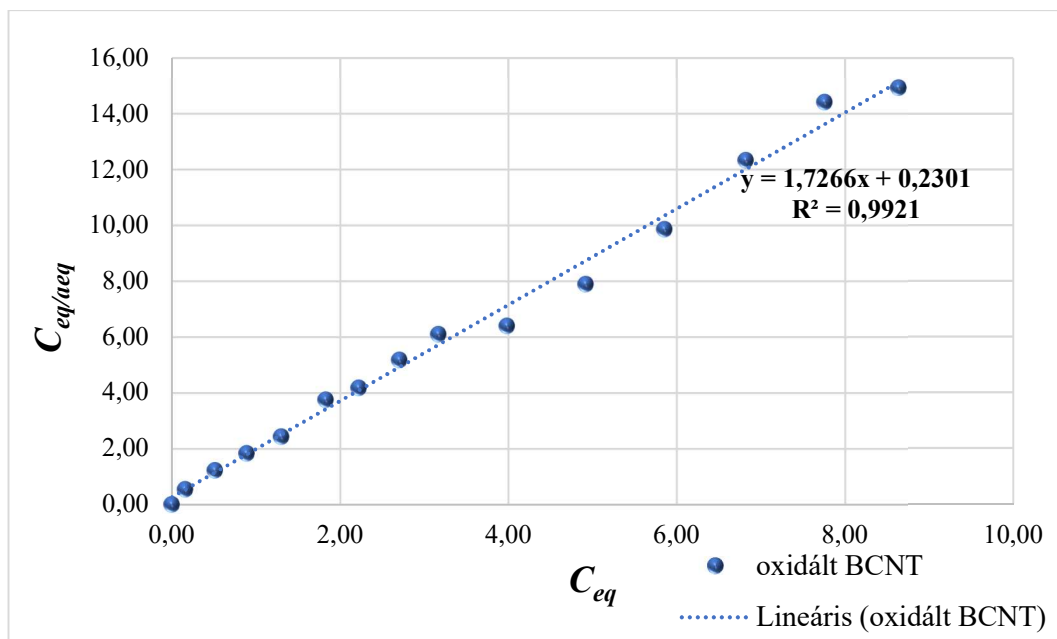
ahol:

C_{eq} - az oldatban lévő fémionok egyensúlyi koncentrációja, $\text{meé}/\text{dm}^3$,

a - fémionok adszorpciós együtthatója, $\text{meé}/\text{g}$

a_{∞} - a fémionok maximális adszorpciójának értéke, $\text{meé}/\text{g}$

K - az adszorpció egyensúly állandója, $\text{dm}^3/\text{meé}$



22. ábra. Kobalt(II)-ionok linearizált Langmuir izotermája

A K az adszorpcióra való hajlamot mutatja, vagyis arányos az adszorbeátum adszorbens iránti affinitásával, az a_{∞} pedig a fémionok maximálisan megköthető mennyiségét fejezi ki a nanocsöveken. Minél nagyobb az a_{∞} értéke, annál több fémiont tud megkötni az adott adszorbens.

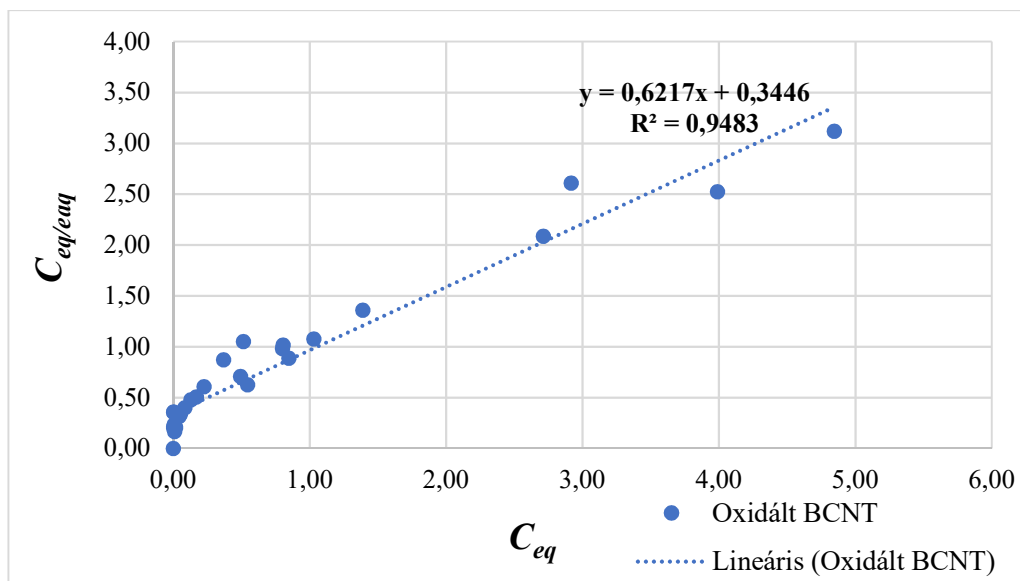
A 2. táblázatban látható, hogy a Co^{2+} -ionok maximálisan megköthető mennyisége 17,1 mg/g, ami viszonylag magas affinitással párosul ($K = 15,0 \text{ dm}^3/\text{mmol}$).

2. táblázat

A Langmuir izoterma állandói (Co^{2+})

Co	$1/a_{\infty}$	$1/a_{\infty}K$	a_{∞} mg-eé/g	a_{∞} mmol/g	a_{∞} mg/g	K $\text{dm}^3/\text{mg-eé}$	K dm^3/mmol	K dm^3/mol	$K \cdot 10^3$ dm^3/mol
BCNT	1,73	0,23	0,58	0,29	17,07	7,50	15,01	15007,39	15,01

A 23. és 24. ábrán a cink(II)-ionok linearizált Langmuir, illetve Freundlich izotermái láthatók. A megszerkesztett grafikonok egyértelműen jelzik, hogy a Zn^{2+} -ionok adszorpciójára nézve mind a Langmuir ($R^2 = 0,95$), mind a Freundlich modell ($R^2 = 0,96$) alkalmazható, amivel azzal van összefüggésben, hogy a Freundlich izoterma modell elsősorban felmenő ágra érvényes.



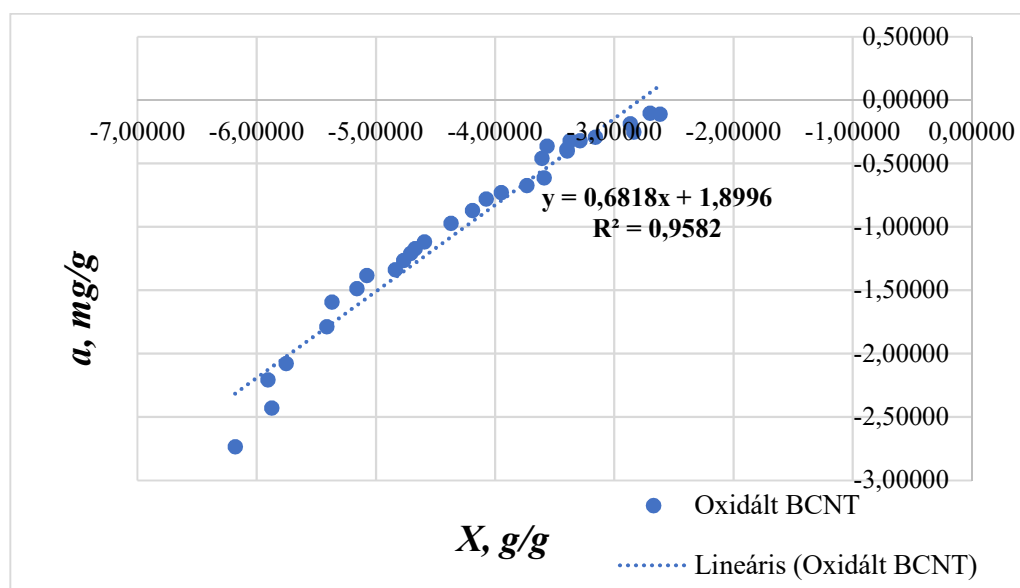
23. ábra. Cink(II)-ionok linearizált Langmuir izotermája

A 3. táblázatban a Langmuir izoterma meghatározott állandói vannak feltüntetve a Zn^{2+} -ionok adszorpciójára vonatkozóan. A maximálisan megköthető mennyiség $a_{\infty} = 52,6 \text{ mg/g}$, ami a Co^{2+} -ionok affinitásához képest alacsony, $K = 3,6 \text{ dm}^3/\text{mmol}$ értékkel párosul.

3. táblázat

A Langmuir izoterma állandói (Zn^{2+})

Zn	$1/a_{\infty}$	$1/a_{\infty}k$	a_{∞} mg-éé/g	a_{∞} mmol/g	a_{∞} mg/g	K $\text{dm}^3/\text{mg-éé}$	K dm^3/mmol	K dm^3/mol	$K \cdot 10^3$ dm^3/mol
BCNT	0,62	0,34	1,61	0,80	52,60	1,80	3,61	3608,24	3,61



24. ábra. Cink(II)-ionok linearizált Freundlich izotermája

Szélesebb koncentrációtartomány leírására alkalmas a Freundlich egyenlet, amely a felületaktív anyagok kísérleti adszorpciós izotermáinak feldolgozásán és általánosításán alapszik.

A Freundlich-állandók értéke grafikusán, logaritmikus koordináta rendszerben egyszerűen számítható.

$$\lg a_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg c_e$$

A mérési adatok logaritmikus értékeit grafikonon ábrázolva egyenest kapunk. A számításokhoz az a_e értékét mmol/g egységben, a c_e értékét pedig mol/dm³ egységben adjuk meg. Az egyenes metszéspontja az ordinátával a $\lg k_F$ értékét adja (amiből értelemszerűen ki kell számítani a k_F értéket), a hajlásszög tangense pedig az $\frac{1}{n}$ értékét.

4. táblázat

A Freundlich izoterma állandói (Zn²⁺)

Zn	1/n	n	lg k _F	k _F , cm ³ /g
ox. BCNT	0,68	1,47	1,90	79,36

A k_F állandó számszerűen megegyezik az adszorbeált mennyiséggel, ha az egyensúlyi koncentráció egyenlő eggyel (pl. 1 mol/dm³), az $1/n$ kitevő pedig az izoterma lefutásának meredekségét jellemzi, vagyis, hogy az izoterma milyen mértékben közelít az egyeneshez.

Az $1/n$, amelynek értéke 0 és 1 között mozog, az adszorpció intenzitásának vagy a felület heterogenitásának a mérőszáma. Minél közelebb van az $1/n$ értéke a nullához, annál heterogénebb a felület. Az $1/n$ értéke 1-nél kisebb, ami arra utal, hogy a folyamat kedvezőnek mondható (közepes $0,5 < n < 1$).

3.6. A cink(II)- és a kobalt(II)-ionok adszorpciójának összehasonlítása

A vizsgálati eredményeink alapján a cink(II)- és a kobalt(II)-ionok eltérő adszorpciós kapacitást mutatnak. A publikációk nagy részében az adszorbens fémionokhoz való affinitása közötti különbségeket a vizsgálandó ionok sugarával magyarázzák (KARDIVELU et. al., 2000). Az általunk vizsgált ionok közül a cink(II)-ionok rendelkeznek nagyobb ionsugárral (Zn²⁺ - 74 pm, Co²⁺ - 70 pm). A kutatók egy része arról számol be, hogy az ionok adszorpciós képessége növekszik a sugár növekedésével, ami annak köszönhető, hogy minél nagyobb az ionok mérete, annál nagyobb a polarizálhatóságuk, és ebből adódóan az adszorptívum és az adszorbens közötti elektrosztatikus kölcsönhatás (RICORDEL et. al., 2005). Mindazonáltal, mivel az ionok vizes oldatokból hidratált formában adszorbeálódnak, figyelembe kell venni hidratált sugarukat is.

CHAOUCH és társai feltételezték, hogy a fémionok adszorpciójának különbsége a hidratációra való érzékenységgel függ össze. Az ionsugár növekedésével az ionok hidratáltsága (hidratált ionsugár) csökken. Mivel a nagyobb méretű hidratált ionok számára nehéz megközelíteni az adszorpció helyek középpontját, a nagyobb hidratált ionsugarú kobalt(II)-ionok kevésbé adszorbeálódtak az oxidált BCNT aktív helyein, mint a kisebb hidratált ionrádiuszú cink(II)-ionok.

A vizsgált fémionok eltérő adszorpció készségét meghatározhatja továbbá az ionok elektronszerkezete. A cink(II)-ionok teljesen lezárt héjjal rendelkeznek ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$), míg a kobalt(II)-ionoknak további két elektron leadására (félig lezárt héj) vagy három elektron felvételére volna szükség a stabilis állapot eléréséhez ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$). XIAOTAO ZHANG és társai úgy gondolják, minél stabilabb a vizsgált ion elektronszerkezete, annál többet tud belőle megkötni az adott adszorbens és fordítva.

3.7. Cink(II)- és kobalt(II)-ionok adszorpciója felszíni és felszín alatti vizekből oxidált BCNT nanocsövön

Kutatásunk fontos célja, hogy megállapítsuk, a vizsgált adszorbens alkalmas-e a gyakorlatban fémionok eltávolítására felszíni és felszín alatti vizekből, és ezzel egyidejűleg megvizsgáljuk az oxidált BCNT többszöri felhasználhatóságának lehetőségét.

A kísérlet során a cink(II)- és kobalt(II)-ionok adszorpcióját tanulmányoztuk három vízminta által. Az egyik minta a Vérke patak beregszászi szakaszából vett felszíni víz, a másik egy Nagymuzsalyból származó meddőhányókon átszivárgó víz, a harmadik pedig felszín alatti ivóvíz, amelynek származási helye Kisdobrony. A mintavételi helyeket korábbi kutatásokra alapozva jelöltük ki (Csoma et. al., 2020; GÖNCZY et. al., 2020). A vízminták rövid jellemzését tartalmazza az 5. táblázat.

5. táblázat

A vízminták fontosabb jellemzői

Mintavételi hely	Fémionok koncentrációja, mg/dm ³		pH
	Zn	Co	
Vérke patak (Beregszászi szakasz)	0,027	k. h. a.	7,21
Nagymuzsaly	178,66	0,21	2,79
Kisdobrony	0,026	0,01	7,24

A cink(II)-ionok határértéke az EU-ban felszíni vízre nézve 0,05 mg/dm³, ivóvíz esetén 1 mg/dm³. Látható, hogy mind a Vérke patakából, mind a Kisdobronyból származó vízminta cink

koncentrációja jóval a megadott határérték alatt van. Éles eltérést mutat azonban a Nagymuzsalyból származó vízmintában mért fémion koncentráció. Ennek oka, hogy meddőhányókon átszivárogva a víz elsavanyodik (ez indokolja az alacsony pH értékét). Az alacsony pH érték összefügg a magas fémion koncentrációval olyan módon, hogy a savas kémhatású víz oldja a meddőhányók kőzetét és a bennük lévő fémionokat oldatba viszi.

Cink(II)- és kobalt(II)-ionok természetes vizekből való adszorpciójának vizsgálatához a kísérletet a korábban meghatározott optimális körülmények között végeztük el, annak érdekében, hogy a lehető legnagyobb mennyiségű fémiont kössön meg az általunk alkalmazott adszorbens. Ehhez bemértünk 10 cm³-t a különböző vízmintákból, beállítottuk a pH-t (450 µl, 0,1 M NaOH segítségével), majd hozzáadtunk 10 mg nanocsőt és 2 órán keresztül rázattuk a mintáinkat. Az adszorpciót követően újra megmértük a pH-t, majd utolsó lépésként atomabszorpciós spektrofotométerrel meghatároztuk az oldatban maradt, Co²⁺- és Zn²⁺-ionok koncentrációját.

A vizsgálat során három párhuzamos mérést végeztünk el. Az első mérési sorozat adszorpciója után leszűrtük a nanocsöveket, 1 mol/dm³ koncentrációjú HNO₃-ban kezeltük őket a felületükön megkötött fémionok kioldása (deszorpciója) céljából, majd az így megtisztított nanocsöveket felhasználtuk a következő mérési sorozat adszorbenseként. A cinkre vonatkozó mérési adatok az 6. táblázatban vannak összefoglalva (részletesebben a 14.sz. mellékletben).

6. táblázat

Zn²⁺-ionok adszorpciója felszíni és felszín alatti vizekből oxidált szén nanocsövön

A vízminta megnevezése	Az adszorbeálódott cink(II)-ionok mennyisége az oxidált BCNT nanocsövön		
	mg/g		
	I. sorozat	II. sorozat	II. sorozat
Felszíni víz (Vérke patak beregszászi szakasza)	-0,006	-0,066	-0,086
	-0,002	-0,069	-0,182
	-0,001	-0,070	-0,148
	$\bar{x} = -0,003$	$\bar{x} = -0,068$	$\bar{x} = -0,139$
Meddőhányókon átszivárgó víz (Nagymuzsaly)	8,911	14,713	27,418
	6,800	5,016	18,708
	3,382	13,361	18,484
	$\bar{x} = 6,364$	$\bar{x} = 11,030$	$\bar{x} = 21,537$
Felszín alatti vóviz (Kisdobrony)	0,014	0,019	-0,348
	0,015	0,019	-0,146
	0,010	0,020	-0,234
	$\bar{x} = 0,013$	$\bar{x} = 0,019$	$\bar{x} = -0,243$

A Vérke patakból származó vízmintában $0,0269 \text{ mg/dm}^3$ kiindulási cink koncentrációt mértünk. A táblázatból megállapítható, hogy az oxidált BCNT gyakorlatilag semmit nem kötött meg a vízben lévő cink(II)-ionokból, ami azzal magyarázható, hogy a víz különböző fém ionokkal nagymértékben szennyezett és a cink mellett olyan ionok vannak jelen, amelyek feltételezhetően nagyobb affinitással adszorbeálódtak az általunk alkalmazott adszorbens felületén.

A meddőhányókon átszivárgó vízben már jóval magasabb – $178,662 \text{ mg/dm}^3$ kiindulási cink koncentrációt mértünk. Egy g nanocső az első mérési sorozat eredményei alapján átlagosan $6,364 \text{ mg}$ cink(II)-iont adszorbeált, míg ez a mennyiség a következő mérési sorozatokban fokozatosan növekszik.

A Kisdobronyól származó vízmintában, a beregszászi felszín vízhez hasonlóan, alacsony kiindulási cink koncentrációt mértünk ($c_0 = 0,0255 \text{ mg/dm}^3$). Az első és második mérési sorozat alapján 1 g nanocső átlagosan $0,013$ és $0,019 \text{ mg}$ cink(II)-iont kötött meg, azaz a kiindulási fémion $50,9$ és $74,5\%$ -át. A harmadik mérési sorozat eredményei azonban láthatóan eltérnek az elsőkettőtől. A különbséget a közeg megváltozott pH-jának tudhatjuk be. Az ivóvíz pH-ja kezdetben 7 körüli volt, a kísérlet során ezt $450 \mu\text{l}$, $0,1 \text{ M}$ NaOH oldat segítségével $9-10$ közé állítottuk be. Az adszorpciót követően minden esetben csökkent az oldatok pH értéke. Az első esetben 9 -ről $\approx 7,5$ -re, a második mérési sorozatnál 9 -ről ≈ 7 -re (a nanocső salétromsavban való kezelésének hatására), a harmadik mérési sorozat esetében pedig a csökkenés drasztikus volt ($9 \rightarrow \approx 2,5$). Legnagyobb mennyiségű cink(II)-iont az adszorbens $\text{pH} = 7$ körül tudott adszorbeálni. A harmadik mérési sorozatnál a vízminták olyan mértékben elsavasodtak a HNO_3 hatására, hogy a nanocső gyakorlatilag nem tudott cink(II)-iont megkötni a felületén.

A vizsgálat során a kobalt(II)-ionok adszorpcióját is tanulmányoztuk ugyanazon vízminták által. A kísérlet a várt eredményt mutatta, vagyis, hogy a vízmintákban jelen lévő alacsony (egyes esetekben a kimutatási határ alatt) koncentráció következtében, az oxidált BCNT Co^{2+} -ionokból tulajdonképpen semmit nem adszorbeált a felületére. Az eredmény összefüggésbe hozható továbbá azzal is, hogy a folyamat során elsőként a nagyobb affinitással rendelkező kationok adszorbeálódnak. Ezek a részecskék elfoglalják az adszorbens aktív centrumait, így a vízmintában lévő kobalt ionok számára nem marad hely.

A munka ezen szakaszában két kérdésre kerestük a választ: egyrészt a laboratórimban kapott eredmények alkalmazhatók-e gyakorlati célok megvalósítására, másrészt a nanocső (elsősorban magas ára miatt) felhasználható-e több alkalommal, és ha igen hányszor? Az eredmények egyértelműen jelzik, hogy az oxidált BCNT bizonyos körülmények között alkalmas nehézfémek által szennyezett vizek tisztítására, illetve az adszorbens újbóli felhasználása is igazolódott, ám a

tisztítás körülményeinek megállapítása további kutatások elvégzését teszik szükségessé. A kérdéseinkre tehát kaptunk egy rövid választ, a válasz azonban kérdések újabb sorát vetette fel:

1. Hogyan befolyásolja a vizek kation, anion összetétele az adszorpciót?

2. Hogyan befolyásolja a vizek puffer képessége a pH érték alakulását az adszorpció során (víz puffer kapacitása, oxidált nanocső erősen savas kémhatása, hidrolízis, aqua-komplexek képződése)?

3. Milyen koncentráció tartományban hatékony az adszorpció a cink és kobalt ionokra vonatkozóan?

4. Milyen savat (salétromsavval, kénsav, perklórsav, vagy az oxidálásánál használt savak) és azt milyen koncentrációban kell alkalmazni az adszorpció után a nanocsövek megtisztításására?

Ezek a kérdések kutatómunkánk során megválaszolatlanok maradtak, ám a vizsgálatok egy újabb irányát nyitották meg.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk célja a cink(II)- és kobalt(II)-ionok adszorpciós/deszorpciós tulajdonságainak összehasonlító vizsgálata volt oxidált, nitrogénnel dópolt bambusz szerkezetű szén nanocsöveken. A vizsgálathoz használt nanocsöveket a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében szintetizálták. Feladatunk a cink(II)- és kobalt(II)-ionok optimális adszorpciós idejének megállapítása, az oldat optimális pH értékének meghatározása, a adszorpciós izotermák felvétele, megszerkesztése és azok alapján az adszorpciós izotermák állandóinak meghatározása és kiértékelése volt.

A dolgozat első részében áttanulmányoztuk a téma szakirodalmát, elvégeztük a vizsgálatokhoz szükséges számításokat, majd hozzáálltunk a mérések kivitelezéséhez.

A kinetikai vizsgálatok során a cink(II)- és a kobalt(II)-ionok adszorpciós egyensúlyának eléréséhez szükséges optimális időt határoztuk meg. A Zn^{2+} kinetikai vizsgálatánál 120 perc után, míg a Co^{2+} esetében 90-720 perc érintkezési idő tartományban érte el az adszorpció egyensúlyát, ez jelentette tehát az optimális rázási időt.

Megállapítottuk, hogy az adszorpciót jelentősen befolyásolja a közeg pH-ja. A fém-ionok adszorbeált mennyiség a pH növekedésével fokozatosan nő, majd pH = 10-10,5 között eléri a maximumot. A kísérleteink azt mutatták, hogy ebben a pH intervallumban 1 g oxidált BCNT az oldatban lévő Co^{2+} 54 %-át és a Zn^{2+} 60 %-át képes adszorbeálni.

Az adatokat kielemezve, felvettük és megszerkesztettük az adszorpciós izotermákat, ami jellemezte az adszorpció folyamatát. A kobalt(II)- és cink(II)-ionok oxidált BCNT-n történő adszorpciójának izotermái eltérőek. Az adszorpció pontosabb leírása érdekében a kísérleti adatokat a Freundlich és Langmuir egyenletekkel elemeztük. A modellek konstansait az adszorpciós egyensúlyi adatok illesztéséből kaptuk. A Co^{2+} esetében megállapítottuk, hogy az BCNT-n történő adszorpciós jellemzőinek leírására a Langmuir-modell alkalmazható, az adszorptívum maximálisan megköthető mennyisége 17,1 mg/g, ami viszonylag magas affinitással párosult ($K = 15,0 \text{ dm}^3/\text{mmol}$). A megszerkesztett grafikonok egyértelműen jelezték, hogy a Zn^{2+} -ionok adszorpciójára nézve mind a Langmuir, mind a Freundlich modell megfelelő. A Langmuir izoterma alapján maximálisan megköthető Zn^{2+} mennyiség $a_{\infty} = 52,6 \text{ mg/g}$, ami a Co^{2+} -ionok affinitásához képest alacsony $K = 3,6 \text{ dm}^3/\text{mmol}$ értékkel párosult. A Freundlich modell konstansai a cink-ionokra vonatkozóan: $1/n = 0,68$, $k_F = 79,36 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Kutatásunk során megállapítottuk, hogy az oxidált BCNT nanocső alkalmazható a gyakorlatban nehézfémek által szennyezett felszíni és felszín alatti vizek megtisztítására, illetve deszorpció után lehetőség nyílik az adszorbens többszöri felhasználására, ám a tisztítás körülményeinek megállapítása további vizsgálatok elvégzését teszi szükségessé.

РЕЗЮМЕ

Метою нашого дослідження було порівняння адсорбційних/десорбційних властивостей іонів цинку (II) та кобальту (II) на окислених вуглецевих бамбукових нанотрубках, легованих азотом. Нанотрубки, використані для дослідження, були синтезовані в Інституті хімії Університету Мішкольца. Нашим завданням було визначити оптимальний час адсорбції іонів цинку (II) та кобальту (II), визначити оптимальний для адсорбції рН розчину, побудувати ізотерми адсорбції та на їх основі визначити та оцінити константи, які характеризують адсорбцію.

У першій частині роботи наведено літературний огляд по темі, розрахунки, необхідні для проведення вимірювань, а потім приступили до виконання досліджень.

У кінетичних дослідженнях визначено оптимальний час досягнення адсорбційної рівноваги іонів цинку (II) та кобальту (II). Для іонів цинку рівновага адсорбції була досягнута через 120 хвилин, а у випадку Co^{2+} на проміжку часу від 90 до 720 хвилин контакту з нанотрубками, що і було прийнято за оптимальний час струшування.

Встановлено, що на адсорбцію істотно впливає рН середовища. Адсорбована кількість іонів металу поступово збільшується зі зростанням рН, а потім досягає максимального значення між рН 10-10,5. Наші експерименти показали, що у цьому інтервалі 1 г окисленого BCNT зв'язує 54% Co^{2+} і 60% Zn^{2+} .

З метою характеристики процесу були поставлені експерименти по дослідженню ізотерм адсорбції. Ізотерми адсорбції іонів кобальту (II) та цинку (II) на окислених BCNT виявились різними. Для більш точного опису адсорбції експериментальні дані проаналізували за допомогою рівнянь Фрейндліха і Ленгмюра. Константи рівнянь визначили за даними адсорбційної рівноваги. Встановили, що модель Ленгмюра може бути використана для характеристик адсорбції іонів кобальту на нанотрубках BCNT. При цьому максимальна кількість адсорбованого кобальту становить 17,1 мг/г, а значення спорідненості до адсорбції відносно висока ($K = 15,0 \text{ дм}^3/\text{ммоль}$). Ізотерми цинку однозначно показують, що як модель Ленгмюра, так і Фрейндліха придатні для характеристики процесу адсорбції даного металу на нанотрубках BCNT. За ізотермою Ленгмюра визначили, що максимальна кількість адсорбованого Zn^{2+} становила $a_{\infty} = 52,6 \text{ мг/г}$, при цьому спорідненість до адсорбції $K = 3,6 \text{ дм}^3/\text{ммоль}$ значно менше в порівнянні з аналогічним показником для кобальту. Константи моделі Фрейндліха для цинку становлять: $1/n = 0,68$, $k_F = 79,36 \text{ см}^3/\text{г}$.

На основі проведених експериментів встановили, що окислені BCNT нанотрубки можна використовувати на практиці для очищення поверхневих і підземних вод, забруднених важкими металами. Показали також, що після десорбції нанотрубки можна використати багато разів. Умови очищення вод від іонів металів однак потребують подальших досліджень.

IRODALOMJEGYZÉK

1. AHMAD, M.F. – HAYDAR, S. – QURAISHI, T.A. (2013): Enhancement of biosorption of zinc ions from aqueous solution by immobilized *Candida utilis* and *Candida tropicalis* cells, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, p. 119-128.
2. AJMAL, M. – RAO, R. A. – AHMAD, R. – AHMAD J. – RAO, L. A. (2001): Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, 87, p. 127–137.
3. ALAIN, E. – YIN, J.F. – MAYS, T.J. – MCENANAY, B. (2000): *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, p. 128, 313-322
4. ANDREWS, R. – JAQUES, D. – QIAN, D. – DICKEY, E. S. (2001): *Carbon*, p. 39, 1681
5. BAKER, R.T.K. – BARBER, M. A. – HARRIS, P.S. – FEATES, F.S. – WAITE, R.J. (1972): *Catal.*, p. 51–62
6. BALOG, R. – MANILO, M. – VANYOREK, L. – CSOMA, Z. – BARANY, S. (2020): Comparative study of Ni(II) adsorption by pristine and oxidized multi-walled N-doped carbon nanotubes
7. BÁRÁNY, S. – BAUMLI, P. – EMMER, J. – HUTKAINÉ, G. ZS. – NÉMETHNÉ, S. J. – BÁDER, A. (2009): *Fizikai kémia műszakiaknak* p. 516
8. BERNAERTS, D. – VAN TENDELLO, G. – AMELINCKX, S. – VAN LANDUYT, J. (1994): *Chem. Phys. Lett*, p. 223, 329
9. BIRÓ L. P. (2003): Újszerű szén nanocső architektúrák. *Magyar tudomány*, 9. szám, p. 1122-1129
10. BRIGATTI, M.F. – FRANCHINI, G., – LUGLI, C., – MEDICI, L., – POPPI, L., – TURCI, E., (2000): *Appl. Geochem.*, vol. 15, p. 1307.
11. CHUNGSYING, L., – HUANTSUNG, C. (2005): Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes
12. CSOBÁN, K., – PÁRKÁNYI-BERKA, M., – JOÓ, P., – BEHRA, P., (1998): *Colloids Surf. A*, vol. 141 P, p. 347.
13. CSOMA, Z. – HÁGER, K. – CSOMA, ZS. (2020): A Vérke csatorna üledékének nehéz-fém-szennyezettségea, pp. 643-650, 7 p.
14. DEHGHANI, M. H., – YETILMEZSOY, K. – SALARI, M. – HEIDARINEJAD, Z. – YOUSEFI, M. – SILLANPÄÄ, M. (2019): Adsorptive removal of cobalt(II) from aqueous solutions using multi-walled carbon nanotubes and γ -alumina as novel adsorbents: Modelling and optimization based on response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Molecular Liquids*, p. 34-42

15. DEMZYK, B. G. – WANG, Y. M. – CUMINGS, J. – HETMAN, M. – HAN, W. – ZETTL, A. – RITCHIE, R. O. (2002): *Mater. Sci. and Eng.*, p. 334, 173-178
16. DRESSELHAUS, G. – DRESSELHAUS, M. – AVOURIS, P. (2001): *Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications*. Springer-Verlag
17. DRESSELHAUS, M.S. – DRESSELHAUS, G. – EKLUND, P.C. (1996): *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* Academic Press, New York, USA
18. DUMÉE, L. F. – SEARS, K. – MARMIROLI, B. H. – X. AMENTISCH, – R. DUAN, – D. LAMB, – C. BUSO, – S. HAWKINS, – HUYNH, S., (2013): *Carbon*, p. 430–434.
19. EBBESEN, T. W. – AJAYAN, P. M. (1992): *Nature*, p. 358, 220
20. EBBESEN, T.W. – HIURA, H. – BISHER, M. E. – TREACY, M. J. – SHREEVE-KEYER, J. – HAUSHALTER, (1996): *Adv. Mater.*, p. 155–157
21. FEBRIANTO, J. – KOSASIH, A. N. – SUNARSO, J. – JU, Y. H. – INDRASWATI, N. – ISMADJI, S. (2009): Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, p. 162, 616-645.
22. FEJES, D. – RÉTI, B. – NÉMETH, K. – BERKI, P. – NÉMETH, Z. – HERNÁDI, K. (2014): Többfalú szén nanocsövek előállítása és széleskörű felhasználása az alkalmazott Nanocső Technológia kutatócsoportban. *Magyar Kémiai Folyóirat – Közlemények*, 120. évfolyam, 2- 3. szám, p. 83
23. FUJIWARA, A. – ISHII, K. – SUEMATSU, H. – KATAURA, H. – MANIWA, Y. – SUZUKI, S. – ACHIBA, Y. (2001): *Chem. Phys. Lett*, p. 336, 225
24. GEORGAKILAS, V. – KORDATOS, K. – PRATO, M. – GULDI, D.M. – HOLZINGER, M. – HIRSCH, A. (20002): *J. Am. Chem. Soc.*, p. 124, 760.
25. GHOSH, P. – TANEMURA, M. – SOGA, T. – ZAMRI, M. – JIMBO, T. (2008): *Solid State Comm.*, p. 15–19
26. GÖNCZY, S. – VINCE, T. – CSOMA, Z. – MOLNÁR D., I. (2020): A felszíni vizek nehézfém tartalmának vizsgálata a nagymuzsalyi aranybánya meddőinek környezetében, pp. 731-737., 7 p.
27. HARRIS, P. (2003): *A Carbon Nanotube Page*, Chemistry Department of the University of Reading
28. HERNADI, K. – FONSECA, A. – NAGY, J. B. – BERNAERTS, D. – RIGA, J. – LUCAS, A. (1996): *Synthetic Metals* p. 77, 31-34
29. HUANG, H. – KAJIURA, H. – YAMADA, A. – ATA, M. (2002): *Chem. Phys. Lett.*, p. 356, 567
30. IJIMA, S. (1991): *Nature*, 354, p. 56

31. IVANOV, V. –NAGY, J. B. –LAMBIN, P. H. –LUCAS, A. A. –ZHANG, X. B. – THANG, X. F. –BERNAERTS, D. – VAN TENDELOO, G. –AMELINCKX, S. –VAN LANDUYT, J. (1994): Chem. Phys. Lett. p. 223, 329
32. JEONG, T. – KIM, W-Y. – HAHN, Y-B. (2001): Chem. Phys. Lett., p. 344, 18.
33. JING, K. – HYONGSOK, T. – SOH, A. – M. CASSELL, – CALVIN, F. – QUATE H. D. (1998): Nature, p. 878–881
34. KANZOW, H. – DING, A. (1999): Phys. Rev., B 60, p. 180–186
35. KARDIVELU, K. – FAUR-BRASQUET, C. – LE CLOIREC, P. (2000) Removal of Cu(II), Pb(II) and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths. Langmuir 16:8404–8409
36. KITANO, H. – TACHIMOTO, K. – ANRAKU, Y. J. (2007): Coll. Int. Sci., p. 28–33
37. KOÓS, A. A. –DOWLING, M. – JURKSCHAT, K. – CROSSLEY, A. – GROBERT, N. (2009): Carbon, 47, p. 30–37
38. KOVALEVSKI, V. – SAFRONOV, A.N. (1998): Carbon, 36, p. 963–968
39. KÓNYA, Z. (2009): Összetett nanoszerkezetek készítése, jellemzése, és néhány felhasználási lehetősége. MTA doktori értekezés.
40. KÓNYA, Z. – LÁSZLÓ, B. – HERNÁDI, K. B. – NAGY, J. –KIRICSI, I. (2001): A kémia újabb eredményei 90, p. 171–178
41. KÖNIGNÉ P. A. (2014): Nehézfém adszorpció jellemzése különböző bioszorbenseken PhD értekezés, p. 24-27
42. KRÄTSCHMER, W. – LAMB, L.D. – FOSTIROPOULOS, K. – HUFFMAN, D.R. (1990): Nature 347, p. 354
43. KROTO, H.W. – HEATH, J. R. –O'BRIEN, S. C. – CURL, R. F. – SMALLEY, R. (1985): Nature, 318, p. 162– 163
44. KUMAR, M. –ANDO, Y. (2003): Chem. Phys. Lett. 374, 521-526
45. KUZNETSOVA, A. – MAWHINNEY, D.B. – NAUMENKO, V. – YATES JR., J.T. – LIU, J. – SMALLEY, R.E. (2000): Chem. Phys. Lett. p. 321, 292-296
46. KÜRTI, J. (2007): Szén nanocsövek — Fizikai szemle, 57. évfolyam, 3. szám, p.106
47. LAKATOS, J. – BROWN, S.D. – SNAPE, C.E. (2002): Fuel, vol. 81, p. 691.
48. MANILÓ, M. – CSOMA, Z. – BÁRÁNY, S. (2017): Сравнительное изучение адсорбции Cr(III) углеродными нанотрубками и активными углями. Коллоидный журнал, том 79, № 2, с. 158–165.
49. MARYAM, A. T. – TORAJ, M. (2011). Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. , 185(1), p. 140–147.

50. MASENELLI-VARLOT, K. –MCRAE, E. –DUPONT-PAVLOVSKY, N. (2002): Comparative adsorption of simple molecules on carbon nanotubes: Dependence of the adsorption properties on the nanotube morphology
51. MHLANG, S.D. –NXUMALO, E.N. –COVILLE, N.J. –SRINIVASU, V.V. (2011): *Mat. Chem. Phys.*, 130, p. 1182–1186
52. MICKELSON, E.T. – HUFFMAN, C.B. – RINZLER, A.G. – SMALLEY, R.E. – HAUGE, R.H. – MARGRAVE, J.L. (1998): *Chem. Phys. Lett.*, p. 296, 188.
53. MUBARAK, N.M. – ALICIA, R.F. – ABDULLAH, E.C. – SAHU, J.N. – HASLIJA, A.B. – AYU TAN, J. (2013): Statistical optimization and kinetic studies on removal of Zn²⁺ using functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), p. 486–495.
54. MURIS, M. –BIENFAIT, M. –ZEPPENFELD, P. – DUPONT--PAVLOVSKY, N. – JOHNSON, M. – VILCHES, O.E., –WILSON, T. (2002): *Appl. Phys. A* 74, p. 123-125
55. NASIR, A.M. – GOH, P.S. – ABDULLAH, M.S – NG, B.C. – ISMAIL, A.F. (2019): Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges. *Chemosphere*, p. 232, 96–112.
56. ÖTVÖS, ZS. (2006): Szén nanocsövek adszorpciós tulajdonságainak sebességspektroszkópiai vizsgálata, PhD értekezés.
57. PLAZINSKI, W. (2004): Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics, *Advances in Colloid and Interface Science*, 197, p. 58-67
58. RADUSCHKEVICH, L. V. – LUKIANOVICH, V. M. (1952): *Zurn. Fisic. Chim.*, 26, p. 88–95
59. RICORDEL, S. – TAHA, S. – CISSE, I. – DORANGE, G. (2005): Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Sep Purif Technol* 24:389–401
60. SAITO, R. – DRESSELHAUS, G. – DRESSELHAUS, M. S. (1992): Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters* 60:2204-2206
61. SÁPI, A. (2012): Nanorészecske-szén nanocső nanokompozitok előállítás, jellemzése és ketalitikus tulajdonságainak vizsgálata. PhD értekezés
62. SIMONITTE, T. (2014): IBM: Commercial Nanotube Transistors Are Coming Soon. *MIT Technology Review*, p. 84-85
63. STONE, A.J. – WALES, D.J. (1986): *Chem. Phys. Lett.*, 128, p. 501–503
64. STAFIEJ, A. –PYRZYNSKA, K. (2007): Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes, p. 58(1), 49–52

65. THESS, A. – LEE, R. – NIKOLAEV, P. – DAI, H. – PETIT, P. – ROBERT, J. – XU, C. – LEE, Y.H. – KIM, S. G. – RINZLER, A. G. – COLBERT, D. T. – SCUSERIA, G. E. – TOMANEK, D. – FISCHER, J.E. – SMALLEY R. E., (1996): Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, p. 273, 483-487
66. VANYOREK, L. (2015): Szén nanoszorbensek és katalizátorok előállítása és alkalmazási lehetőségei a kémiai és a környezetvédelmi technológiákban. PhD értekezés
67. VAREDA, J.P. – VALENTE, A.J.M. – DURÃES, L. (2019): Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. J. Environ. Manag., p. 246, 101-118.
68. VILLALPANDO-PAEZ, F. (2004): Chem. Phys. Lett, 386, p. 137–143
69. WALKER JR., P. L. – RAKSZAWSKI, J. F. – IMPERIAL, G. R. (1969): J. Phys. Chem. 63, p. 133
70. XIAOTAO, Z. – YINAN, H. – XIMING, W. – HANGJING, C. (2017): Adsorption of iron(III), cobalt(II), and nickel(II) on activated carbon derived from Xanthoceras Sorbifolia Bunge hull: mechanisms, kinetics and influencing parameters, p.5-6
71. XINGHUI, J. – CHANGHUN, Z. – YUKUI, L. (2004): Energy band structure effect of individual carbon nanotubes on field emission, Physica B 344, p. 243
72. XU, J. – CAO, Z. – ZHANG, Y. – YUAN, Z. – LOU, Z. – XU, X. – WANG, X. (2018): A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. Chemosphere 195, p. 351–364.
73. YACAMAN, M. J. –YOSHIDA, M. M. –RENDON, L. –SANTIESTEBAN, J. G. (1993): Appl. Phys. Lett. p. 62, 202
74. YAKOBSON, B. I. – BRABEC, C. J. – BENRHOLC, J. (1996): Phys. Rev. Lett. 76(14), 2511-2514
75. YUDASAKA, M. – KOMATSU, T. – ICHIHASHI, T. – IJAMA, S. (1997): Chem. Phys. Lett., 278, p. 102–106
76. ZHANG, Y. – CAO, B. – ZHANG, B. – QI, X. – PAN, C. (2012): Thin Solid Films, 520, p. 680-685
77. ZHOU, L.G. – SHI, S.Q. (2003): Carbon 41, p. 613-625
78. ZHOU, Z. – GAO, X. – YAN, J. – SHONG, D. (2006): Carbon, 44, p. 939–947

Internetes források:

INTERNET 1: <https://docplayer.hu/13750048-Szilard-folyadek-hatarfeluleti-adszorpcio.html>

INTERNET 2:

http://www.mua.bme.hu/hallgatok/letoltesek/NYILVANOS_TARTALOM/laborleiratok/Anyagtudomany_BSc/9.%20Adszorpci%C3%B3_hig_nem-elektrolitokbol.pdf

ÁBRÁK JEGYZÉKE

1. ábra. Az egyfalú (a) és többfalú (b) és a bambusz szerkezetű (c) szén nanocsövek sematikus modelljei (VANYOREK, 2015)	10
2. ábra. A CNT szerkezetének meghatározásához használt vektorszerkezeti osztályozást mutató 2D grafénlap diagramja (DRESSELHAUS ET AL., 1996)	11
3. ábra. a) Fullerén "sapkával" lezárt szén nanocső; b) A fullerén molekula szerkezete, az egyik ötszög sötét kitöltéssel kiemelve (BÍRÓ, 2003)	11
4. ábra. Krätschmer reaktor vázlata (VANYOREK, 2015)	14
5. ábra. Lézeres elpárologtatáshoz használt reaktor sematikus rajza (VANYOREK, 2015)	14
6. ábra. A CCVD módszerhez használt reaktor vázlata (KÓNYA et. al., 2001)	15
7. ábra. A szén nanocsövek képződésének sematikus ábrázolása (KÓNYA et. al., 2001)	17
8. ábra. CNT és BCNT képződésének vázlata (VANYOREK, 2015)	18
9. ábra. A nitrogénatomok beépülésének módjai grafitrácsba: a) grafitos nitrogénatom, b) pirrol típusú nitrogénatom, c) piridin típusú nitrogénatom (VANYOREK, 2015)	20
10. ábra. Karboxil csoportok által leszűkített bemeneti nyílás sematikus vázlata SWCNT-n (KUZNETSOVA et.al., 2000)	23
11. ábra. A Langmuir-típusú izoterma (KÖNIGNÉ, 2014)	25
12. ábra. A Freundlich-típusú izoterma (KÖNIGNÉ, 2014)	27
13. ábra. A nitrogénnel dópolt bambusz szerkezetű szén nanocső (N-BCNT) szintéziséhez használt kísérleti berendezés: csökemence (a), kvarcreaktor (b), vivőgáz bemenet (c), szénforrás adagoló (d), hőmérséklet-érzékelő (e), gázkivezetés (f), fecskendőszivattyú (g), nitrogén áramlásmérő (h), csökemence vezérlőegysége (i), N-BCNT katalizátorral a kvarcreaktorban (j) (VANYOREK, 2015)	29
14. ábra. A nem-oxidált (a) és az oxidált (b) BCNT-k HRTEM képe, a bambusz szerkezet (c) sematikus ábrázolása. Grafén élek a nanocsövek falán (d) (BALOG, et. al. 2020)	30
15. ábra. A nanocső tömege és a fajlagos adszorbeált mennyiség közötti összefüggés különböző cink(II)-ion koncentrációk mellett)	35
16. ábra. Cink(II)-ionok adszorpciós kinetikájának vizsgálata oxidált BCNT-n.....	36
17. ábra. Kobalt(II)-ionok adszorpciós kinetikájának vizsgálata oxidált BCNT-n.....	37
18. ábra. A cink(II) adszorpció és a pH közötti összefüggés	38
19. ábra. A kobalt(II) adszorpció és a pH közötti összefüggés	38
20. ábra. Kobalt(II)-ionok adszorpciós izotermája oxidált BCNT-n.....	39
21. ábra. Cink(II)-ionok adszorpciós izotermája oxidált BCNT-n.....	40

22. ábra. Kobalt(II)-ionok linearizált Langmuir izotermája.....	41
23. ábra. Cink(II)-ionok linearizált Langmuir izotermája.....	42
24. ábra. Cink(II)-ionok linearizált Freundlich izotermája	42

TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE

1. táblázat. A felhasznált vegyszerek megnevezése és koncentrációi.....	31
2. táblázat. A Langmuir izoterma állandói (Co^{2+}).....	41
3. táblázat. A Langmuir izoterma állandói (Zn^{2+}).....	42
4. táblázat. A Freundlich izoterma állandói (Zn^{2+})	43
5. táblázat. A vízminták fontosabb jellemzői	44
6. táblázat. Zn^{2+} -ionok adszorpciója felszíni és felszín alatti vizekből oxidált szén nanocsövön	45

MELLÉKLETEK

1. sz. melléklet

Az adszorbens mennyiségének hatása az adszorpcióra

A minta száma	A bemért nanocső tömege	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	M(Zn ²⁺)	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	A bemért Zn ²⁺ oldat térfogata	Zn ²⁺ mennyisége az oldatban	Visszamaradt Zn ²⁺ koncentrációja az oldatban (<i>mért koncentráció</i>)	Visszamaradt Zn ²⁺ mennyisége az oldatban	Adszorbálódott Zn ²⁺ mennyisége	Bemért Zn ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>X</i>	Adszorbálódott Zn ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>
	mg	mól/dm ³	g/mol	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g
1	10,1	0,010	65,4090	0,65604	0,5	0,328	9,3230	0,093	0,235	0,032	23,247
2	10,0	0,010	65,4090	0,65604	2,5	1,640	31,9694	0,320	1,320	0,164	132,041
3	10,0	0,010	65,4090	0,65604	5,0	3,280	46,7670	0,468	2,813	0,328	281,253
4	15,0	0,010	65,4090	0,65604	0,5	0,328	3,3868	0,051	0,277	0,022	18,481
5	14,9	0,010	65,4090	0,65604	2,5	1,640	16,0266	0,240	1,400	0,110	93,940
6	14,9	0,010	65,4090	0,65604	5,0	3,280	27,6498	0,415	2,865	0,220	192,312
7	20,2	0,010	65,4090	0,65604	0,5	0,328	2,0064	0,040	0,288	0,016	14,252
8	20,2	0,010	65,4090	0,65604	2,5	1,640	10,0065	0,200	1,440	0,081	71,286
9	20,2	0,010	65,4090	0,65604	5,0	3,280	19,7367	0,395	2,885	0,162	142,845
10	24,9	0,010	65,4090	0,65604	0,5	0,328	1,4774	0,037	0,291	0,013	11,690
11	25,0	0,010	65,4090	0,65604	2,5	1,640	7,9127	0,198	1,442	0,066	57,691
12	25,0	0,010	65,4090	0,65604	5,0	3,280	15,4622	0,387	2,894	0,131	115,746

2. sz. melléklet

A Zn²⁺ kinetikai vizsgálatának mérési eredményei oxidált BCNT nanocsövön

A minta száma	A bemért nanocső tömege	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	M(Zn ²⁺)	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	A bemért Zn ²⁺ oldat térfogata	Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Visszamaradt Zn ²⁺ koncentrációja az oldatban (<i>mért koncentráció</i>)	Visszamaradt Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Adszorbálódott Zn ²⁺ mennyisége	Bemért Zn ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>X</i>	Adszorbálódott Zn ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>	Idő
	mg	mól/dm ³	g/mol	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g	min
1	10,1	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	39,326	0,393	-0,007	0,038	-0,721	0
2	10,0	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	37,858	0,379	0,007	0,039	0,739	2
3	10,2	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	34,566	0,346	0,040	0,038	3,952	5
4	9,9	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	35,383	0,354	0,032	0,039	3,247	10
5	9,9	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	32,087	0,321	0,065	0,039	6,576	20
6	10,1	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	32,758	0,328	0,058	0,038	5,782	30
7	10,0	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	31,200	0,312	0,074	0,039	7,397	45
8	10,2	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	31,256	0,313	0,073	0,038	7,197	60
9	9,9	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	30,534	0,305	0,081	0,039	8,145	90
10	10,2	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	29,744	0,297	0,089	0,038	8,680	120
11	9,9	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	31,092	0,311	0,075	0,039	7,581	240
12	10,2	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	30,538	0,305	0,081	0,038	7,901	360
13	10,1	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	31,012	0,310	0,076	0,038	7,510	540
14	10,1	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	30,876	0,309	0,077	0,038	7,645	720
15	10,0	0,00059	65,4090	0,03860	10	0,3860	31,034	0,310	0,076	0,039	7,563	1440

3. sz. melléklet

A Co²⁺ kinetikai vizsgálatának mérési eredményei oxidált BCNT nanocsövön

A minta száma	A bemért nanocső tömege	A hozzáadott oldat Co ²⁺ koncentrációja	M(Co ²⁺)	A hozzáadott oldat Co ²⁺ koncentrációja	A bemért Co ²⁺ oldat térfogata	Co ²⁺ mennyiség e 10 cm ³ oldatban	Visszamaradt Co ²⁺ koncentrációja az oldatban (mért koncentráció)	Visszamaradt Co ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Adszorbalódott Co ²⁺ mennyisége	Bemért Co ²⁺ mennyiség e 1 g nanocsőre számítva, X	Adszorbalódott Co ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, a	Idő
	mg	mól/dm ³	g/mol	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g	min
1	10,2	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	42,686	0,427	0,102	0,052	10,024	0
2	10,1	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	41,891	0,419	0,110	0,052	10,911	2
3	10,0	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	39,220	0,392	0,137	0,053	13,691	5
4	10,1	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	40,835	0,408	0,121	0,052	11,956	10
5	10,1	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	39,344	0,393	0,136	0,052	13,432	20
6	10,2	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	38,347	0,383	0,146	0,052	14,278	30
7	10,1	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	38,909	0,389	0,140	0,052	13,863	45
8	10,1	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	38,337	0,383	0,146	0,052	14,430	60
9	9,9	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	38,260	0,383	0,147	0,053	14,799	90
10	10,1	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	38,404	0,384	0,145	0,052	14,363	120
11	10,0	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	37,964	0,380	0,149	0,053	14,947	240
12	9,9	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	38,470	0,385	0,144	0,053	14,587	360
13	10,1	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	37,944	0,379	0,150	0,052	14,819	540
14	10,0	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	38,097	0,381	0,148	0,053	14,814	720
15	10,1	0,0045	58,9332	0,26455	2	0,529	38,959	0,390	0,140	0,052	13,814	1440

4. sz. melléklet

A pH értékek beállításához szükséges sav és lúg mennyisége (Zn²⁺)

A minta száma	pH	pH _{mért}	c(HCl)	c(NaOH)	V(HCl)	V(NaOH)	V(H ₂ O)	V(Zn ²⁺)	Az oldat koncentrációja	Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban
			mol/dm ³	mol/dm ³	μl	μl	cm ³	cm ³	mg/cm ³	mg
1	2	1,993	0,1	0	1000	0	4	5	0,079	0,394
2	3	3,031	0,1	0	100	0	4,9	5	0,079	0,394
3	4	4,135	0,1	0	10	0	5	5	0,079	0,394
4	5	4,808	0,01	0	50	0	5	5	0,079	0,394
5	6	6,129	0,01	0	25	0	5	5	0,079	0,394
6	6,5	6,527	0	0,001	0	400	4,6	5	0,079	0,394
7	7	7,150	0	0,1	0	100	4,9	5	0,079	0,394
8	8	8,316	0	0,1	0	300	4,7	5	0,079	0,394
9	9	8,730	0	0,1	0	350	4,7	5	0,079	0,394
10	10	9,863	0	0,1	0	400	4,6	5	0,079	0,394
11	11	10,837	0	0,1	0	500	4,5	5	0,079	0,394
12	11	11,030	0	0,1	0	600	4,4	5	0,079	0,394
13	11	11,238	0	0,1	0	700	4,3	5	0,079	0,394
14	11	11,344	0	0,1	0	800	4,2	5	0,079	0,394
15	11	11,482	0	0,1	0	900	4,1	5	0,079	0,394
16	11,5	11,600	0	0,1	0	1000	4	5	0,079	0,394
17	12	11,883	0	0,1	0	1500	3,5	5	0,079	0,394

5. sz. melléklet

A pH értékek beállításához szükséges sav és lúg mennyisége (Co²⁺)

A minta száma	pH	pH _{mért}	c(HCl)	c(NaOH)	V(HCl)	V(NaOH)	V(H ₂ O)	V(Co ²⁺)	Az oldat koncentrációja	Co ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban
			mol/dm ³	mol/dm ³	μl	μl	cm ³	cm ³	mg/cm ³	mg
1	2	2,006	0,1	0	1000	0	7,5	1,5	0,271	0,407
2	3	3,058	0,1	0	100	0	8,4	1,5	0,271	0,407
3	4	3,995	0,1	0	10	0	8,5	1,5	0,271	0,407
4	5	4,880	0,01	0	80	0	8,5	1,5	0,271	0,407
5	6	6,118	0,01	0	25	0	8,5	1,5	0,271	0,407
6	7	6,791	0	0,001	0	500	8,0	1,5	0,271	0,407
7	8	8,262	0	0,01	0	300	8,2	1,5	0,271	0,407
8	9	8,780	0	0,1	0	100	8,4	1,5	0,271	0,407
9	10	10,069	0	0,1	0	300	8,2	1,5	0,271	0,407
10	11	10,800	0	0,1	0	400	8,1	1,5	0,271	0,407
11	11	11,089	0	0,1	0	500	8,0	1,5	0,271	0,407
12	11	11,283	0	0,1	0	600	7,9	1,5	0,271	0,407
13	11	11,456	0	0,1	0	700	7,8	1,5	0,271	0,407
14	11,5	11,541	0	0,1	0	800	7,7	1,5	0,271	0,407
15	11,5	11,618	0	0,1	0	900	7,6	1,5	0,271	0,407
16	12	11,772	0	0,1	0	1000	7,5	1,5	0,271	0,407

6. sz. melléklet

Az adszorpció és a pH közötti összefüggés vizsgálata (Zn²⁺)

A minta száma	A bemért nanocső tömege	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	M(Zn ²⁺)	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	A bemért Zn ²⁺ oldat térfogata	Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Visszamaradt Zn ²⁺ koncentrációja az oldatban (<i>mért koncentráció</i>)	Visszamaradt Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Adszorbált Zn ²⁺ mennyiség	Bemért Zn ²⁺ mennyiség e 1 g nanocsőre számítva, <i>X</i>	Adszorbált Zn ²⁺ mennyiség e 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>	Az oldatok pH értéke az adszorpció előtt	Az oldatok pH értéke az adszorpciót követően
	mg	mól/dm ³	g/mol	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g		
1	10,0	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	45,718	0,457	-0,011	0,045	-1,138	1,993	1,942
2	10,2	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	32,483	0,325	0,121	0,044	11,860	3,031	2,547
3	10,0	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	31,877	0,319	0,127	0,045	12,703	4,135	2,765
4	9,8	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	30,567	0,306	0,140	0,045	14,299	4,808	2,639
5	10,0	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	31,409	0,314	0,132	0,045	13,171	6,129	2,715
6	10,1	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	29,232	0,292	0,153	0,044	15,196	6,527	2,665
7	9,9	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	31,668	0,317	0,129	0,045	13,042	6,591	2,737
8	10,0	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	27,737	0,277	0,168	0,045	16,843	7,150	2,786
9	9,9	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	26,819	0,268	0,178	0,045	17,940	8,316	3,165
10	10,1	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	24,756	0,248	0,198	0,044	19,628	8,730	3,229
11	10,0	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	23,788	0,238	0,208	0,045	20,792	9,791	3,391
12	9,9	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	22,041	0,220	0,225	0,045	22,767	9,863	3,439
13	10,1	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	18,226	0,182	0,264	0,044	26,093	10,837	3,911
14	10,0	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	15,277	0,153	0,293	0,045	29,303	11,030	4,741
15	9,9	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	7,456	0,075	0,371	0,045	37,499	11,238	5,387
16	10,0	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	6,042	0,060	0,385	0,045	38,538	11,344	5,392
17	10,0	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	5,723	0,057	0,389	0,045	38,857	11,482	6,255
18	9,9	0,0014	65,4090	0,08916	5	0,446	10,800	0,108	0,338	0,045	34,121	11,600	6,975

7. sz. melléklet

Az adszorpció és a pH közötti összefüggés vizsgálata (Co²⁺)

A minta száma	A bemért nanocső tömege	A hozzáadott oldat Co ²⁺ koncentráci ója	M(Co ²⁺)	A hozzáadott oldat Co ²⁺ koncentráci ója	A bemért Co ²⁺ oldat térfoga ta	Co ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Visszamaradt Co ²⁺ koncentrációja az oldatban (<i>mért koncentráció</i>)	Visszama radt Co ²⁺ mennyisé ge 10 cm ³ oldatban	Adszorbáló dott Co ²⁺ mennyiség e	Bemért Co ²⁺ mennyiség e 1 g nanocsőre számítva, <i>X</i>	Adszorbáló dott Co ²⁺ mennyiség e 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>	Az oldatok pH értéke az adszorpció előtt	Az oldatok pH értéke az adszorpciót követően
	mg	mól/dm ³	g/mol	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g		
1	10,1	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	32,792	0,328	0,060	0,038	5,973	2,006	2,010
2	10,0	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	26,873	0,269	0,120	0,039	11,952	3,058	2,626
3	10,0	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	24,289	0,243	0,145	0,039	14,536	3,995	2,740
4	10,1	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	24,122	0,241	0,147	0,038	14,557	4,880	2,816
5	9,9	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	24,250	0,243	0,146	0,039	14,722	6,118	2,735
6	10,2	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	21,875	0,219	0,169	0,038	16,617	6,791	2,818
7	10,0	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	25,830	0,258	0,130	0,039	12,995	6,940	2,762
8	10,2	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	23,550	0,236	0,153	0,038	14,975	8,262	2,766
9	10,2	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	21,689	0,217	0,171	0,038	16,800	8,780	2,826
10	10,0	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	18,115	0,181	0,207	0,039	20,710	9,856	3,174
11	10,1	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	19,438	0,194	0,194	0,038	19,195	10,069	3,406
12	9,9	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	17,881	0,179	0,209	0,039	21,155	10,800	3,469
13	10,1	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	15,672	0,157	0,232	0,038	22,923	11,089	3,845
14	10,0	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	8,284	0,083	0,305	0,039	30,541	11,283	4,927
15	9,8	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	8,140	0,081	0,307	0,040	31,311	11,456	5,367
16	10,1	0,0044	58,9332	0,25883	1,5	0,388	9,897	0,099	0,289	0,038	28,641	11,772	7,025

8. sz. melléklet

A Co²⁺ adszorpciós izoterma felvételének mérési eredményei oxidált BCNT nanocsövön

A minta száma	A bemért nanocső tömege	A hozzáadott oldat Co ²⁺ koncentrációja	M(Co ²⁺)	A hozzáadott oldat Co ²⁺ koncentrációja	A bemért Co ²⁺ oldat térfogata	Co ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Visszamaradt Co ²⁺ koncentrációja az oldatban (<i>mért koncentráció</i>)	Visszamaradt Co ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Adszorbalódott Co ²⁺ mennyisége	Bemért Co ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>X</i>	Adszorbalódott Co ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>
	mg	mól/dm ³	g/mol	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g
1	10,0	0,0046	58,9332	0,27145	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	0,5	0,136	4,699	0,047	0,089	0,013	8,785
3	10,0	0,0046	58,9332	0,27145	1	0,271	14,907	0,149	0,122	0,027	12,238
4	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	1,5	0,407	26,230	0,262	0,145	0,040	14,343
5	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	2	0,543	38,336	0,383	0,160	0,054	15,795
6	9,9	0,0046	58,9332	0,27145	2,5	0,679	53,656	0,537	0,142	0,069	14,349
7	10,2	0,0046	58,9332	0,27145	3	0,814	65,423	0,654	0,160	0,080	15,697
8	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	3,5	0,950	79,482	0,795	0,155	0,094	15,370
9	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	4	1,086	93,136	0,931	0,154	0,108	15,289
10	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	5	1,357	117,197	1,172	0,185	0,134	18,342
11	9,9	0,0046	58,9332	0,27145	6	1,629	144,695	1,447	0,182	0,165	18,356
12	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	7	1,900	172,347	1,723	0,177	0,188	17,490
13	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	8	2,172	200,708	2,007	0,164	0,215	16,285
14	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	9	2,443	228,295	2,283	0,160	0,242	15,847
15	10,0	0,0046	58,9332	0,27145	10	2,714	254,400	2,544	0,170	0,271	17,045

9. sz. melléklet

A Zn²⁺ adszorpciós izoterma felvételének mérési eredményei oxidált BCNT nanocsövön

A minta száma	A bemért nanocső tömege	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	M(Zn ²⁺)	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	A bemért Zn ²⁺ oldat térfogata	Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Visszamaradt Zn ²⁺ koncentrációja az oldatban (<i>mért koncentráció</i>)	Visszamaradt Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Adszorbált Zn ²⁺ mennyiség	Bemért Zn ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>X</i>	Adszorbált Zn ²⁺ mennyiség e 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>	Adszorbált Zn ²⁺ mennyiség e 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>
	mg	mól/dm ³	g/mol	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g	mg/g
1	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	0,0	0,000	0,02085	0,000	0,000	0,00000	0,000	0,000
2	10,0	0,0001	65,4090	0,00656	0,3	0,002	0,04305	0,000	0,001	0,00016	0,121	0,121
3	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	0,5	0,003	0,08715	0,001	0,002	0,00033	0,243	0,243
4	10,1	0,0001	65,4090	0,00656	0,8	0,005	0,08115	0,001	0,004	0,00049	0,407	0,407
5	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	1,0	0,007	0,11555	0,001	0,005	0,00066	0,546	0,546
6	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	2,0	0,013	0,25250	0,003	0,011	0,00133	1,070	1,070
7	10,1	0,0001	65,4090	0,00656	3,0	0,020	0,27900	0,003	0,017	0,00195	1,672	1,672
8	10,2	0,0001	65,4090	0,00656	4,0	0,026	0,45350	0,005	0,022	0,00257	2,128	2,128
9	10,1	0,0001	65,4090	0,00656	5,0	0,033	0,54850	0,005	0,027	0,00325	2,705	2,705
10	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	6,0	0,039	0,95250	0,010	0,030	0,00398	3,014	3,014
11	9,8	0,0001	65,4090	0,00656	7,0	0,046	1,11250	0,011	0,035	0,00469	3,551	3,551
12	9,8	0,0001	65,4090	0,00656	8,0	0,052	1,28150	0,013	0,040	0,00536	4,048	4,048
13	10,2	0,0001	65,4090	0,00656	9,0	0,059	1,39250	0,014	0,045	0,00579	4,423	4,423
14	9,8	0,0001	65,4090	0,00656	10,0	0,066	1,67050	0,017	0,049	0,00669	4,990	4,990
15	10,1	0,0010	65,4090	0,06560	1,5	0,098	2,78050	0,028	0,071	0,00974	6,990	6,990
16	10,1	0,0010	65,4090	0,06560	2,0	0,131	4,20950	0,042	0,089	0,01299	8,823	8,823

9. sz. melléklet (folytatás)

A Zn²⁺ adszorpciós izoterma felvételének mérési eredményei oxidált BCNT nanocsövön

17	10,0	0,0010	65,4090	0,06560	2,5	0,164	5,51700	0,055	0,109	0,01640	10,884	10,884
18	10,1	0,0010	65,4090	0,06560	3,0	0,197	7,37900	0,074	0,123	0,01949	12,180	12,180
19	10,2	0,0010	65,4090	0,06560	4,0	0,262	12,08500	0,121	0,142	0,02573	13,879	14,800
20	9,8	0,0040	65,4090	0,26164	1,0	0,262	6,42000	0,064	0,198	0,02670	20,167	15,624
21	10,0	0,0010	65,4090	0,06560	5,0	0,328	16,80700	0,168	0,160	0,03280	15,995	18,995
22	10,2	0,0010	65,4090	0,06560	6,0	0,394	16,10200	0,161	0,233	0,03859	22,804	21,404
23	9,9	0,0010	65,4090	0,06560	7,0	0,459	17,80200	0,178	0,281	0,04639	28,405	25,405
24	10,1	0,0010	65,4090	0,06560	8,0	0,525	26,30600	0,263	0,262	0,05196	25,918	27,018
25	9,8	0,0040	65,4090	0,26164	2,0	0,523	26,18000	0,262	0,261	0,05340	26,681	27,681
26	10,0	0,0010	65,4090	0,06560	9,0	0,590	27,72200	0,277	0,313	0,05904	31,322	29,322
27	10,2	0,0010	65,4090	0,06560	10,0	0,656	33,67800	0,337	0,319	0,06432	31,300	31,300
28	9,9	0,0040	65,4090	0,26164	3,0	0,785	45,40000	0,454	0,331	0,07928	33,425	33,425
29	9,8	0,0040	65,4090	0,26164	4,0	1,047	68,73000	0,687	0,359	0,10679	36,658	38,658
30	9,9	0,0040	65,4090	0,26164	5,0	1,308	88,74000	0,887	0,421	0,13214	42,543	41,543
31	10,2	0,0040	65,4090	0,26164	7,0	1,831	130,44000	1,304	0,527	0,17955	51,711	48,711
32	10,0	0,0040	65,4090	0,26164	8,0	2,093	158,46000	1,585	0,508	0,20931	50,809	55,809

10. sz. melléklet

Linearizált Langmiur izoterma számításai (Co²⁺)

Co	Adszorbalódott Co ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, aeq	C _{eq}	C _{eq/aeq}
g-eé	mg-eé/g		
29,47	0,00	0,00	0,00
29,47	0,30	0,16	0,53
29,47	0,42	0,51	1,22
29,47	0,49	0,89	1,83
29,47	0,54	1,30	2,43
29,47	0,49	1,82	3,74
29,47	0,53	2,22	4,17
29,47	0,52	2,70	5,17
29,47	0,52	3,16	6,09
29,47	0,62	3,98	6,39
29,47	0,62	4,91	7,88
29,47	0,59	5,85	9,85
29,47	0,55	6,81	12,32
29,47	0,54	7,75	14,41
29,47	0,58	8,63	14,93

Linearizált Langmuir izoterma számításai (Zn^{2+})

Zn	Adszorbalódott Zn^{2+} mennyisége 1 g nanocsőre számítva, aeq	C_{eq}	C_{eq}/a_{eq}
g-éé	mg-éé/g		
32,70	0,00	0,00	0,00
32,70	0,00	0,00	0,36
32,70	0,01	0,00	0,36
32,70	0,01	0,00	0,20
32,70	0,02	0,00	0,21
32,70	0,03	0,01	0,24
32,70	0,05	0,01	0,17
32,70	0,07	0,01	0,21
32,70	0,08	0,02	0,20
32,70	0,09	0,03	0,32
32,70	0,11	0,03	0,31
32,70	0,12	0,04	0,32
32,70	0,14	0,04	0,31
32,70	0,15	0,05	0,33
32,70	0,21	0,09	0,40
32,70	0,27	0,13	0,48
32,70	0,33	0,17	0,51
32,70	0,37	0,23	0,61
32,70	0,42	0,37	0,87
32,70	0,49	0,51	1,05
32,70	0,70	0,49	0,71
32,70	0,87	0,54	0,63
32,70	0,79	0,80	1,01
32,70	0,82	0,80	0,98
32,70	0,96	0,85	0,89
32,70	0,96	1,03	1,08
32,70	1,02	1,39	1,36
32,70	1,30	2,71	2,09
32,70	1,12	2,92	2,61
32,70	1,58	3,99	2,52
32,70	1,55	4,85	3,12

12. sz. melléklet

Linearizált Freundlich izoterma számításai (Co²⁺)

A minta száma	A bemért nanocs ő tömeg e	A hozzáad ott oldat Co ²⁺ koncentr ációja	M(Co ²⁺)	A hozzáadot t oldat Co ²⁺ koncentrá ciója	A bemért Co ²⁺ oldat térfogat a	Co ²⁺ menny isége 10 cm ³ oldatba n	Visszamaradt Co ²⁺ koncentrációja az oldatban (<i>mért koncentráció</i>)			Visszama radt Co ²⁺ mennyisé ge 10 cm ³ oldatban	Adszorbaló dott Co ²⁺ mennyiség e	Bemért Co ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>X</i>	Adszorbalódott Co ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>		
	mg	mól/dm ³	g/mol	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mol/dm ³	lg mol/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g	mmol/g	lg mmol/g
1	10,0	0,0046	58,9332	0,27145	0	0,000	0,000	0,000	#SZÁM!	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#SZÁM!
2	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	0,5	0,136	4,699	0,000	-4,098	0,047	0,089	0,013	8,785	0,149	-0,827
3	10,0	0,0046	58,9332	0,27145	1	0,271	14,907	0,000	-3,597	0,149	0,122	0,027	12,238	0,208	-0,683
4	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	1,5	0,407	26,230	0,000	-3,352	0,262	0,145	0,040	14,343	0,243	-0,614
5	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	2	0,543	38,336	0,001	-3,187	0,383	0,160	0,054	15,795	0,268	-0,572
6	9,9	0,0046	58,9332	0,27145	2,5	0,679	53,656	0,001	-3,041	0,537	0,142	0,069	14,349	0,243	-0,614
7	10,2	0,0046	58,9332	0,27145	3	0,814	65,423	0,001	-2,955	0,654	0,160	0,080	15,697	0,266	-0,575
8	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	3,5	0,950	79,482	0,001	-2,870	0,795	0,155	0,094	15,370	0,261	-0,584
9	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	4	1,086	93,136	0,002	-2,801	0,931	0,154	0,108	15,289	0,259	-0,586
10	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	5	1,357	117,197	0,002	-2,701	1,172	0,185	0,134	18,342	0,311	-0,507
11	9,9	0,0046	58,9332	0,27145	6	1,629	144,695	0,002	-2,610	1,447	0,182	0,165	18,356	0,311	-0,507
12	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	7	1,900	172,347	0,003	-2,534	1,723	0,177	0,188	17,490	0,297	-0,528
13	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	8	2,172	200,708	0,003	-2,468	2,007	0,164	0,215	16,285	0,276	-0,559
14	10,1	0,0046	58,9332	0,27145	9	2,443	228,295	0,004	-2,412	2,283	0,160	0,242	15,847	0,269	-0,570
15	10,0	0,0046	58,9332	0,27145	10	2,714	254,400	0,004	-2,365	2,544	0,170	0,271	17,045	0,289	-0,539

13. sz. melléklet

Linearizált Freundlich izoterma számításai (Zn²⁺)

A minta száma	A bemért nanocső tömege	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	M(Zn ²⁺)	A hozzáadott oldat Zn ²⁺ koncentrációja	A bemért Zn ²⁺ oldat térfogata	Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Visszamaradt Zn ²⁺ koncentrációja az oldatban (<i>mért koncentráció</i>)			Visszamaradt Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Adszorbalódott Zn ²⁺ mennyisége	Bemért Zn ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>X</i>	Adszorbalódott Zn ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>		
	mg	mól/dm ³	g/mol	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mol/dm ³	lg mol/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g	mmol/g	lg mmol/g
1	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	0,0	0,000	0,02085	0,00000	-6,49653	0,000	0,000	0,000	-0,021	-0,00032	#SZÁM!
2	10,0	0,0001	65,4090	0,00656	0,3	0,002	0,04305	0,00000	-6,18166	0,000	0,001	0,000	0,121	0,00185	-2,73300
3	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	0,5	0,003	0,08715	0,00000	-5,87537	0,001	0,002	0,000	0,243	0,00372	-2,42949
4	10,1	0,0001	65,4090	0,00656	0,8	0,005	0,08115	0,00000	-5,90635	0,001	0,004	0,000	0,407	0,00622	-2,20624
5	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	1,0	0,007	0,11555	0,00000	-5,75287	0,001	0,005	0,001	0,546	0,00835	-2,07849
6	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	2,0	0,013	0,25250	0,00000	-5,41338	0,003	0,011	0,001	1,070	0,01636	-1,78614
7	10,1	0,0001	65,4090	0,00656	3,0	0,020	0,27900	0,00000	-5,37003	0,003	0,017	0,002	1,672	0,02557	-1,59230
8	10,2	0,0001	65,4090	0,00656	4,0	0,026	0,45350	0,00001	-5,15906	0,005	0,022	0,003	2,128	0,03254	-1,48765
9	10,1	0,0001	65,4090	0,00656	5,0	0,033	0,54850	0,00001	-5,07646	0,005	0,027	0,003	2,705	0,04135	-1,38353
10	9,9	0,0001	65,4090	0,00656	6,0	0,039	0,95250	0,00001	-4,83677	0,010	0,030	0,004	3,014	0,04608	-1,33651
11	9,8	0,0001	65,4090	0,00656	7,0	0,046	1,11250	0,00002	-4,76934	0,011	0,035	0,005	3,551	0,05429	-1,26531
12	9,8	0,0001	65,4090	0,00656	8,0	0,052	1,28150	0,00002	-4,70792	0,013	0,040	0,005	4,048	0,06188	-1,20842
13	10,2	0,0001	65,4090	0,00656	9,0	0,059	1,39250	0,00002	-4,67184	0,014	0,045	0,006	4,423	0,06763	-1,16988
14	9,8	0,0001	65,4090	0,00656	10,0	0,066	1,67050	0,00003	-4,59279	0,017	0,049	0,007	4,990	0,07628	-1,11756
15	10,1	0,0010	65,4090	0,06560	1,5	0,098	2,78050	0,00004	-4,37151	0,028	0,071	0,010	6,990	0,10687	-0,97115
16	10,1	0,0010	65,4090	0,06560	2,0	0,131	4,20950	0,00006	-4,19141	0,042	0,089	0,013	8,823	0,13489	-0,87002
17	10,0	0,0010	65,4090	0,06560	2,5	0,164	5,51700	0,00008	-4,07393	0,055	0,109	0,016	10,884	0,16640	-0,77885

13. sz. melléklet (folytatás)

Linearizált Freundlich izoterma számításai (Zn²⁺)

18	10,1	0,0010	65,4090	0,06560	3,0	0,197	7,37900	0,00011	-3,94764	0,074	0,123	0,019	12,180	0,18622	-0,72998
19	10,2	0,0010	65,4090	0,06560	4,0	0,262	12,08500	0,00018	-3,73339	0,121	0,142	0,026	13,879	0,21219	-0,67328
20	10,0	0,0010	65,4090	0,06560	5,0	0,328	16,80700	0,00026	-3,59015	0,168	0,160	0,033	15,995	0,24454	-0,61165
21	10,2	0,0010	65,4090	0,06560	6,0	0,394	16,10200	0,00025	-3,60876	0,161	0,233	0,039	22,804	0,34864	-0,45762
22	9,9	0,0010	65,4090	0,06560	7,0	0,459	17,80200	0,00027	-3,56517	0,178	0,281	0,046	28,405	0,43427	-0,36225
23	10,1	0,0010	65,4090	0,06560	8,0	0,525	26,30600	0,00040	-3,39558	0,263	0,262	0,052	25,918	0,39625	-0,40204
24	9,8	0,0040	65,4090	0,26164	2,0	0,523	26,18000	0,00040	-3,39767	0,262	0,261	0,053	26,681	0,40791	-0,38944
25	10,0	0,0010	65,4090	0,06560	9,0	0,590	27,72200	0,00042	-3,37281	0,277	0,313	0,059	31,322	0,47886	-0,31979
26	10,2	0,0010	65,4090	0,06560	10,0	0,656	33,67800	0,00051	-3,28829	0,337	0,319	0,064	31,300	0,47853	-0,32009
27	9,9	0,0040	65,4090	0,26164	3,0	0,785	45,40000	0,00069	-3,15858	0,454	0,331	0,079	33,425	0,51102	-0,29157
28	9,9	0,0040	65,4090	0,26164	5,0	1,308	88,74000	0,00136	-2,86752	0,887	0,421	0,132	42,543	0,65042	-0,18680
29	9,8	0,0100	65,4090	0,65604	2,0	1,312	95,38750	0,00146	-2,83615	0,954	0,358	0,134	36,552	0,55882	-0,25273
30	10,2	0,0040	65,4090	0,26164	7,0	1,831	130,44000	0,00199	-2,70023	1,304	0,527	0,180	51,711	0,79058	-0,10205
31	10,0	0,0040	65,4090	0,26164	8,0	2,093	158,46000	0,00242	-2,61572	1,585	0,508	0,209	50,809	0,77679	-0,10970

14. sz. melléklet

A vízminták mérési adatai Zn²⁺-ionok adszorpciójára vonatkozóan

A vízminta származási helye	Mérési sorozatok száma	A	A Zn ²⁺ koncentrációja a vizsgált vízben	A	A Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Visszamaradt Zn ²⁺ koncentrációja az oldatban (<i>mért koncentráció</i>)	Visszamaradt Zn ²⁺ mennyisége 10 cm ³ oldatban	Adszorbalódott Zn ²⁺ mennyisége	Bemért Zn ²⁺ mennyiség e 1 g nanocsőre számítva, <i>X</i>	Adszorbalódott Zn ²⁺ mennyisége 1 g nanocsőre számítva, <i>a</i>	Az oldatok pH értéke az adszorpció előtt	Az oldatok pH értéke az adszorpciót követően
		bemért nanocső tömege	mg/cm ³	cm ³	mg	mg/dm ³	mg	mg	g/g	mg/g		
Vérke (beregszászi szakasz)	I.	10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,0331	0,000	0,000	0,000027	-0,006	9,899	7,313
		10,2	0,00003	10,00	0,0003	0,0289	0,000	0,000	0,000026	-0,002	9,856	7,192
		10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,0280	0,000	0,000	0,000027	-0,001	9,906	7,177
	II.	10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,0940	0,001	-0,001	0,000027	-0,066	9,899	2,998
		10,2	0,00003	10,00	0,0003	0,0972	0,001	-0,001	0,000026	-0,069	9,873	3,056
		10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,0973	0,001	-0,001	0,000027	-0,070	9,859	2,601
	III.	10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,1139	0,001	-0,001	0,000027	-0,086	10,168	2,503
		10,2	0,00003	10,00	0,0003	0,2123	0,002	-0,002	0,000026	-0,182	10,100	2,281
		10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,1760	0,002	-0,001	0,000027	-0,148	10,058	2,386

14. sz. melléklet (folytatás)

A vízminták mérési adatai Zn²⁺-ionok adszorpciójára vonatkozóan

Csurgalékvíz (Nagymuzsaly)	I.	10,1	0,17866	10,00	1,7866	169,6620	1,697	0,090	0,177	8,911	3,448	2,832
		10,2	0,17866	10,00	1,7866	171,7260	1,717	0,069	0,175	6,800	3,412	2,805
		10,2	0,17866	10,00	1,7866	175,2120	1,752	0,035	0,175	3,382	3,392	2,795
	II.	10,1	0,17866	10,00	1,7866	163,8020	1,638	0,149	0,177	14,713	3,387	2,082
		10,2	0,17866	10,00	1,7866	173,5460	1,735	0,051	0,175	5,016	3,348	2,067
		10,2	0,17866	10,00	1,7866	165,0340	1,650	0,136	0,175	13,361	3,315	1,995
	III.	10,1	0,17866	10,00	1,7866	150,9700	1,510	0,277	0,177	27,418	3,450	1,970
		10,2	0,17866	10,00	1,7866	159,5800	1,596	0,191	0,175	18,708	3,490	2,121
		10,2	0,17866	10,00	1,7866	159,8080	1,598	0,189	0,175	18,484	3,541	2,086
Ivóvíz (Kisdobrony)	I.	10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,0110	0,000	0,000	0,000	0,014	9,136	7,667
		10,2	0,00003	10,00	0,0003	0,0105	0,000	0,000	0,000	0,015	9,006	7,616
		10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,0158	0,000	0,000	0,000	0,010	9,017	7,740
	II.	10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,0068	0,000	0,000	0,000	0,019	8,979	7,062
		10,2	0,00003	10,00	0,0003	0,0057	0,000	0,000	0,000	0,019	8,992	7,255
		10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,0056	0,000	0,000	0,000	0,020	8,786	7,125
	III.	10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,3768	0,004	-0,004	0,000	-0,348	9,024	2,674
		10,2	0,00003	10,00	0,0003	0,1742	0,002	-0,001	0,000	-0,146	9,106	2,454
		10,1	0,00003	10,00	0,0003	0,2614	0,003	-0,002	0,000	-0,234	9,051	2,459

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani elsősorban témavezetőmnek, Dr. Csoma Zoltánnak, a II. RFKMF docensének, aki nemcsak szakértelmével, hasznos tanácsaival és a konzultációk során nyújtott iránymutatásával, de türelmével és biztatásával emberileg is hozzájárult szakdolgozatom elkészüléséhez. Hálával tartozom neki a mérési körülmények optimalizálásában és az eredmények feldolgozásában nyújtott segítségéért. Külön köszönöm a munkára szánt idejét, a dolgozat formába öntésében nyújtott segítségét és nem utolsósorban a végtelen számú konzultációt. Öröm és megtiszteltetés volt önnel dolgozni.

Hálával tartozom továbbá Dr. Vanyorek Lászlónak, a Miskolci Egyetem docensének, aki a vizsgálatokhoz szükséges nanocsöveket biztosította.

Köszönöm Csoma Zsuzsannának, kurátoromnak, mind a lelki, mind a szakmai támogatását, különösképpen, hogy segített eligazodni a kémiai metrológiában és megtanított a laboratóriumban való precíz munkavégzésre.

Szeretném hálásan megköszönni a Biológia és Kémia Tanszék valamennyi oktatójának, dolgozójának azt a példaértékű munkáját, amivel a hallgatók tanulását, képzését és a versenyképes tudás megszerzését támogatják. Hálával tartozom ezeknek az embereknek a tanácsaikért, a sok segítségért, sőt még a kritikákért is, hiszen mindezek előre vittek pályámon.

Köszönettel tartozom a testvéreimnek és a szüleimnek, akik nélkül ez a szakdolgozat nem jöhetett volna létre. Köszönöm nekik, hogy tanulmányaim során türelemmel és megértéssel támogattak.

Messze nem utolsósorban hálás vagyok a középiskolai kémiatanáromnak, Kassai Anikónak a kémia megszerettetéséért, az indíttatásért és első próbálkozásaim figyelemmel kíséréséért.

**Завідувачу кафедри
Когут Ержебет Імрїївна
доктор філософії, доцент
здобувача вищої освіти
Шідо Евелін Олександрівна
студентка IV-го курсу, хімія**

ЗАЯВА

З правилами чинного Положення «Про академічну доброчесність в Закарпатському угорському інституті імені Ф. Ракоці II» від «30» серпня 2019 року, згідно з яким виявлення плагіату є підставою для відмови в допуску роботи до захисту і застосування заходів дисциплінарної та академічної відповідальності, ознайомлений(а).

Про використання Системи виявлення текстових збігів/ідентичності/ схожості в роботах здобувачів вищої освіти повідомлений(а) та надаю свою згоду на обробку та збереження моєї роботи в Базі даних Інституту. Також надаю ЗУІ право на передачу моєї роботи для обробки та збереження в Системі виявлення текстових збігів/ідентичності/схожості та використання роботи для виявлення плагіату в інших роботах, які завантажувалися/завантажуються для перевірки Системою виявлення текстових збігів/ідентичності/схожості та користувачами, які мають доступ до цієї Системи, виключно в обмежених цілях для виявлення плагіату в текстах робіт.

Робота для перевірки Інституту надається в друкованому та електронному варіанті. Електронна версія моєї роботи збігається (ідентична) з друкованою.

Дата

Підпис

Dr. Kohut Erzsébet

tanszékvezetőnek

Sidó Evelin

IV. évfolyamos, kémia szakos hallgatótól

NYILATKOZAT

A II. Rákoczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola 2019. augusztus 30-án kelt tudományetikai szabályzatának pontjaival, amelyek szerint plágium felfedezése esetén a diplomamunka nincs védshez engedve, megismerkedtem.

Tájékoztatást kaptam a plágiumszűrő rendszer használatáról, hozzájárulok a munkám ellenőrzéséhez és tárolásához az intézményi adatbázisban. Felhatalmazom az intézményt, hogy a munkámat ellenőrzés után felhasználhassák a plágiumszűrő program működésénél a további munkák ellenőrzésének folyamatában.

A munkát ellenőrzés céljából elektronikusan és nyomtatott formában is benyújtottam az intézménynek. Munkám elektronikus változata azonos a nyomtatott példánnyal.

Dátum

Aláírás

Ім'я користувача:
Моца Андрій Андрійович

ID перевірки:
1011201311

Дата перевірки:
16.05.2022 14:16:42 EEST

Тип перевірки:
Doc vs Internet + Library

Дата звіту:
16.05.2022 15:42:44 EEST

ID користувача:
100006701

Назва документа: Sid6_Evelin_szakdolgozat_2022

Кількість сторінок: 78 Кількість слів: 19201 Кількість символів: 147828 Розмір файлу: 2.08 MB ID файлу: 1011094377

8.47% Схожість

Найбільша схожість: 5.18% з джерелом з Бібліотеки (ID файлу: 1007951082)

3.81% Джерела з Інтернету 186 Сторінка 80

5.57% Джерела з Бібліотеки 93 Сторінка 82

0% Цитат

Вилучення цитат вимкнене

Вилучення списку бібліографічних посилань вимкнене

0% Вилучень

Немає вилучених джерел

Модифікації

Виявлено модифікації тексту. Детальна інформація доступна в онлайн-звіті.

Замінені символи 7