## ДӘРІС 6. КӨМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКШЕЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ СОРБЕНТТЕР

**Дәрістің мақсаты.** Көміртекті нанотүтікшелердің құрылысын, алынуын, бетін түрлендіру әдістерін және металл иондары мен органикалық ластағыштарды адсорбциялау ерекшеліктерін түсіндіру.

### 1. Көміртекті нанотүтікшелер туралы түсінік

Көміртекті нанотүтікшелер (КНТ, ағылш. carbon nanotubes, CNT) — $sp^2$-гибридтелген көміртек атомдарынан түзілген графен торының түтік тәрізді наноқұрылымдары. Олар диаметрі нанометрлік, ұзындығы одан әлдеқайда үлкен болатын бірөлшемді материалдар қатарына жатады. Түтік қабырғасында көміртек атомдары алтыбұрышты тор түзеді. Үлкен бет/көлем қатынасы, графиттік қабырға және химиялық түрлендіру мүмкіндігі КНТ-ны сорбент жасауға қолайлы етеді [1, 2].

**Бірқабырғалы КНТ (SWCNT).** Бір графен қабаты цилиндрге оралған; құрылымының диаметрі мен шиыршықталуы оның электрондық және беттік қасиеттерін өзгертеді. Нақты үлгілерде түтіктер бірігіп, шоғыр түзуі мүмкін.

**Көпқабырғалы КНТ (MWCNT).** Бірінің ішінде бірі орналасқан бірнеше концентрлі графиттік цилиндрден тұрады. Әдетте өңдеу мен композит жасауға ыңғайлы, бірақ сыртқы бетке қолжетімділік агрегация дәрежесіне тәуелді.



1-сурет. Бірқабырғалы (сол жақта) және көпқабырғалы (оң жақта) көміртекті нанотүтікшелердің шартты құрылымы. Масштаб сақталмаған.

### 2. КНТ алу және сорбентке дайындау

КНТ алу үшін химиялық бу фазасынан тұндыру (CVD), электрдоғалық синтез және лазерлік буландыру тәсілдері қолданылады. CVD әдісінде көмірсутекті газ катализатор бөлшектері (мысалы, Fe, Co немесе Ni негізіндегі жүйелер) қатысында ыдырап, көміртек түтікшелері өседі. Синтез өнімі таза КНТ ғана емес: аморфты көміртек пен металл катализаторының қалдықтары болуы мүмкін.

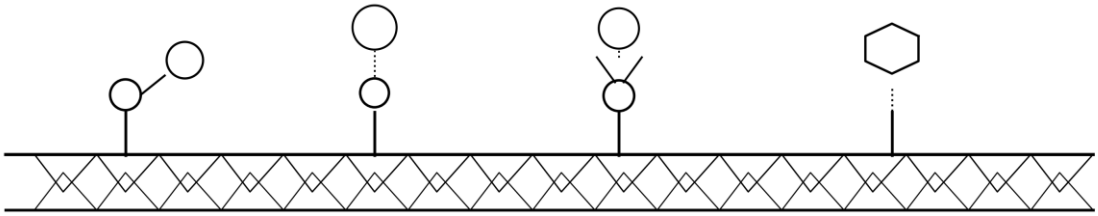
Сорбциялық мақсатта материалды тазарту, қажет болса бетін тотығу арқылы түрлендіру және тұрақты сорбент пішінін алу маңызды. Қышқылмен өңдеу кейбір қоспаларды азайтып, оттекті топтар түзе алады, бірақ шектен тыс өңдеу қабырғаларды зақымдап, түтіктерді қысқартады. Ұнтақ КНТ-ны судан бөліп алу қиындау болғандықтан, оны полимер, мембрана немесе түйіршіктелген тасымалдағыш құрамына енгізу тәжірибеде маңызды [1].

### 3. КНТ-ның сорбент ретіндегі артықшылықтары мен шектеулері

Артықшылықтары: графиттік бетте органикалық молекулаларды ұстау мүмкіндігі, сыртқы және кей жағдайда ішкі адсорбциялық аймақтардың болуы, функционалдық топтарды енгізу арқылы таңдамалылықты өзгерту. Шектеулері: түтікшелердің бір-біріне жабысып шоғырлануы, қолжетімді беттің азаюы, синтез құны және пайдаланылған наноматериалды судан толық бөліп алуды қамтамасыз ету қажеттілігі.

## 4. Беттік функционалдандыру және адсорбция механизмдері

Бастапқы КНТ қабырғасы көбіне гидрофобты және металдардың көптеген гидратталған катиондарына арнайы байланысу орталықтары аз. Беттік тотығу нәтижесінде –COOH, –OH және C=O топтары түзіледі; аминдеу кезінде азотты топтар енгізіледі. Мұндай түрлендіру суланғыштықты, зарядты және кешен түзу мүмкіндігін өзгертеді. Модификация әсері мақсатты ластағышқа, ерітінді pH-ына және қолданылған әдіске байланысты [2, 3].



2-сурет. КНТ бетінің оттекті және азотты топтармен функционалдануы, иондық және ароматты адсорбаттармен әрекеттесуінің шартты сызбасы.

**Металл иондарының сорбциясы.** Pb(II), Cd(II), Cu(II) сияқты катиондар карбоксилат және басқа донорлық топтармен беттік кешендер түзе алады. Электростатикалық тартылыс пен ион алмасу да ықтимал. Бұл механизмдер тәжірибелік деректер арқылы ажыратылады; pH артқанда металл гидроксидінің тұнуын адсорбциямен шатастыруға болмайды.

**Органикалық қосылыстардың сорбциясы.** Бояғыштар, фенолдар және ароматты органикалық молекулалармен π–π әрекеттесу, гидрофобтық тартылыс және сутектік байланыстар маңызды болуы мүмкін. Катионды не анионды бояғыштар үшін беттік заряд қосымша рөл атқарады. Ерітіндідегі тұздар мен табиғи органикалық заттар адсорбциялық орталықтар үшін бәсекелесе алады.

**Адсорбция орындары.** Молекулалар түтіктің сыртқы бетінде, түтіктер арасындағы ойықтарда және түтіктің ұштары ашық әрі молекула өте алатын жағдайда ішкі қуыста ұсталады. Түтіктердің шоғырлануы осы орындардың біразын қолжетімсіз етуі мүмкін [1].

## 5. Адсорбцияға әсер ететін негізгі факторлар

| Фактор | Физика-химиялық әсері | Тәжірибеде не бақыланады? |
|---|---|---|
| Ерітінді pH-ы | Беттік топтардың протондануы және металл түрлері өзгереді | pH, тұнба түзілуі, соңғы концентрация |
| Байланысу уақыты | Диффузия мен адсорбциялық тепе-теңдікке жету жүреді | $q_t$–t тәуелділігі, тепе-теңдік уақыты |
| КНТ дозасы | Жалпы белсенді орталық саны өзгереді | Бөлу дәрежесі мен $q_e$ (мг/г) |
| Тұздар, қоспалар | Орталықтар үшін бәсекелестік және электростатикалық әсер | Нақты ерітіндідегі таңдамалылық |

Температура әсері жүйеге тәуелді: диффузия жылдамдауы мүмкін, ал тепе-теңдік сыйымдылығының өзгерісі адсорбцияның жылулық сипатына байланысты. Сондықтан «температура көтерілсе, сорбция міндетті түрде артады» деген жалпы қорытынды дұрыс емес.

## 6. КНТ құрылымы мен бетін зерттеу әдістері

SEM және TEM түтіктердің морфологиясын, диаметрін және бірігуін көрсетеді; Raman спектроскопиясы көміртек торындағы тәртіп пен ақауларды салыстыруға көмектеседі; FTIR беттік функционалдық топтарға қатысты ақпарат береді; XPS беттік элементтік құрамды және химиялық күйлерді зерттеуге қолданылады. Газ адсорбциясынан BET меншікті бет ауданы есептеледі. Нәтижелерді қоспалар мен агрегацияны ескермей түсіндіруге болмайды.

**7. Адсорбциялық тиімділікті бағалау**

Сұйық ерітіндідегі зат концентрациясының төмендеуінен адсорбциялық сыйымдылық $q_e$ және бөлу дәрежесі R бағаланады. Көлем тұрақты, ал сорбенттен зат бөлінуі немесе тұну сияқты қатар жүретін үдерістер ескерілген жағдайда:

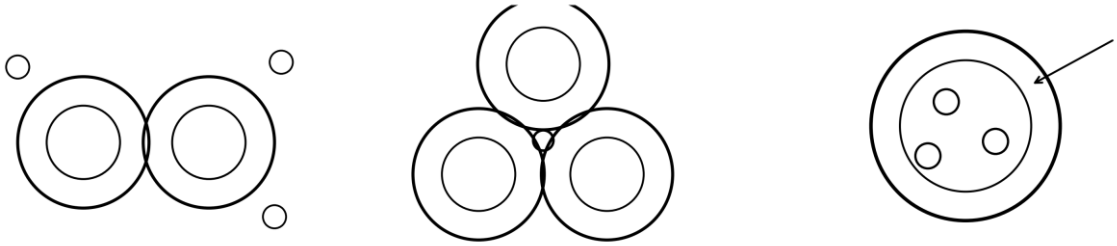
$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$; $R = (C_0 - C_e) / C_0 \cdot 100\ \%$.

Мұнда $C_0$ және $C_e$ — бастапқы және тепе-теңдік концентрациялары (мг/л), V — ерітінді көлемі (л), m — құрғақ сорбент массасы (г), $q_e$ — сорбциялық сыйымдылық (мг/г), R — бөлу дәрежесі (%). Бұл шамалар зерттелетін жүйенің шарттары көрсетілгенде ғана салыстыруға жарайды.

**Есептеу мысалы.** Көлемі 0,100 л, бастапқы концентрациясы 50 мг/л ерітіндіні 0,050 г КНТ негізіндегі сорбентпен өңдегенде тепе-теңдік концентрациясы 15 мг/л болды делік. Онда $q_e = (50 - 15) \cdot 0{,}100 / 0{,}050 = 70$ мг/г, ал $R = (50 - 15) / 50 \cdot 100 = 70\ \%$. Бұл — түсіндіруге арналған шартты есеп, нақты зертханалық нәтиже емес.

**8. КНТ шоғырындағы адсорбция аймақтары**

Адсорбция барысына түтікшенің бос сыртқы қабырғасы ғана емес, шоғырдағы түтіктердің орналасуы да әсер етеді. Түтіктер арасындағы тар қуыстарға тек өлшемі сәйкес молекулалар өте алады; ішкі қуысқа ену үшін түтіктің ұшы ашық болуы және диффузиялық кедергінің аз болуы қажет. Сондықтан геометриялық бет пен ерітіндіге нақты қолжетімді бет бірдей емес.



3-сурет. КНТ шоғырындағы адсорбция орындары: сыртқы бет (сол жақта), түтіктер арасындағы бос орын (ортасында), ашық түтіктің ішкі қуысы (оң жақта). Шартты сызба.

**9. Композиттер, қолданылуы және қауіпсіздік**

КНТ-ны полимерлік мембранамен, гидрогельмен, белсендірілген көмірмен не магнитті бөлшектермен біріктіру сорбентті бөліп алуды жеңілдетеді. Мұндай композиттер металл иондарын, бояғыштарды және органикалық қоспаларды жою үшін зерттеледі. Ірі масштабта құны, регенерациясы және нанобөлшектердің суға өтіп кету қаупі бағаланады [1, 3].

Регенерация pH-ты өзгерту немесе десорбциялаушы ерітінді қолдану арқылы жүргізілуі мүмкін. Әр циклден кейін сыйымдылық пен КНТ-ның бөлінуі тексеріледі. Зертханада нанотүтікше шаңының таралуын шектеп, қалдықтарды қауіпсіз жинау қажет.

**Қорытынды.** КНТ негізіндегі сорбенттердің нәтижелілігі түтік құрылымына ғана емес, беттік топтардың химиясына, ерітінді жағдайына және материалды тиімді бөліп алуға да тәуелді. Функционалдандыру таңдамалылықты арттыра алады, бірақ оның әсері тәжірибелік тексеруді қажет етеді.

**Бақылау сұрақтары**

1. SWCNT пен MWCNT-ның айырмашылығы қандай? 2. КНТ не үшін функционалдандырылады? 3. Металл иондары мен органикалық молекулалардың сорбция механизмдері қандай? 4. Сорбциялық сыйымдылық қалай есептеледі? 5. КНТ композиттерінің артықшылығы қандай?

**Ұсынылатын әдебиеттер**

1. Functionalized Carbon Nanotubes for Water and Wastewater Treatment. Sustainability, 2021, 13(10):5717. 2. Xu J. et al. Chemosphere, 2018, 195:351–364. 3. Carbon nanotubes and graphene-based materials for metal-ion removal. Applied Surface Science Advances, 2023, 16:100431.