

## **Juzsakova Tatjana**

„Új típusú anyagok felület-módosítása és jellemzése környezetvédelmi alkalmazások céljából”

című **MTA doktori értekezés bírálata**

Szerző az értekezésben környezeti, ahogy írja felszíni vizeket szennyező anyagok eltávolítására alkalmas hatékony és környezetbarát adszorbensek kifejlesztéséhez kapcsolódó kutatásait tárgyalja. A többrétegű szén nanocsövek (MWCNT) majdnem négy évtizedes története során számos gyakorlati alkalmazásra érdemes tulajdonságukra derült fény. Ezen szén allotróp előnyös mechanikai, hő és elektromos vezetési tulajdonságai mellett katalitikus és adszorpciós sajátosságai is jól ismertek. Nagy fajlagos felületű hatékony adszorbensek, hidrofóbicitásuknak köszönhetően vízben rosszul oldódó szerves szennyezők eltávolítására alkalmazhatók, de ismert, hogy nehézfémionokat is megkötnek vízkezelés során.

A túl általános cím valójában egy kereskedelmi forgalomban lévő MWCNT termék kétféle felületmódosítását (oxidatív savas kezelés és mikroemulziós zsírsav felvitel), valamint fémoxidos ( $V_2O_5$  és  $CeO_2$ ) kompozitjaikat takarja. Ezek mára már nem igazán tekinthetők új típusú anyagnak. A módosított anyagok szerkezeti, morfológiai és felületkémi változásait fejlett analitikai (röntgen diffrakció (XRD), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), pásztázó elektronmikroszkópia energiadiszperzív röntgen analizátorral (SEM-EDX), alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpció/deszorpció (BET), atomerő mikroszkópia (AFM), termikus analízis (TG/DTG) és Raman spektroszkópia) módszerekkel vizsgálta és a kiindulási anyaggal összehasonlításban jellemezte. Adszorpciós (egyensúlyi és kinetikai) vizsgálatokkal támasztotta alá a felületmódosítások hatását az adszorpciós kapacitásra és a szénhidrogén (undekán, kerozin, toluol) szennyezőanyagok eltávolítási hatékonyságára, valamint modell oldatokból metilénkék megkötődést vizsgált  $V_2O_5$ -t,  $CeO_2$ -t és a keveréküket tartalmazó MWCNT kompozitokon. A szénnanocsövek környezetvédelmi alkalmazásához kapcsolódó kutatási eredményeinek bemutatása és diszkussziója 35 oldal terjedelmű az értekezésben. Nem fedi az értekezés címe a kutatások másik, terjedelmében kisebb részét (az eredmények és diszkusszió 10 oldal), ami egy környezetszennyező, veszélyes anyag, a vörösiszap hasznosításhoz kapcsolódik. Szkandium (Sc) szelektív kinyerését makrociklusos vegyületekkel (koronaéterek és kriptand) folyadék-folyadék extrakciós módszert alkalmazva vizsgálja más ritkaföldfém (La, Y, Ce) ionokat is tartalmazó vizes modell oldatokból. A valós problémával is foglalkozott, a hazai vörösiszaptól történő Sc kinyerés összetett folyamat lépéseit tanulmányozta és a megtervezett folyamatára is szerepel a doktori műben és a tézisekben. Ez az értékes, röviden bemutatott rész részletesebb tárgyalást is megérdemelt volna, különösen, hogy az irodalom, amire hivatkozik egy kutatási jelentés, így nem hozzáférhető.

Az angol nyelvű doktori mű irodalom jegyzékkel együtt 93 oldal terjedelmű, alapvetően korrekt kísérletes munka. Az általános cím végül is a MWCNT adszorbensekkel foglalkozó részt tekintve fedi a tartalmat, a kisebb rész, a szkandium vörösiszaptól való szelektív kinyerése csak annyiban tartozik a címhez, hogy környezetvédelmi alkalmazás. Szerző nem figyelte erre,

könnyedén témát váltott azzal, hogy más környezeti probléma is tárgya a jelen kutatásoknak. Probléma viszont továbbra is a "kinek a szellemi terméke" kérdés, amit már előzetesen is jeleztem. A tézisek alapjául szolgáló közlemények (P1-P10) és a nem hozzáférhető R11 kutatási jelentés (GINOP-2.2.1-15-2017-00106) közül Jelölt csak az utóbbiban első szerző. A cikkek nemzetközi együttműködésben készültek, a levelező szerzők romániai és vietnámi kutatóhelyekről vannak megjelölve. Lehet, hogy a külföldi partnerek jobban érvényesítették az érdekeiket, de az is, hogy a szellemi hozzájárulásuk valóban jelentős.

### **Megjegyzések:**

**Formai:** A többször használt „nanometal oxide” („nanofém oxid” a tézisekben) helyett "metal oxide nanoparticles", mivel nem a fém a nanoméretű, hanem a fém oxid részecskék. A szakirodalomban a „microemulsified adsorbents” kifejezés nem terjedt el, a „microemulsion modified adsorbents” a gyakran használt; korrekt kifejezés lett volna a „surfacted adsorbent”, mivel a felületaktív anyag molekulái borítják a MWCNT részecskéket. Gépelési hibák nem gyakran, de előfordulnak, így pl. „treatemt”, „aquaus”, „elmentes”, „metillenkek ” (a magyarnyelvű tézisekben).

### **Szakmai:**

Az adszorpció részben izotermák és kinetikai mérések alapján tárgyalja a mechanizmust, akár kemisorpciót, kémia kötések létrejöttét is feltételezve, általában irodalmi adatokra hivatkozva, a kötések viszont nem bizonyítja pl. felületi spektroszkópiával. Így a toluol adszorpció kinetika kiértékelése (36-37. o.) az irodalomban elterjedt rutin szerint a szokásos modellekkel, gyenge korrelációt mutatott a pszeudo-másodrendű modell kivételével, ami viszont feltételezi a kemisorpciót, mint sebességmeghatározó lépést. Kérdés azonban, hogy a toluol megkötődés feltételezett mechanizmusa „hydrophobic interactions,  $\pi$ - $\pi$  bonds, electrostatic interactions, and hydrogen bonds” (42. o.), kemisorpciónak tekinthető-e. Az adszorpció kinetika hőmérséklet függése (39-40. o.) viszont kemisorpcióra utalt, a 7. táblázat kísérleti adszorbeált mennyiségei azonban - a mérés pontosság megadásának hiányában - nem annyira meggyőzőek. A szén nanocsövek kerozinra és toluolra vonatkozó meglepően nagy adszorpció kapacitásai (3.8–7.2 g/g a MWCNT és 4.5-13.3 g/g  $\mu$ EMWCNT esetén) se támasztják alá a kemisorpció mechanizmust.

„2.2. Microemulsification preparation of MWCNTs” részben leírt mikroemulzió összetétel („the surfactant (10 m/m%) ... the co-surfactant isoamyl-alcohol (40 m/m%)”) eléggé szokatlan, tekintettel arra, hogy a segéd-tenzid négyszeres mennyiségű a (fő)tenzidhez viszonyítva. Noha a mikroemulziók összetétele széles határok között változik az olaj/víz/tenzid komponensek bonyolult rendszereiben beleértve az oldhatóság növelését (hidrotrópiát, szolubilizációt) és a különböző (nano, mini, mikro, makro) emulziókat, a tenzid mennyiség nagyobb, mint a ko-tenzidé, pl. gyógyszerészeti mikroemulziókban „25-75% Surfactant and 5-20% Co-surfactant” (A. Kumar et al. Pharmaceutical Microemulsion: Formulation, Characterization and Drug deliveries across skin. Int. J. Drug Dev. & Res., 2014, 6 (1): 1-21), gyakran 1:1 arányban alkalmazzák őket formula fejlesztésekben (ACS Sustainable Chem. Eng. 2015, 3, 443–450. DOI: 10.1021/sc500667n). Szerepük a víz/olaj határfelületi réteg optimalizálása, arányuk a különböző típusú mikroemulziókban változatos (Chem. Rev. 2021, 121, 5671–5740. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00812). Nem látom bizonyítottnak, hogy

mikroemulzió keletkezik. Bevezeti a „microemulsified adsorbents” kifejezést (16. o.), magyarul a mikroemulzifikált adszorbensek kifejezést a tézisekben, ami megtévesztő, az irodalomban elvéve ugyan megtalálható, de nem korrekt.

17. o. „washed until the pH became 7.” Desztillált vízzel ezt nehéz, hacsak nem lehetetlen elérni nyitott körülmények között.

20. o. „adding 145  $\mu\text{L}$  toluene (0.8669 mg/ $\mu\text{L}$ ) to 100 mL distilled water, resulting in a toluene solution with a carbon concentration of 500 mg/L.” Ez utóbbi akkor lenne igaz toluolra nézve, ha 250 ml vízbe adták volna. A szén koncentráció  $\sim 10\%$ -kal kisebb, mint a toluol (a C:H relatív tömege  $\text{C}_7\text{H}_8 \sim 84:8$ ) koncentráció.

22. o. „standard calibration curve of MB solutions” A 0,983 regressziójú kalibrációs egyenes minősége nem felel meg.

„The pH of the dye solution was set at the desired pH of 7” Nyitott körülmények között, a  $\text{CO}_2$  jelenléte miatt nehéz vagy lehetetlen a 7-s pH-t beállítani híg oldatokban.

23. o. Míg a „model solutions of Sc single element” korrekt kémiaiilag, a „aqueous Sc model solutions” hibás, mivel csak az  $\text{Sc}^{3+}$  ionok oldódnak vízben. Ez a hiba többször (pl. 63. o. 64. o. „Sc, Y, La, Ce in aqueous solution”, 67. o., 71.o.) előfordul az értekezésben.

24. o. „ $C_i$  and  $C_f$ ... concentrations” A koncentrációkat kis c betűvel szokás jelölni. Az értekezésben többször (pl. 34. 56. 58. o.) van nagy C.

25. o. „MWCNTs are molecular size tubes” Megtévesztő fogalmazás, méretük legfeljebb a makromolekulák méretével vethető össze.

7. ábra A 40 ezerszeres nagyítású SEM képeken a méret nehezen viszonyítható. Ha van méret bar, akkor egy fehér szakasz, ami talán 100 nm-s.

26. o. „the outer average diameter was 10–20 nm” A méretet csak a gyártó által rendelkezésre bocsátott TEM kép igazolja, a SEM felvételek erre nem alkalmasak.

A 2. táblázatban nem „average pore volume ( $D_{av}$ )”, hanem pórus átmérők vannak.

31. o. A 3. táblázatban a „ $\mu\text{EMWCNTs}$ ” minta tömegvesztésének 2. lépcsőjében nem az „adsorbed microemulsion” távozik, hanem annak csak az egyik komponense, a zsírsav molekulák, amit később a szövegben ír is „adsorbed myristic and lauric acid”.

41. o. 21. ábrán „sodium salt” van írva és „ $\text{K}^+$ ” feltüntetve.

A zsírsav molekulák MWCNT felületéhez való kötése hibás megfogalmazással, idézem „nonpolar hydrophobic tail joins the hydrocarbon molecules” került a szövegbe. A kémiát tekintve a CNT egy szén allotróp, nem szénhidrogén és nem is molekula.

45. o. A SEM képek bemutatása kapcsán „surface morphology”-t ír. A SEM a részecskék alaki sajátosságait mutatja, a részecskemorfológia azonosítására szolgál.

46. o. A 26 és 27. ábrákon bemutatott SEM és TEM képeken nem láthatók az oxid részecskék.

47. o. Az oxidok 28. ábrán látható AFM képei nem konzisztensek a 25. ábrán lévő SEM képekkel. A SEM képek nagy ( $<10 \mu\text{m}$ ) részecskéket mutatnak, az AFM kisebb, mint  $2 \times 2 \mu\text{m}$

felület morfológiáját tapogatta le; nagyságrendnyi méretbeli különbségek és nagyon eltérő alakzatok láthatók.

49. o. „The calculated intensity ratios ... (Table S1). ... prepared (Table S1, Fig. 9 ...)” Ezek hibás hivatkozások, a spektrális adatok az S3. táblázatban vannak és a 29. ábráról van szó.

56. o. „adsorption capacity of the samples” Az adszorpciós vizsgálatok egy adott pontjához tartozó adszorbeált mennyiség nem az adszorpciós kapacitás. A 9. táblázatban is kapacitás van írva. A táblázat adatai arra utalnak, hogy az MB adszorpció az eredeti CNT felületeken (belső és külső) nem jelentős  $<5\%$ , az oxidált mintán már növekvő ( $\sim 15\%$ ) a kompozitokhoz viszonyítva, így a MB megkötés az O-tartalmú anionos felületi csoportokon és az oxidokban történik, nem meglepő, hogy a hidrofób felületrészeken nem kedvezményezett a poláris MB adszorpciója.

58. o. A MB adszorpciójának hőmérséklet függése furcsa,  $15-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  intervallumban növekvő, amit a MB molekulák növekvő mozgékonyásával indokol, e felett viszont már nem nő. Ezt alátámasztja azzal, hogy „the adsorption is an exothermic process”. Ez általánosságban igaz. Itt azonban a  $15-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os tartományban, ahol a hőmérséklet emelkedésével növekvő adszorpciót tapasztaltak valószínűleg nem igaz.

64. o. A 38. ábrán látható eredmény, a  $\text{Sc}^{3+}$  ionok szelektív megkötése más ritkaföldfém (Y, La, Ce) ionok mellett kriptand 2.2.2 használatával kiváló; a  $\text{Sc}^{3+}$  kriptand 2.2.2 extrakcióval történő kinyerést bemutató cikket (P5) már hivatkozzák (pl. doi: 10.1021/acs.iecr.4c04967).

71. o. „Novel analytical procedures have been developed for the recovery of Sc...” A kifejlesztett eljárás nem analitikai, hanem egy szkandium kinyerési technológia alapja lehet.

### Kérdések:

- MWCNTs kerozin és toluol adszorpciós kapacitása meglepően nagy ( $3.8-7.2\text{ g/g}$  a MWCNT és  $4.5-13.3\text{ g/g}$   $\mu\text{EMWCNT}$  esetén), hasonló vegyületek különféle MWCNT mintákon mért értékeihez (pl. Int. J. Nanosci. Nanotechnol., Vol. 10, No. 1, Mar. 2014, pp. 27-34, doi:10.1016/j.colsurfa.2007.06.045, doi: 10.1016/j.seppur.2013.03.019) viszonyítva. A 4. táblázatban (34. o.) az adszorbeált toluol mennyiség „qt (g/g)” mértékegysége szokatlan, mg/g elterjedt. A g/g egységben megadott mennyiségek irreálisan nagyok. Kiváló AC-k adszorpciós kapacitása  $40-700\text{ mg/g}$  (DOI: 10.1039/D0RA02225J RSC Adv., 2020, 10, 23749-23758). Ugyanez a helyzet az 5. táblázatban (35. o.) undekán és kerozin esetén. Ez különösen sok a feltételezett kemisorpciós mechanizmust, ahol csak egy rétegű adszorpcióra van lehetőség. A fajlagos felület max.  $156\text{ m}^2/\text{g}$  nagyságát tekintve ilyen mennyiség nyilvánvalóan nem fér el egy rétegben. Ha az összes pórus (ld. a Table 2  $< 0,8\text{ cm}^3/\text{g}$ ) meg lenne töltve hány rétegű lenne az adszorpció a külső felületeken? Az eredmény összhangban van-e a feltételezett mechanizmussal?
- A 23. ábra (42. o.) aláírása szerint „The mechanism of the surface functionalization and sorption of toluene over MWCNTs.” a mechanizmust szándékozik bemutatni. Az ábrán azonban a  $\mu\text{EMWCNT}$  sematikus ábrázolása és a toluol feltételezett kötése a felületen lévő

zsírsav karboxilát csoportjához (vizes közegben  $\text{pH} > 5$  disszociált!) látható. Ez miért szorpció? Hogyan bizonyította ezt a mechanizmust?

- A zsírsav molekulák MWCNT felületen történő kötődését következetesen szorpciónak nevezi (43. o.), és a legvalószínűbb mechanizmusnak a „ $\text{CH}\cdots\pi$  interaction” tartja irodalomra hivatkozva. Ez miért nem adszorpció?
- A MWCNT fém oxid kompozitok XRD vizsgálatai (44. o.) nem mutatták ki az oxid nanorészecskék jelenlétét „ $\text{CeO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  in Ce/MWCNTs and V/MWCNTs could not be detected because of their low amounts and/or well-dispersion”. Az XRD a kristályos fázist látja, ha elegendően nagyszámban ismétlődik az adott kötés, ami nanorészecskék esetén csak bizonyos méret felett valósul meg. Mekkora a  $\text{CeO}_2$  és  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanorészecskék röntgendiffrakciós méretkorlátja?
- A „ $\text{V}_2\text{O}_5\text{:CeO}_2$  nanocomposite”-ről ír a 45. oldalon. Hogyan bizonyította, hogy kompozit anyagról van szó? Lehet, hogy csak keverék.
- A 35. ábrán (59. o.) az MB valószínű megkötődését vázolja az eredeti és az oxidált MWCNT adszorbenseken. Megjegyzem, hogy ezek az MB eltávolításának kisebb részét fedik le (lásd a 9. táblázat adatait). A lényegesen nagyobb mennyiség megkötéséért felelős oxidokkal nem foglalkozik. Milyen további kötésekkel képes a MB a  $\text{V}_2\text{O}_5$  és  $\text{CeO}_2$  oxidokat tartalmazó MWCNT nanokompozitok felületén adszorbeálódni?
- A REE kinyeréssel foglalkozó 3.3. fejezetben (60. o.) egy állítás „the extraction efficiency was quantitative above 0.004 mol/L” kérdéseket vet fel, amellet, hogy nem igazán értem, hogy lehet a hatékonyság kvantitatív. Tény, hogy az extrakció hatékonysága határozottan növekszik  $\sim 0,005$  mol/l-nél a DC18-C-6 kivételével, majd 0,008 mol/l C2.2.2 esetén eléri a  $\sim 100\%$ -t. A kísérletben a makrociklusos vegyületek 0,005 mol/l koncentrációja 10-szer nagyobb, mint a  $\text{Sc}^{3+}$ -koncentráció (0,00055 mol/l). Milyen sztöchiometria tételezhető fel? Egy régi a REE korona éter komplexek koordinációs kémiájával foglalkozó áttekintésben (doi: 10.1016/0010-8545(84)85066-3) többnyire 1:1 sztöchiometriáról írnak. Egy napjainkban megjelent áttekintésben (doi: 10.1021/acs.iecr.4c04967) is említik az 1:1 sztöchiometriát, nem  $\text{Sc}^{3+}$  komplexeknél.
- „The solution of REEs in diluted nitric acid was used” (63. o.) Miért? Szükséges volt az oxidatív hatása vagy előnyös volt a  $\text{NO}_3^-$  ionok jelenléte?

## Tézisek

A tézisek megfogalmazása nem kellően körültekintő. A fogalmazási pontatlanságok szakmai hibákhoz vezettek.

4.1. „Microemulsified carbon nanotubes” A mikroemulzifikált CNT kifejezés, noha az irodalomban elvétve megtalálható, nem korrekt. Felületaktív anyaggal módosított „surfacted” adszorbenst használt.

4.1.1. Pontatlan megfogalmazások: „non-covalent microemulsification”, nem a mikroemulziós kezelés, hanem a zsírsav sók felületi kötése nem-kovalens; „fatty acid esters used for the modification”, zsírsav észterek nem szerepelnek az értekezésben, csak a tézisekben. A zsírsavak adszorpciója fajlagos felület csökkenéssel járt, ami nem bizonyítja a funkciós csoportokkal

kapcsolatos állítást: „This result also proves the successful incorporation of functional groups into the MWCNTs pores”.

4.1.2. Az első mondat második fele („without the need...”) nem tartozik ide.

4.1.3. A második mondat nem tézisbe való. Az alkánok MWCNT felületén való megkötődését szorpciónak tekinti a szövegben „sorption of non-polar, alkane molecules”, adszorpciónak az 1. ábrán.

4.1.4. A toluol adszorpcióját is „sorption”-nak tekinti.

4.1.5. Kinetikai modell illesztés és számolt aktiválási energia eredményekkel támasztja alá, hogy a „sorption process is chemisorption”. A túl nagy adszorpciós kapacitás viszont ellentmondani látszik az adszorbens felület kötőhelyei és az adszorbátum molekulái között létrejövő kémia kötések véges mennyiségének.

4.2. pontban „Nanometal oxide-doped MWCNTs composites”-ról ír, ahol kétféle anyagtudományi fogalom, az adalékolt (doped) és a kompozit (többfázisú szilárd anyag) keveredik. Ha kompozitokról van szó, akkor a korrekt elnevezés a "metal oxide nanoparticle MWCNT composites" lenne.

4.2.1. Itt „the successful doping of metal-oxide nanocomposites over MWCNTs surfaces” is kétséges, hogy miről van szó, szó szerint fém oxid nanokompozitok hozzáadásáról, pedig „metal oxide MWCNT nanocomposites”-okat vagy keverékeket állított elő. Az értekezésben bemutatott mérések (TGA, BET, XRD, SEM-EDX, és TEM) nem győztek meg arról, hogy a szilárd fázisok keverékének hőkezelésével kompozit anyag képződik.

4.2.3. és 4.2.4. pontokban leírt kötések nem bizonyította, irodalmi hivatkozások alapján tárgyalja az értekezés 3.2.8. „Mechanism of MB adsorption over metal oxide-doped MWCNTs” fejezetében. Az oxidok pH-függő felületi töltésállapotát (pl. doi: 10.1007/s10450-016-9785-x, doi: 10.1021/la020387e), felületük aktívhelyein történő elektrosztatikus (pl. doi: 10.1038/s41598-024-78491-3) és más kötések kialakulásának lehetőségeit nem tárgyalja. Az irodalomban is sajnos döntően az adszorpciós izoterma és kinetikai mérések modell illesztések és ezekből a felületi kötésekre való következtetések találhatók, és csak elvétve akadnak felületi spektroszkópiás vizsgálatok (pl. doi: 10.1016/j.surfrep.2014.12.001, doi: 10.1016/j.progsurf.2003.09.001, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125061), amelyek alapján a felületi kötések bizonyíthatók.

A 4.3. pontokban a szkandium vörös iszapból való kinyerésével kapcsolatos tudományos állításait foglalja össze.

4.3.1. A jó hatásfokú  $\text{Sc}^{3+}$  ion kinyerést makrociklusos vegyületekkel, az ionok komplex képződésével magyarázza, de emellett azt is állítja, hogy ez a molekuláris felismerési képesség („due to its molecular recognition ability”) miatt van így. Nem értem miért kell ez utóbbit is felhozni a helytálló kémiai érvek mellett.

4.3.2. pontban megfogalmazott kísérleti tények az értekezés szövegének csaknem szó szerinti ismétlése, ahol ettől több részlet nincs. A tézisekben megfogalmazott állítások az értekezésben bizonyított tényeken kell alapulnia. Itt sajnos ezek nem adóttak.

4.3.3. pont a vörösiszapból történő sikeres REE dúsítás és  $\text{Sc}^{3+}$  kinyerés tényeit foglalja össze, amit az értekezésben 2 oldal terjedelemben mutat be, ami nem elegendő a bizonyításhoz.

Szerző tudományos munkája, a doktori műben bemutatott tudományos eredményei alapján javaslom a nyilvános vita kitűzését és a mű elfogadását, tekintettel a benne foglalt a környezetvédelemben aktuális problémák megoldásában már hasznosított és a jövőben hasznosítandó eredményekre, amelyekkel gyarapította a tudomány szakot és hozzájárult annak tovább fejlődéséhez.

Szeged, 2025. június 5.



Tombácz Etelka  
a MTA doktora (kémia tudomány)