

**Pannon Egyetem, Mérnöki Kar**

# **Tudományos Diákköri Konferencia '24**

Válogatás a Mérnöki Kar hallgatói által a 2024. évi  
Tudományos Diákköri Konferenciákon bemutatott pályamunkákból

A kiadványt összeállította  
Dr. Ható Zoltán és Dr. Valiskó Mónika



KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS  
MINISZTERIUM



Nemzeti Tehetség  
Program

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar  
Tudományos Diákköri Konferencia '24

Válogatás a Mérnöki Kar hallgatói által a 2024. évi  
Tudományos Diákköri Konferenciákon bemutatott pályamunkákból

Szerkesztette Dr. Ható Zoltán és Dr. Valiskó Mónika  
Kari Tudományos Diákköri Tanács

Kiadja a Pannon Egyetemi Kiadó  
8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

ISBN 978-963-396-293-0



© Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2025

Korrektor: Bélafi-Zihár Dóra  
Borítóterv és kiadványszerkesztés: Vipler Nikolett  
A kiadásért felelős a Pannon Egyetem rektora



**Pannon Egyetem**  
University of Pannonia



**Pannon Egyetem**  
Mérnöki Kar

## A konferencia szervezői

**Pannon Egyetem  
Mérnöki Kar  
KTDT elnök:**

Dr. Valiskó Mónika  
egyetemi docens

Komplex Molekuláris Rendszerek  
Kutatócsoport

**Pannon Egyetem  
Mérnöki Kar  
KTDT titkár:**

Dr. Ható Zoltán  
tudományos főmunkatárs

Komplex Molekuláris Rendszerek  
Kutatócsoport



KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS  
MINISZTERIUM



Nemzeti Tehetség  
Program

## Előszó

Napjaink rohanó világában egyre inkább fontosságot nyer az utánpótlás-nevelés, legyen szó bármilyen területről. Nincs ez másként a tudományos utánpótlás-nevelés esetén sem, amelynek az elmúlt időszakban jelentős kihívásokkal kellett megbirkóznia. A Tudományos Diákköri (TDK) mozgalom egyik alapvető célja, hogy lehetőséget biztosítson az olyan tehetséges, elhivatott, munkájukra igényes fiataloknak, akiket vonz az ismeretlen, amelynek megismerése nem megijeszti, hanem bátorítja őket.

A TDK mozgalomban való részvétel már az egyetemi tanulmányokat megelőzően, a középiskolában is elkezdődhet. Az elért eredmények bemutatására a Mérnöki Kar minden félévben konferenciát szervez, ahol mind az alap-, mind az alkalmazott tudományokhoz kapcsolódóan lehetőségük van a résztvevőknek az elért eredményeik bemutatására. A bemutatott tudományos munkákat kutatási területeiken elismert kutatókból álló tudományos bizottságok értékelik, és javaslatot tesznek az országos konferencián való részvételre. A Mérnöki Karon hagyományosan a Biológia, Fizika, Földtudományok és Matematika, a Kémiai és Vegyipari, valamint a Műszaki Tudományi szekciókhoz tartozó tudományterületeken.

2018-ban azért hívtuk életre ezt a kötetet, hogy a Karon végzett TDK munkák közül a legkiemelkedőbbeket bemutassuk, ezzel is kedvet csinálva azon hallgatóknak, akik szívesen végeznének ilyen munkát, de nem feltétlenül tudják, hogy mi is az, ami leginkább érdekelné őket.

Kötetünkben a 2024. április 24-én és november 20-án megtartott Kari és Intézményi TDK Konferenciákon első helyezett pályamunkák közül azokat mutatjuk be, amelyek szerzője ehhez hozzájárulását adta.

Ezúton is szeretnénk megköszönni a Témavezetőknek, Bírálóknak, Bizottsági Tagoknak a munkát, valamint természetesen a Hallgatóknak az elhivatottságot, lelkesedést és alázatot, ami ahhoz vezetett, hogy tudományos kutatást végezzenek, és annak eredményeit ilyen magas színvonalon bemutassák.

Az olvasónak pedig jó szórakozást kívánunk. Reméljük, hogy kötetünk inspirációul szolgál a jövő kutatói számára.

A szerkesztők

# Tartalomjegyzék

<b>A globális felmelegedés várható hatása az édesvízi zooplankton közösség szerveződésre, mennyiségi viszonyaira és diverzitására – Bischof-Weisz Dorottya</b>	<b>6</b>
1. Bevezetés	7
2. Anyag és módszer	10
3. Eredmények	15
4. Értékelés	30
5. Összefoglalás	33
6. Irodalomjegyzék	34
Köszönetnyilvánítás	38
<b>Risk-Based Maintenance Optimization of Production Tools in a Dynamic Environment – Horváth Judit</b>	<b>39</b>
Abstract	40
Introduction	41
Literature Review	43
Developed algorithm	53
Case study and results	58
Conclusion	62
Acknowledgments	62
Appendix	64
<b>Ni(II)-ionokkal módosított <math>Cd_xZn_{1-x}S</math> fotokatalizátorok előállítására <math>Na_2S_2O_3</math> termikus bontásával – Orosz Nándor</b>	<b>66</b>
1. Bevezetés	67
2. Irodalmi összefoglaló	68
3. Kísérleti rész	77
4. Eredmények és értékelésük	82
5. Összefoglalás	95
6. Irodalomjegyzék	96
Köszönetnyilvánítás	99
<b>Az ionmegoszlás vizsgálata rés, hengeres és üreges pórusokban Donnan Nagykanonikus Monte Carlo szimulációkkal – Szarvas János Bernát</b>	<b>100</b>
Kivonat	101
1. Bevezetés	102
2. Módszer és modell	106
3. Eredmények	112
4. Összefoglalás	126
6. Irodalomjegyzék	127
Köszönetnyilvánítás	130

Pannon Egyetem  
Intézményi Tudományos Diákköri Konferencia  
2024

**A globális felmelegedés várható hatása az édesvízi  
zooplankton közösség szerveződésre,  
mennyiségi viszonyaira és diverzitására**

Készítette: Bischof-Weisz Dorottya  
Környezettudomány MSc, II. évfolyam  
Témavezető: Dr. Lengyel Edina, Dr. Boros Gergely  
A pályamunka lezárásának dátuma: 2024.12.17.



# 1. Bevezetés

Napjaink egyik kiemelkedő környezeti problémája a klímaváltozás, ugyanis az emberi tevékenységnek köszönhetően olyan mértékben indult melegedésnek a Föld légköre, amelyre az elmúlt 2000 évben nem volt példa (IPCC, 2021). Az Éghajlatváltozási Kormányközi Testület (IPCC) 2021-es jelentésében felhívja a figyelmet arra, hogy a szén-dioxid-kibocsátás drasztikus csökkentése mellett is a 2050-es években várható a hőmérséklet legkorábbi stabilizálódása. Emiatt a XXI. század közepéig legalább 1,5 °C-os, a század végéig legalább 2 °C-os átlaghőmérséklet-emelkedéssel és annak minden következményével kell számolnunk. A sekély tavak a mélyebb tavakhoz képest érzékenyebben reagálhatnak a környezeti változásokra, így például a klímaváltozás által előidézett extrémításokra is. Ennek oka, hogy jellemzően viszonylag magas felszín/térfogat arány jellemzi őket, így gyorsabban melegszenek, hűlnek le és párolognak. Az oxigénhiányra és algavirágzásokra is hajlamosabbak a gyakori üledékfelkeveredés és a rétegződés hiánya miatt. Ezenfelül a különböző szennyező anyagok is könnyebben koncentrálnak a sekély tavakban, tovább súlyosbítva az egyéb környezeti terheléseket (Padisák, 2005; Meerhof és mtsai., 2012). A felszíni vizek hőmérséklete és vízutánpótlása erősen függ az éghajlattól (pl. levegő hőmérséklet, csapadékeloszlás változásai), valamint ezeknek az élőhelyeknek a legnagyobb része már eleve ki van téve számos antropogén hatásnak (Woodward és mtsai., 2010). Az ökoszisztémák által nyújtott javak és szolgáltatások létfontosságúak az emberi jólét fenntartásához, valamint a jövőbeli gazdasági és társadalmi fejlődéshez. A felszíni vizek és vizes élőhelyek az összes ökoszisztéma-szolgáltatás típusban (úgy mint: ellátó, szabályozó, kulturális és támogató) érintettek, ezért fenntartásuk és megővésük kiemelten fontos feladat (Lőrincz és mtsai., 2020; Zilio és mtsai., 2017). A globális klímaváltozás ökológiai hatásainak és következményeinek előrejelzése többféle módszer alkalmazását (kísérletek, modellek, felmérések) vagy a különböző módszerek integrálását követeli meg (Woodward és mtsai., 2010; Stewart és mtsai., 2013). A mezokozmosz kísérletek alkalmazása a klímaváltozás felszíni vizekre gyakorolt hatásainak kutatásában viszonylag új keletű megközelítés.

A mezokozmosz rendszerek jellemzője, hogy egyfajta átmenetet képeznek a laboratóriumi kísérletek és a terepi vizsgálatok között (Stewart és mtsai., 2013). Az ilyen típusú vizsgálatok egyik nagy előnye, hogy lehetővé teszik a paraméterek viszonylagos kontrollálhatóságát. Ezzel egyidőben egy természetes ökoszisztéma számos elemét vizsgálhatjuk ezekben a rendszerekben, például egy komplex táplálékhálózatot is felépíthetünk, így az algáktól a halakig számos trofikus szint reprezentálható (He és mtsai., 2020).

A zooplankton közösségek (mikroszkopikus méretű, vízben lebegő/sodródó állati szervezetek összessége) a vízi ökoszisztémák kiemelten fontos elemei. A szűrő táplálkozású zooplankton szervezetek olyan elsődleges fogyasztók, amelyek anyag- és energiaforgalmi összeköttetést biztosítanak az elsődleges termelők és a magasabb trofikus szinteken elhelyezkedő élőlények között. Az édesvízi zooplankton közösségek három legfontosabb csoportja az ágascsápú rákok (Cladocera), az evezőlábú rákok (Copepoda) és a kerekcsigák (Rotifera). Az ágascsápú és evezőlábú rákok az alsórendű

rákok (Entomostraca) alosztályának rendjei (Gulyás és Forró, 2001), míg a kerekesszervek a villásférgek (Aschelminthes) törzsének osztálya (Bancsi, 1986, 1988). Ezen a három fő csoporton kívül még több élőlénycsoport is része a zooplanktonnak. Ezeket az élőlényeket szintén két csoportra oszthatjuk: vannak olyanok, amelyek állandó jelleggel a zooplankton tagjai, pl. a Protozoák. A másik csoport tagjai csak egyedfejlődésük korai szakaszában, ideiglenesen planktonikus életmódúak. Ilyenek pl. a puhatestűek veligera lárvái, illetve életük legkorábbi szakaszában egyes halivadékok is. Utóbbi csoportot szokták külön néven, ichthyoplanktonként is emlegetni (Suthers és mtsai., 2019; Block és mtsai., 2024).

Az evezőlábú rákok rendjét három alrendre bonthatjuk: Calanoida, Cyclopoida és Harpacticoida, melyek közül a Calanoida és Cyclopoida alrendfajai jellemzően planktonikusak. A Balatonban mindkét planktonikus alrend fajai megtalálhatók, és a test alakja, valamint az első csáp hossza alapján viszonylag egyszerűen elkülöníthetők. A Calanoidák átlagosan 1-2 mm hosszúak és szűrő táplálkozásúak, míg a Cyclopoidák maximum 1 mm-esek és aktívan vadásznak. Egyedfejlődésük során 6 nauplius lárv- és 5 copepodit stádiumon mennek keresztül a kifejlett forma elérése előtt. Szexuálisan szaporodnak, a hím és nőstény egyedek több bélyeg, pl. az első csáp alapján jól megkülönböztethetők (Gulyás és Forró, 2001).

Az ágascsapú rákok jellemzően 1-6 mm nagyságúak, de vannak kirívó esetek, mint a *Leptodora kindtii*, melynek nősténye akár 20 mm testhosszt is elérhet, illetve a *Bosmina* nemzetség tagjai is, melyek testhossza jellemzően 0,4 mm körüli. Az állatok testét átlátszó páncél fedi, emiatt egyedfejlődésük során többször vedlenek. Az evezőlábú rákokkal ellentétben a juvenilis és a felnőtt példányok között csak méretbeli különbség van. Ciklikus partenogenezissel is képesek szaporodni, ami azt jelenti, hogy kedvező körülmények között szaporodásuk aszexuális, az utódok nőstény klónok. A környezeti körülmények kedvezőtlenre fordulásának esetén megjelennek az állományban hímek, majd szexuális szaporodással tartós petéket (ephippium) hoznak létre. Ezek a peték számos kedvezőtlen körülményt (pl. hőmérséklet-csökkenés, kiszáradás) hosszú távon át tudnak vészelni. A kedvezőbb környezeti feltételek visszatérésekor a tartós petékből ismét nőstény egyedek kelnek ki, és a megfelelő feltételek fennállásáig ismét aszexuálisan szaporodnak. (Suthers és mtsai., 2019; Gulyás és Forró, 1999) Főként szűrőgetéssel táplálkoznak, fő táplálékuk a fitoplankton, és esetenként bakterioplankton vagy detritusz; azonban bizonyos esetekben, pl. a vízoszlop felkeveredése után, automatikus szűrésük folytán sokkal több nem hasznosítható részecskét szűrnek ki, mint tényleges táplálékot (Padisák, 2005).

A kerekesszervek nevüket kerékszervükről kapták, mely a test feji részén található csillókoszorú, amelyet táplálkozásra, valamint mozgásra is használnak. Átlagos testhosszuk 0,1-0,5 mm között változik, táplálékot főleg szűrőgetéssel szereznek, bár léteznek ragadozó fajok is. Az ágascsapú rákokhoz hasonlóan ciklikus partenogenezissel szaporodnak (Suthers és mtsai., 2019; Bancsi, 1986).

Elsődleges fogyasztóként a zooplankton szervezetek nemcsak az összeköttetést biztosítják a termelők és a fogyasztók között, de top-down hatást is gyakorolhatnak a lebegő algákra (fitoplanktonra), ezáltal akár káros algavirágzások kialakulását is meggátolhatják (Mao és mtsai., 2020; Zhou és mtsai., 2020). A zooplankton

alkotó fajok rövid generációs idővel jellemezhetők, gyorsan reagálnak a környezet változásaira, így jó indikátor szervezetnek tekinthetők (Suthers és mtsai., 2019; P. Zánkai & Ponyi, 1997).

## **1.2. Célkitűzés**

Bár már számos kutatás során vizsgálták a felmelegedés és az eutrofizáció édesvízi zooplankton fajokra kifejtett hatásait, az eredmények egyelőre nem egységesek, ami jelzi, hogy fontos további kutatásokat folytatni ebben a témában. A klímaváltozás hatásai a sekély tavakat fokozottan érintik, ezért fontos megismerni a lehetséges következményeket ezen ökoszisztémák hatékony védelméért. A kutatás során két lehetséges felmelegedési forgatókönyv (+3 és +5 °C a jelenlegi klimatikus viszonyokhoz képest) hatásait modelleztük sekély tavi zooplankton élőlényközösségekre. Céлом, hogy a megfelelő adatelemzések elvégzése után megismerjük, hogy a beállított kezelések, az idő függvényében is vizsgálva, milyen hatással voltak a zooplankton közösség faji összetételére, biomasszájára, valamint diverzitására.

## 2. Anyag és módszer

### 2.1. A mezokozmosz kísérlet



1. ábra: A HUN-REN Balatoni Limnológiai Kutatóintézet kültéri mezokozmosz rendszere (a BLKI saját fotója)

A kísérlet 2021. július 8-án kezdődött és szeptember 2-ig tartott a HUN-REN Balatoni Limnológiai Kutatóintézet (BLKI) kültéri mezokozmosz rendszerében, amely 12 db 5 m<sup>3</sup>-es tartályból áll (1. ábra). A tartályokba a parttól körülbelül 100 m távolságról egyenként 2,3 m<sup>3</sup> szűretlen Balaton-víz lett szivattyúzva, amely 0,8 méter vízmélységet eredményezett.

A tartályok henger alakúak és szigetelt falakkal rendelkeznek, így jól végezhető a hőmérsékleti kezelések bennük. Beépített szenzoraik lehetővé teszik a környezeti paraméterek folyamatos mérését: PONSEL PODOA-15122 az oldott oxigén tartalomhoz; PONSEL PPHRB-3931 pH, redox potenciál és hőmérséklet detektálásához; és PONSEL PC4EB-3643 a vezetőképességért.

A felmelegedés sekély tavi ökoszisztémákra gyakorolt hatásainak vizsgálatához a tartályokat három kezelésre osztottuk: kontroll/fűtetlen kezelés (K), illetve a kontrollnál 3 °C-kal (K+3) és 5 °C-kal magasabb hőmérsékletű (K+5) csoportokra, kezelésenként négy ismétléssel. A hőmérséklet-emelkedés mértékét a kezelési csoportokban az IPCC 2021-es jelentésének mérsékelt (K+3 = SSP2-4,5 (Shared Socioeconomic Pathways)) és magas (K+5 = SSP5-8,5) szén-dioxid-kibocsátási forgatókönyvek kimenetelére vonatkozó előrejelzései alapján határoztuk meg.

## 2.2. Háttérparaméterek meghatározása

A mezokozmosz rendszer tartályaiba beépített szenzorok 10 percenként rögzítették az adatokat, ami alapján napi átlagértékeket számoltunk az elemzéseinkhez. A mezokozmoszok szenzorai által rögzített paraméterek mellett nitrogén- és foszforformákat, valamint klorofill-a tartalmat is mértünk a vízoszlopban heti rendszerességgel. A nitrogén- (TN - össznitrogén,  $\mu\text{g/L}$ ; ammónium,  $\mu\text{g/L}$ ; nitrát,  $\mu\text{g/L}$ ) és foszforformák (TP - összfoszfor,  $\mu\text{g/L}$ ; SRP - ortofoszfát,  $\mu\text{g/L}$ ) mennyiségét standard vízkémiai analitikai protokollok szerint spektrofotometriás módszerrel határoztuk meg (Strickland & Parsons, 1972). A víz klorofill tartalmának meghatározásához a vízmintákat üvegszál (GF/F) szűrőpapíron átszűrtük, majd a szűrőpapírokat forró metanolban extraháltuk, és végül az extraktumnak megmértük az abszorbanciáját (Tett és mtsai., 1975). A nitrogén- és foszforformák, valamint a klorofill-a tartalom mérésére Hitachi U-2900 spektrofotométert használtunk.

## 2.3. Zooplankton vizsgálata



2. ábra: Vízmintavétel a BLKI mezokozmosz rendszerénél  
(a BLKI saját fotója)

Zooplankton mintavételre hetente egyszer került sor, a kísérlet ideje alatt összesen 8 alkalommal (12 tartály x 8 mintavétel = 96 minta). A mintavételek során tartályonként 20 liter minta került kiemelésre a vízoszlopból (2. ábra), amelyet ezután Schindler-Patalas mintavevő 60  $\mu\text{m}$ -es lyukbőségű planktonhálával felszerelt tölcserén szűrtük át.

Az átszűrt zooplankton mintákat 0,5 literes pordobozokban tároltuk, amelyeket a minta térfogatával megegyező térfogatú 'Patosolv' tartósítószerrel fixáltunk.

A tartósított zooplankton minták vizsgálatához fordított állású fénymikroszkópot (Leica DMI1-es típus) használtunk, amely során meghatároztuk a mintában található egyedek számát, valamint azokat fajszinten azonosítottuk a releváns határozó könyvek alapján (Gulyás és Forró, 1999, 2001; Bancsi, 1986, 1988). A számoláshoz és határozáshoz minden mintából 5 x 1 ml almintát átvizsgálva. Emellett minden fajból 20 egyed testhosszát is lemértük, amelyeket a biotömeg-bebecslésekhez használtunk fel. Amennyiben egy adott mintában adott fajból 20-nál kevesebb egyed volt, az összes egyed lemérésre került.

Az evezőlábú és ágascsapú rákok biotömegének becsléséhez az Amerikai Környezetvédelmi Hivatal (United States Environmental Protection Agency, EPA, 2016) Módszertani Útmutatójában (SOP) leírt konverziós egyenletet használtuk:

$$\ln W = \ln a + b \times \ln L$$

ahol A és B: fajspecifikus állandók,

W: a becsült száraz tömeg  $\mu\text{g/L}$ -ben,

L: az egyed hossza  $\mu\text{m}$ -ben.

A kerekférgek biotömegének becsléséhez szintén konverziós egyenletet használtuk: kerekféreg biotömege ( $\mu\text{g}$ ) = [(testhossz<sup>3</sup> ( $\mu\text{m}$ ) x FF) + (%BV x testhossz<sup>3</sup> x FF)] x 10<sup>-6</sup> x

$$WW:DW$$

ahol FF: fajspecifikus faktor,

%BV: a függelékek térfogata a test térfogatának százalékában,

10<sup>-6</sup>-nal történő szorzás célja a nedvestömegre történő átváltás,

WW:DW: a nedvestömeg-száraztömeg átváltási faktor.

Az egyedsűrűségeken és a biotömegeken kívül kiszámoltuk a fajok diverzitás értékeit, melyek a fajszám, a Shannon-diverzitás és az inverz Simpson-index (Shannon, 1948; Simpson, 1949). Továbbá kiszámoltuk a diverzitás indexekhez tartozó Pielou- és Simpson-egyenletességet (Heip és Engels, 1974; Pielou, 1969; Simpson, 1949). A diverzitás indexek kiválasztásakor Hill módszere (1973), valamint Heip és Engels (1974) összehasonlító elemzése alapján döntöttünk. Mind a Shannon-, mind az inverz Simpson régóta és gyakran használt indexek a közösségek diverzitásának bemutatására, eredményeik értelmezése intuitív, mivel mindkét esetben a nagyobb érték nagyobb diverzitást jelent (Jost, 2006). Továbbá az inverz Simpson-index megfelel a Hill által leírt N2 effektív fajszámnak, míg a Shannon-diverzitás értékei könnyen átszámíthatók a Hill-féle N1 effektív fajszámmá ( $N1=e^H$ ).

## 2.4. Statisztikai elemzések

A statisztikai elemzéseket az R szoftverrel (4.3.3. verzió, R Core Team, 2023) végeztük a „vegan” (Oksanen és mtsai., 2022) és az „indicspecies” (De Caceres és mtsai., 2022) csomagokat használva. Az ábrákat szintén az R szoftverrel készítettük, melyhez a „ggplot2” (Wickham, 2016) és a „yarr” (Phillips, 2016) csomagokat használtuk.

Főkomponens-analíziseket (PCA) végeztünk annak vizsgálatára, hogy a 96 mintában mért háttérparaméterek mutattak-e valamilyen mintázatot a hőmérsékleti kezelésekre, valamint a mintavételi időpontok alapján. A normál eloszlás elérésének érdekében a változókat transzformáltuk, amelyet az 1. táblázat foglal össze.

	<b>Transzformáció</b>
klorofill	$\log(x+1)$
hőmérséklet	-
pH	-
DO	-
Vezetőképesség	-
ammónia	$\log(x+1)$
nitrát	$x^2$
TN	-
SRP	$\log(x+1)$
TP	$\log(x+1)$

1. táblázat: A környezeti paramétereken a normál eloszlás érdekében elvégzett transzformációk

Nonmetrikus többdimenziós skálázással (NMDS) vizsgáltuk a zooplankton összetételét a három kezelési csoport alapján. A statisztikai elemzés előtt a fajok abundancia-adatain Hellinger-transzformációt végeztünk el azok normál eloszlásának elérése céljából. Ezután ADONIS2 elemzéseket végeztünk annak felmérésére, hogy az alkalmazott hőmérsékleti kezelésekre jelentős különbségeket okoztak-e a fajösszetételben, amelyhez 999 permutációt alkalmaztunk. Amennyiben szignifikáns eltéréseket találtunk, páronkénti ADONIS-tesztet végeztünk az egyes kezelésekre összehasonlítására, majd SIMPER-teszt segítségével azonosítottuk azokat a fajokat, amelyek hozzájárultak ehhez a különbséghez. Ezután az NMDS, ADONIS2, páronkénti ADONIS és SIMPER-teszteket elvégeztük a Hellinger-transzformált közösségi paramétereken (abundancia, biomassza, Shannon-diverzitás, inverz Simpson-diverzitás, Pielou-egyenletesség, Simpson-egyenletesség, fajgazdagság) is. Továbbá az említett teszteket megismételtük mind az abundancia adatokon, mind a közösségi paramétereken az idő függvényében is.

A különböző kezelésekre és dátumokra szempontjából legrelevánsabb zooplankton fajokat azonosítására indikátorfaj-analízist (IndVal) végeztünk. Ennél a tesztnél az „A” és „B” faktorok a specificitást (egy faj egy adott kezeléshez való tartozásának valószínűségét),

illetve a hűséget (az adott faj előfordulásának valószínűségét egy kezeléson belül) jelölik.

Kétutas faktoriális ANOVA-val (varianciaanalízis) vizsgáltuk, hogy a kezelések, a mintavételi időpontok és ezek interakciója milyen hatással volt az egyedsűrűségre, a biomasszára és a különböző diverzitás értékekre. Az ANOVA-tesztek eredményeiről kombinált ábrát készítettünk, mely egyszerre mutatja a független változók főhatását, valamint az interakciójukat is, két változatban (Kezelés\*Dátum/Dátum\*Kezelés). Az első interakciós ábrán mindegyik paraméter esetén betűs jelölési módszer mutatja, hogy az egyes dátumokon van-e statisztikailag szignifikáns ( $p \leq 0,05$ ) különbség a kezelések között. Ezt az információt egyutas ANOVA-tesztekkel nyertük ki. A jelöléseket és jelentésüket a 2. táblázat tartalmazza.

<b>Jelölő</b>	<b>Szignifikáns különbség</b>
a	K-K+3
b	K-K+5
c	K-K+3 és K+5
d	K+3-K+5
e	K+5-K és K+3
f	nincs

*2. táblázat: Az ábrák szignifikancia jelölői és jelentésük*

### 3. Eredmények

#### 3.1. Környezeti paraméterek

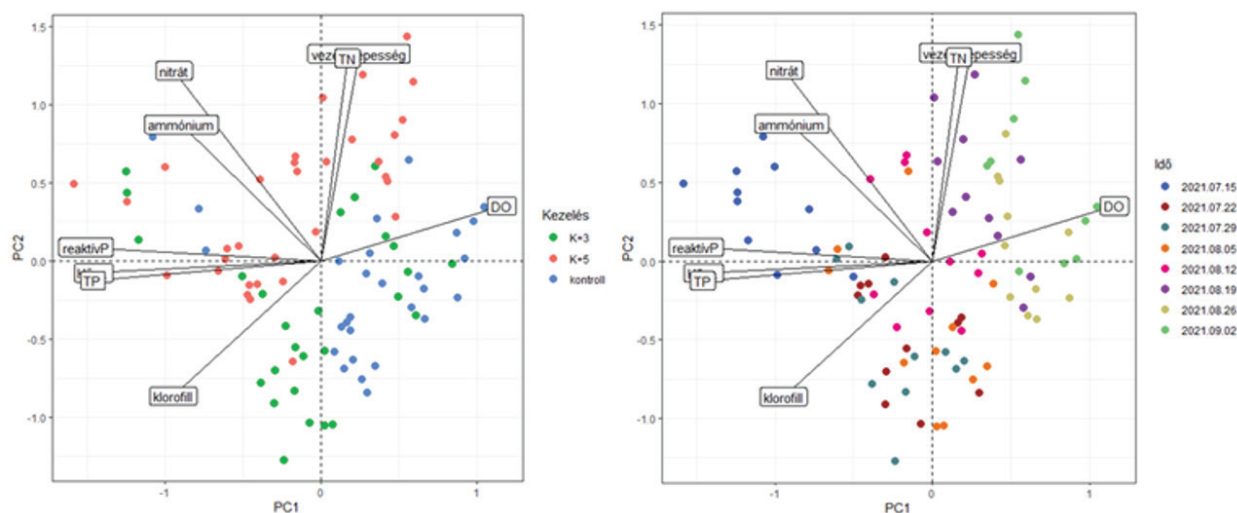
A kísérlet során a klorofill koncentrációja 0 és 3,60  $\mu\text{g L}^{-1}$  (átlag (M) =  $1,40 \pm 0,90$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ), a pH 8,40 és 9 (M =  $8,70 \pm 0,10$ ), az oldott oxigén (DO) koncentráció 7 és 8,20  $\text{mg L}^{-1}$  (M =  $8,20 \pm 0,60$   $\text{mg L}^{-1}$ ), a vezetőképesség 648,80 és 926  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (M =  $771,60 \pm 63,70$   $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), az ammónia koncentráció 10,70 és 60,30  $\mu\text{g L}^{-1}$  (M =  $23,90 \pm 9,70$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ), a nitrát koncentráció 168,70 és 264,40  $\mu\text{g L}^{-1}$  (M =  $228 \pm 20,80$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ), az össznitrogén (TN) koncentráció 406,90 és 664,80  $\mu\text{g L}^{-1}$  (M =  $554 \pm 44,90$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ), az ortofoszfát (SRP) koncentráció 1 és 18,90  $\mu\text{g L}^{-1}$  (M =  $3,60 \pm 3,40$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ), végül az összfoszfor (TP) koncentráció 7,40 és 43  $\mu\text{g L}^{-1}$  (M =  $14,70 \pm 7,40$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ) értékek között változott. A vízhőmérséklet a kontrollban 16,80 és 26,30 °C (M =  $22,38 \pm 2,96$  °C), a K+3-ban 19,90 és 28,80 °C (M =  $25,27 \pm 2,94$  °C), a K+5-ben pedig 22 és 30,80 °C (M =  $27,26 \pm 2,93$  °C) között alakult (3. táblázat).

	Hőmérséklet	Klorofill	pH	DO	Vezetőképesség
Mértékegység	°C	$\mu\text{g L}^{-1}$		$\text{mg L}^{-1}$	$\mu\text{S cm}^{-1}$
Min.	16,8	0,0	8,4	7,0	648,8
Max.	30,8	3,6	9,0	9,6	925,0
Átlag	24,9	1,4	8,7	8,2	771,6
Szórás	3,6	0,9	0,1	0,6	63,7

	Ammónia	Nitrát	TN	SRP	TP
Mértékegység	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
Min.	10,7	168,7	406,9	1,0	7,4
Max.	60,3	264,4	664,8	18,9	43,0
Átlag	23,9	228,0	554,0	3,6	14,7
Szórás	9,7	20,8	44,9	3,4	7,4

3. táblázat: A környezeti paraméterek minimuma, maximuma, átlaga és szórása

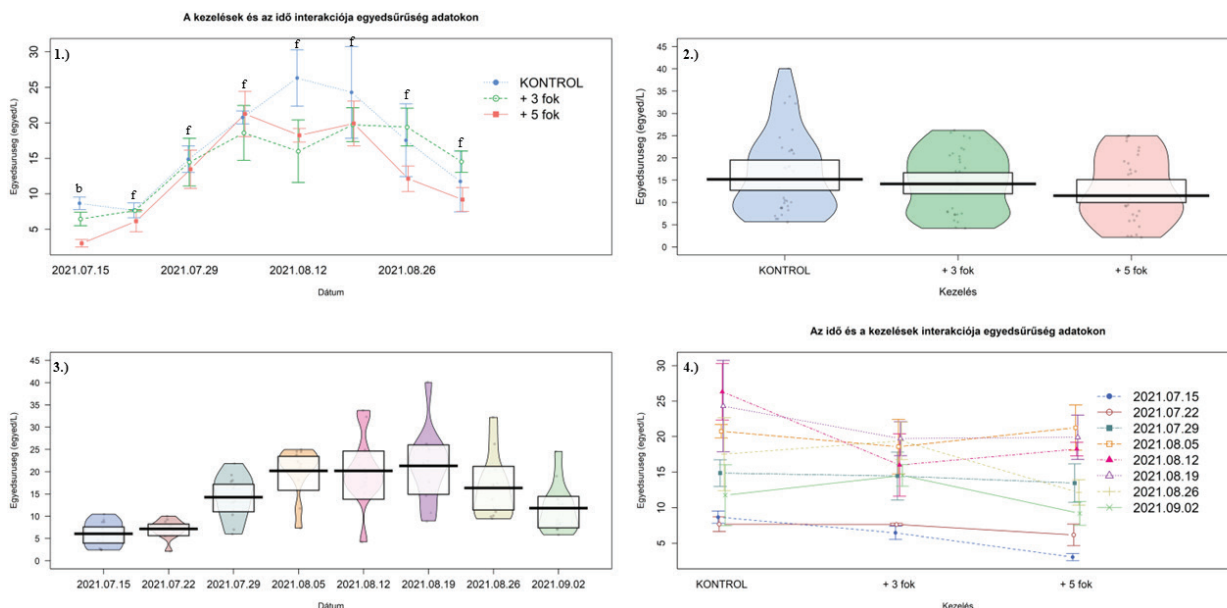
A főkomponens-analízisben (3. ábra) az első két tengely összesen 61,46%-ban magyarázta a környezeti paraméterek és a kezelések, valamint az idő varianciáját. Ez az érték az első tengelyen 37,84%, a másodikon pedig 23,62%. Az első tengely mentén a legerősebb magyarázó a változó hőmérséklet ( $r = -1,46$ ) és az oldott oxigén ( $r = 1,16$ ) volt. A második tengellyel a klorofill mutatta a legerősebb negatív korrelációt ( $r = -0,86$ ), valamint a vezetőképesség ( $r = 1,32$ ) mutatta a legerősebb pozitív korrelációt.



3. ábra: A környezeti paraméterek főkomponens analízise kezelés és mintavételi dátum szerint

### 3.2. Közösséget jellemző paraméterek

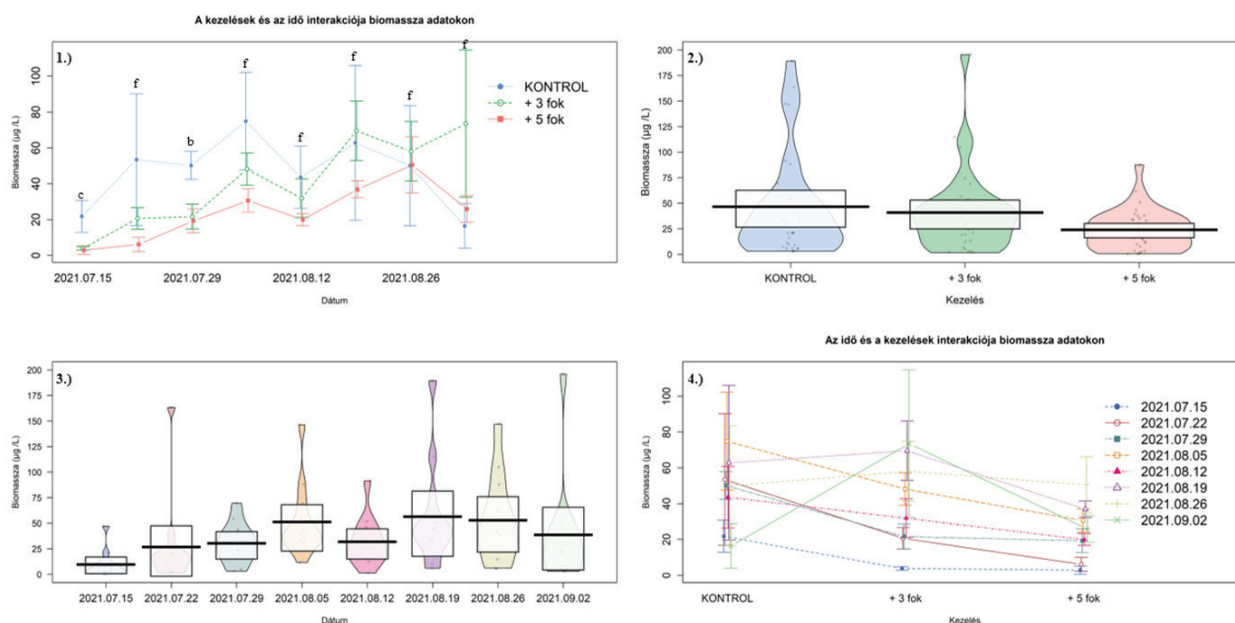
Az összegyedszám 31,08 és 1608,76 egyed/L között változott a kontrollcsoportban ( $M = 354,97 \pm 385,22$  egyed/L), 17,76 és 686,72 egyed/L között a K+3 csoportban ( $M = 259,05 \pm 208,41$  egyed/L), valamint 4,44 és 624,56 egyed/L között a K+5 csoportban ( $M = 218,95 \pm 205,09$ ) (4. táblázat). A kísérlet időtartama során az egyedsűrűség értékei 4,44 és 1608,76 egyed/L között mozogtak ( $M = 277,65 \pm 282,16$  egyed/L). A minimum értéket 2021.07.22-én, a kísérlet 2. hetén tapasztaltuk, míg a maximumot 2021.08.19-én, a kísérlet 6. hetén érték el az értékek (5. táblázat). A kétutas faktoriális ANOVA során a kezelések főhatás analízise kimutatta, hogy a K+5 csoportban az egyedsűrűség értékei szignifikánsan alacsonyabbak voltak, mint a kontrollban ( $p = 0,05$ ). A dátumok főhatás analízise azt mutatta, hogy az idő is szignifikáns hatással volt az egyedsűrűségekre ( $p < 0,001$ ). A kezelések és az idő között nem volt statisztikailag szignifikáns interakció. A kezelések és az idő egyedsűrűségekre kifejtett főhatását, valamint a független változók interakcióját a 4. ábra mutatja be.



4. ábra Az egységsűrűség adatokon végzett kétutas faktoriális ANOVA eredményeinek grafikus ábrázolása. 1. Kezelés-Dátum interakció, szignifikancia jelölökkel. *b* – K+5 szignifikánsan különbözik a kontrolltól, *f* - nincs szignifikáns különbség a kezelések között. 2. Kezelés főhatás. 3. Mintavételi dátum főhatás. 4. Dátum-Kezelés interakció.

A legkisebb biomassza érték 2,81, míg a legnagyobb 189,46  $\mu\text{g/L}$  volt a kontrollcsoportban ( $M = 46,64 \pm 50,42 \mu\text{g/L}$ ). Ugyanezen közösségi paraméter értéke 1,32 és 195,85  $\mu\text{g/L}$  között változott a K+3 csoportban ( $M = 40,93 \pm 39,42 \mu\text{g/L}$ ), valamint 0,34 és 87,77  $\mu\text{g/L}$  között a K+5 csoportban ( $M = 24,01 \pm 19,82 \mu\text{g/L}$ ) (4. táblázat). A kísérlet időtartama során a biomassza értékei 0,34 és 195,85  $\mu\text{g/L}$  között mozogtak ( $M = 37,19 \pm 39,47 \mu\text{g/L}$ ). A minimum értéket 2021.07.15-én, a kísérlet 1. hetén tapasztaltuk, míg a maximumot 2021.09.02-án, a kísérlet 8. hetén érték el az értékek (5. táblázat).

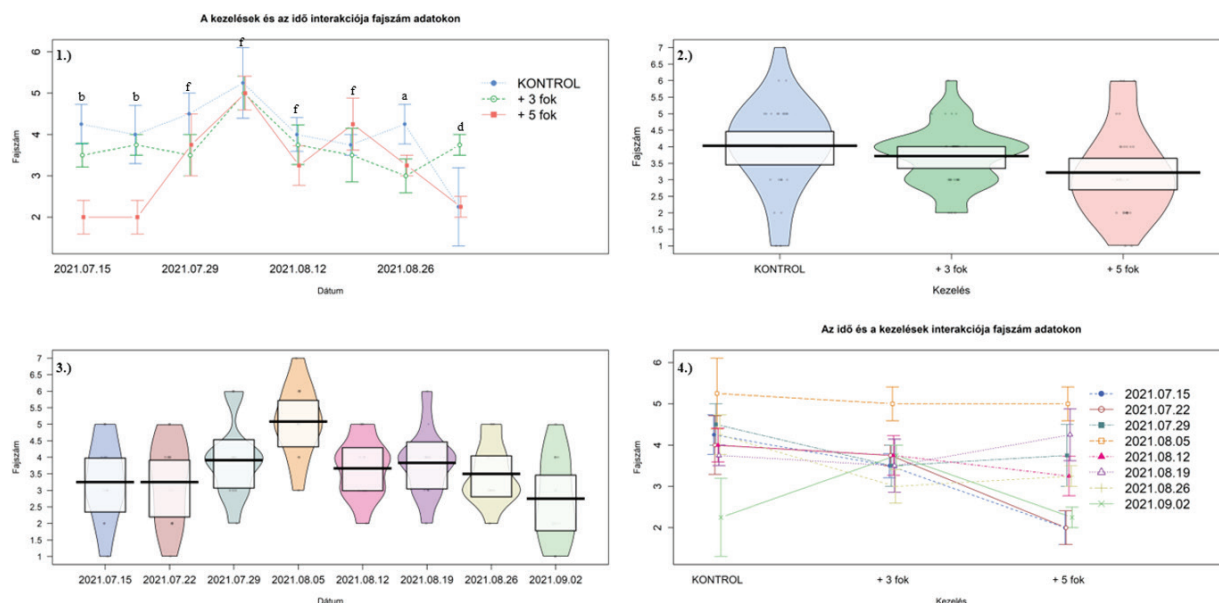
A kétutas faktoriális ANOVA során a kezelések főhatás-analízise kimutatta, hogy a K+5 csoportban a biomassza értékei szignifikánsan alacsonyabbak voltak, mint a kontrollban ( $p = 0,03$ ). A dátumok főhatás-analízise azt mutatta, hogy az idő is szignifikáns hatással volt a biomasszára ( $p < 0,001$ ). A kezelések és az idő között nem volt statisztikailag szignifikáns interakció. A kezelések és az idő biomasszára kifejtett főhatását, valamint a független változók interakcióját az 5. ábra mutatja be.



5. ábra: A biomassza adatokon végzett kétutas faktoriális ANOVA eredményeinek grafikus ábrázolása. 1. Kezelés-Dátum interakció, szignifikancia jelölökkel. b – K+5 szignifikánsan különbözik a kontrolltól, c - K+3 és K+5 is szignifikánsan különbözik K-tól, f - nincs szignifikáns különbség a kezelések között. 2. Kezelés főhatás. 3. Mintavételi dátum főhatás.

4. Dátum-Kezelés interakció.

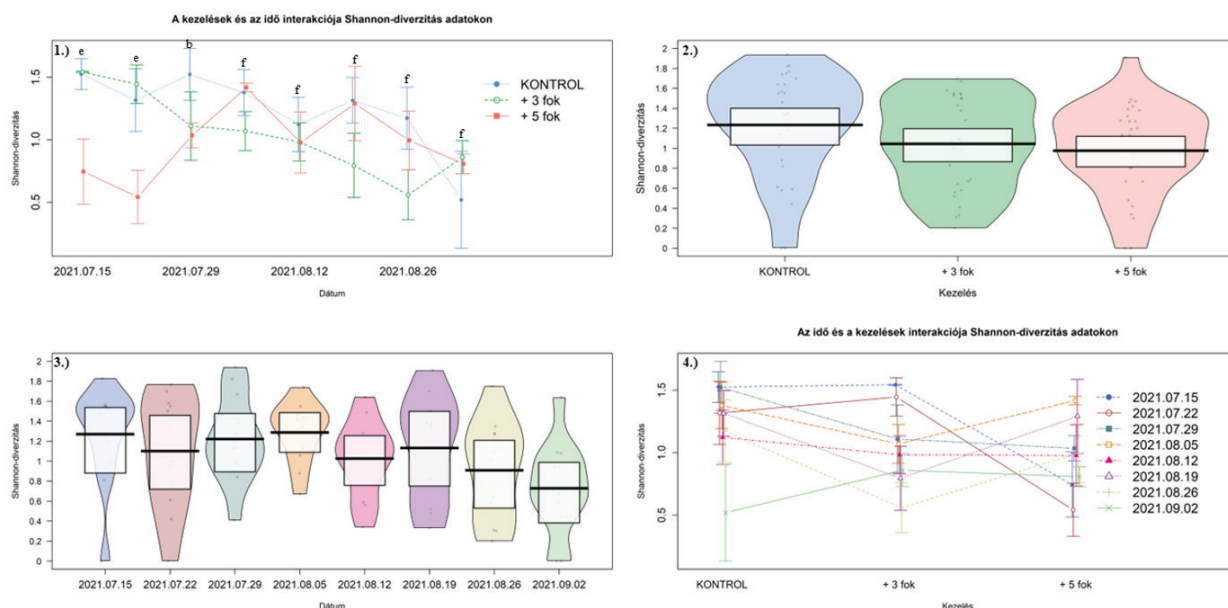
A fajgazdagság 1 és 7 között változott a kontrollban ( $M = 4,03 \pm 1,36$  db faj), 2 és 6 ( $M = 3,72 \pm 0,92$  db faj) között a K+3 csoportban, míg ennek legkisebb és legnagyobb értéke jellemzően 1 és 6 volt a K5 csoportban ( $M = 3,22 \pm 1,34$  db faj) (4. táblázat). A kísérlet időtartama során a fajszám értékei 1 és 7 db faj között mozogtak ( $M = 3,66 \pm 1,26$  db faj). A minimum értéket 2021.07.15-én, a kísérlet 1. hetén, 2021.07.22-én, a kísérlet 2. hetén, valamint 2021.09.02-én, a kísérlet utolsó hetén tapasztaltuk, míg a maximumot 2021.08.05-én, a kísérlet 4. hetén érték el az értékek (5. táblázat). A kétutas faktoriális ANOVA során a kezelések főhatás-analízise kimutatta, hogy a K+5 csoportban a fajszám értékei szignifikánsan alacsonyabbak voltak, mint a kontrollban ( $p = 0,006$ ). A dátumok főhatás-analízise azt mutatta, hogy az idő is szignifikáns hatással volt a fajszámra ( $p < 0,001$ ). A kezelések és az idő között nem volt statisztikailag szignifikáns interakció. A kezelések és az idő fajszámra kifejtett főhatását, valamint a független változók interakcióját a 6. ábra mutatja be.



6. ábra: A fajszám adatokon végzett kétutas faktoriális ANOVA eredményeinek grafikus ábrázolása.  
 1. Kezelés-Dátum interakció, szignifikancia jelölőkkel. a - K+3 szignifikánsan különbözik K-tól, b - K+5 szignifikánsan különbözik a kontrolltól, f - nincs szignifikáns különbség a kezelések között.  
 2. Kezelés főhatás. 3. Mintavételi dátum főhatás. 4. Dátum-Kezelés interakció.

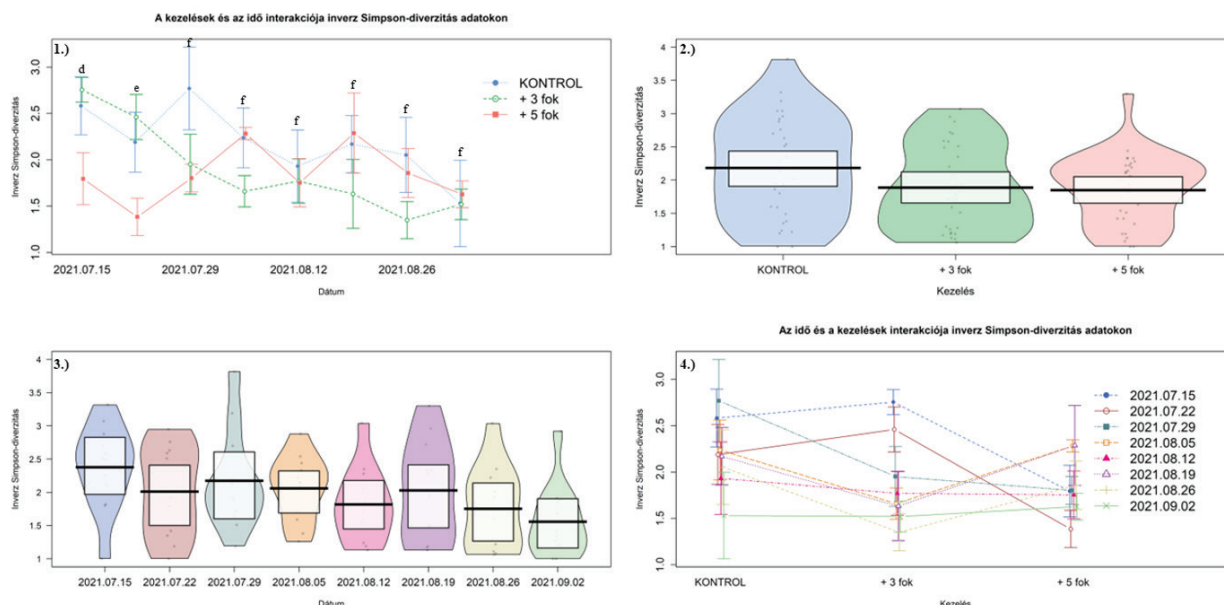
A Shannon-diverzitás értékei 0 és 1,94 között változtak a kontrollcsoportban ( $M = 1,23 \pm 0,52$ ). A K+3 csoportban a legkisebb érték 0,20, míg a legnagyobb 1,70 volt ( $M = 1,05 \pm 0,45$ ). Az érték 0 és 1,91 között változott a K+5 csoportban ( $M = 0,98 \pm 0,45$ ) (4. táblázat).

A kísérlet időtartama során a Shannon-diverzitás értékei 0 és 1,94 között mozogtak ( $M = 1,09 \pm 0,48$  db faj). A minimum értéket 2021.07.15-én, a kísérlet 1. hetén, 2021.07.22-én, a kísérlet 2. hetén, valamint 2021.09.02-án, a kísérlet 8. hetén tapasztaltuk, míg a maximumot 2021.08.05-én, a kísérlet 4. hetén érték el az értékek (5. táblázat). A kétutas faktoriális ANOVA során a kezelések főhatás analízise kimutatta, hogy a K+5 csoportban a Shannon-diverzitásértékei szignifikánsan alacsonyabbak voltak, mint a kontrollban ( $p = 0,04$ ). A dátumok főhatás analízise azt mutatta, hogy az idő is szignifikáns hatással volt a Shannon-diverzitásra ( $p = 0,02$ ). A kezelések és az idő interakciója is statisztikailag szignifikáns volt ( $p = 0,02$ ). A kezelések és az idő Shannon-diverzitásra kifejtett főhatását, valamint a független változók interakcióját a 7. ábra mutatja be.



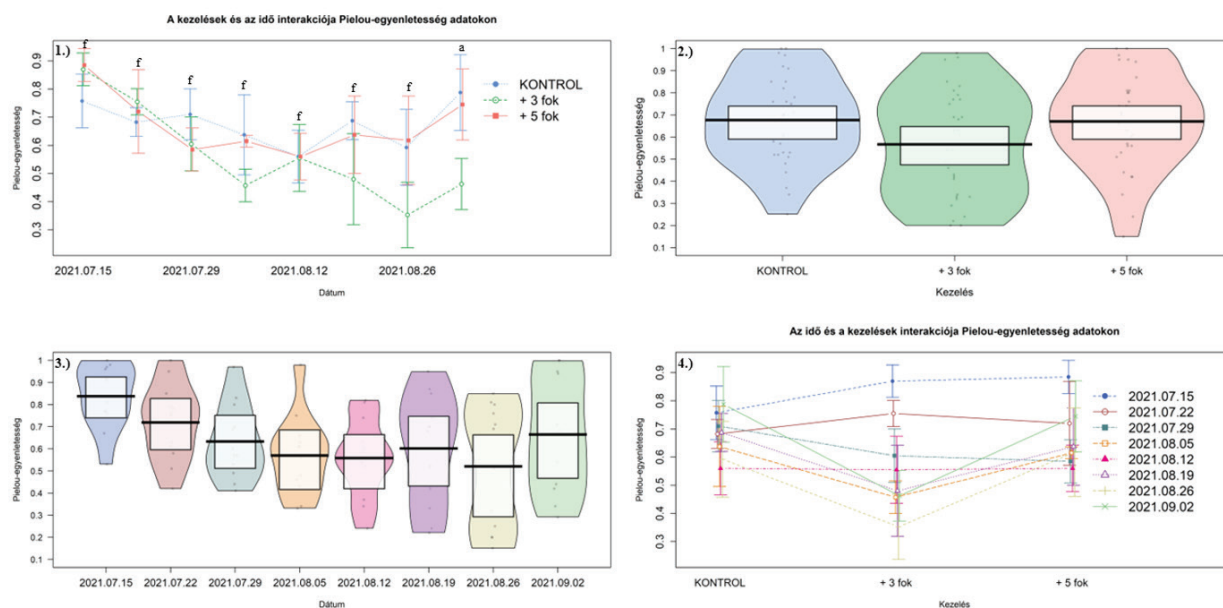
7. ábra: A Shannon-diverzitás adatokon végzett kétutas faktoriális ANOVA eredményeinek grafikus ábrázolása. 1. Kezelés-Dátum interakció, szignifikancia jelölőkkel. b - K+5 szignifikánsan különbözik a kontrolltól, e - K+5 szignifikánsan különbözik K-tól és K+3-tól is, f - nincs szignifikáns különbség a kezelések között. 2. Kezelés főhatás. 3. Mintavételi dátum főhatás. 4. Dátum-Kezelés interakció.

Az inverz Simpson-diverzitás értékei 1 és 3,82 között változtak a kontrollcsoportban ( $M = 2,18 \pm 0,75$ ). A K+3 csoportban a legkisebb érték 1,06, míg a legnagyobb 3,07 volt ( $M = 1,89 \pm 0,63$ ). Az érték 1 és 3,30 között változott a K+5 csoportban ( $M = 1,85 \pm 0,52$ ) (4. táblázat). A kísérlet időtartama során az inverz Simpson-diverzitás értékei 1 és 3,82 között mozogtak ( $M = 1,97 \pm 0,65$ ). A minimum értéket 2021.07.15-én, a kísérlet 1. hetén, 2021.07.22-én, a kísérlet 2. hetén, valamint 2021.09.02-án, a kísérlet 8. hetén tapasztaltuk, míg a maximumot 2021.07.29-én, a kísérlet 3. hetén érték el az értékek (5. táblázat). A kétutas faktoriális ANOVA során a kezelések főhatás-analízise kimutatta, hogy az inverz Simpson-diverzitás értékei esetében a kezelések között nem volt statisztikailag szignifikáns különbség. A dátumok főhatás-analízise azt mutatta, hogy az idő szignifikáns hatással volt az inverz Simpson-diverzitásra ( $p = 0,04$ ). A kezelések és az idő között nem volt statisztikailag szignifikáns interakció. A kezelések és az idő inverz Simpson-diverzitásra kifejtett főhatását, valamint a független változók interakcióját a 8. ábra mutatja be.



8. ábra: Az inverz Simpson-diverzitás adatokon végzett kétutas faktoriális ANOVA eredményeinek grafikus ábrázolása. 1. Kezelés-Dátum interakció, szignifikancia jelölőkkel. d - K+5 szignifikánsan különbözik K+3-tól, e - K+5 szignifikánsan különbözik K-tól és K+3-tól is, f - nincs szignifikáns különbség a kezelések között. 2. Kezelés főhatás. 3. Mintavételi dátum főhatás. 4. Dátum-Kezelés interakció.

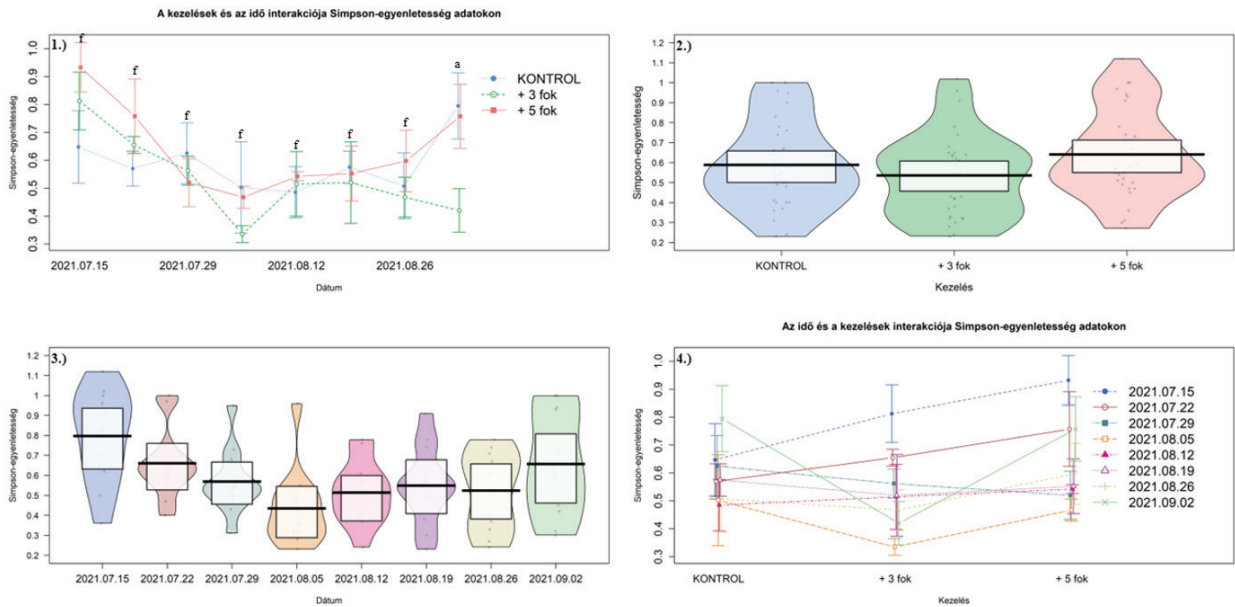
A Pielou-egyenletesség értékei 0,25 és 1 között változtak a kontrollcsoportban ( $M = 0,68 \pm 0,20$ ). A K+3 csoportban a legkisebb érték 0,20, míg a legnagyobb 0,98 volt ( $M = 0,57 \pm 0,24$ ). Az érték 0,15 és 1 között változott a K+5 csoportban ( $M = 0,67 \pm 0,22$ ) (4. táblázat). A kísérlet időtartama során a Pielou-egyenletesség értékei 0,15 és 1 között mozogtak ( $M = 0,64 \pm 0,22$ ). A minimum értéket 2021.08.26-án, a kísérlet 7. hetén tapasztaltuk, míg a maximumot 2021.07.15-én, a kísérlet 1. hetén, 2021.07.22-én, a kísérlet 2. hetén, valamint 2021.09.02-án, a kísérlet 8. hetén érték el az értékek (5. táblázat). A kétutas faktoriális ANOVA során a kezelések főhatás-analízise kimutatta, hogy a Pielou-egyenletesség értékei esetében a kezelések között nem volt statisztikailag szignifikáns különbség. A dátumok főhatás-analízise azt mutatta, hogy az idő szignifikáns hatással volt a Pielou-egyenletességre ( $p = 0,01$ ). A kezelések és az idő között nem volt statisztikailag szignifikáns interakció. A kezelések és az idő Pielou-egyenletességre kifejtett főhatását, valamint a független változók interakcióját a 9. ábra mutatja be.



9. ábra: A Pielou-egyenletesség adatokon végzett kétutas faktoriális ANOVA eredményeinek grafikus ábrázolása. 1. Kezelés-Dátum interakció, szignifikancia jelölőkkel. a - K+3 szignifikánsan különbözik K-tól, f - nincs szignifikáns különbség a kezelések között. 2. Kezelés főhatás. 3. Mintavételi dátum főhatás. 4. Dátum-Kezelés interakció.

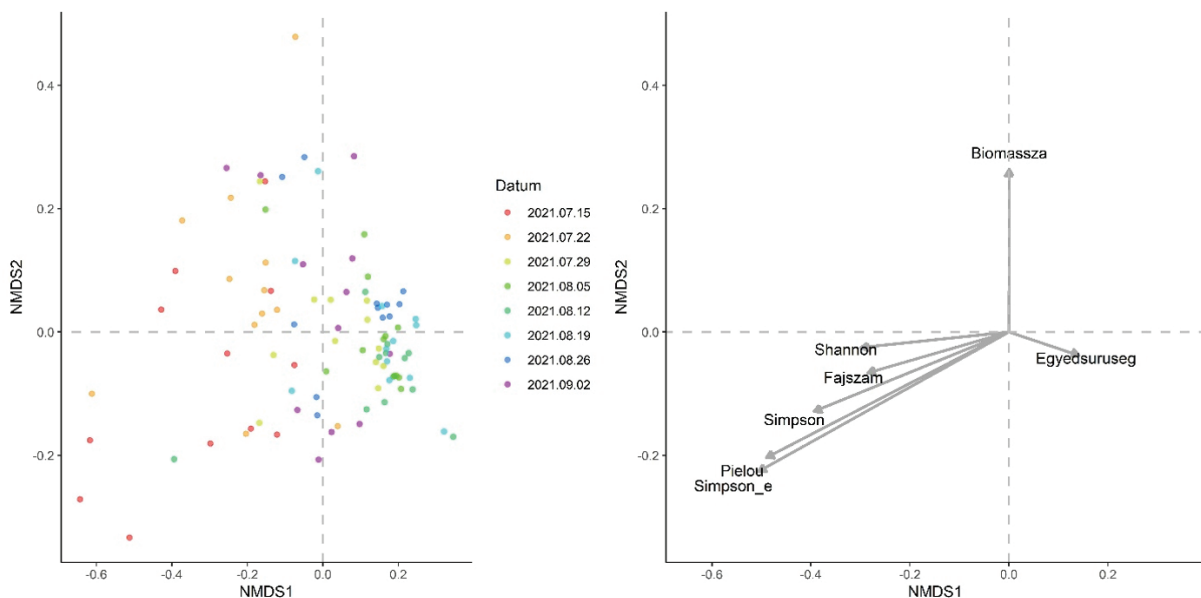
A Simpson-egyenletesség értékei 0,23 és 1 között változtak a kontrollcsoportban ( $M = 0,59 \pm 0,22$ ). A K+3 csoportban a legkisebb érték 0,23, míg a legnagyobb 1,02 volt ( $M = 0,54 \pm 0,21$ ). Az érték 0,27 és 1,12 között változott a K+5 csoportban ( $M = 0,64 \pm 0,22$ ) (4. táblázat). A kísérlet időtartama során a Simpson-egyenletesség értékei 0,23 és 1,12 között mozogtak ( $M = 0,59 \pm 0,22$ ). A minimum értéket 2021.08.05-én, a kísérlet 4. hetén, valamint 2021.08.19-én, a kísérlet 6. hetén tapasztaltuk, míg a maximumot 2021.07.15-én, a kísérlet 1. hetén érték el az értékek (5. táblázat). A kétutas faktoriális ANOVA során a kezelések főhatás-analízise kimutatta, hogy a Simpson-egyenletesség értékei esetében a kezelések között nem volt statisztikailag szignifikáns különbség. A dátumok főhatás-analízise azt mutatta, hogy az idő szignifikáns hatással volt a Simpson-egyenletességre ( $p = 0,001$ ). A kezelések és az idő között nem volt statisztikailag szignifikáns interakció. A kezelések és az idő Simpson-egyenletességre kifejtett főhatását, valamint a független változók interakcióját a 10. ábra mutatja be.

### 3. Eredmények



10. ábra: A Simpson-egyenletesség adatokon végzett kétutas faktoriális ANOVA eredményeinek grafikus ábrázolása. 1. Kezelés-Dátum interakció, szignifikancia jelölőkkel. a - K+3 szignifikánsan különbözik K-tól, f - nincs szignifikáns különbség a kezelések között. 2. Kezelés főhatás. 3. Mintavételi dátum főhatás. 4. Dátum-Kezelés interakció.

A közösségi metrikák kezelés alapú NMDS-elemzése nem mutatott szignifikáns különbséget. Azonban a közösségi metrikák az elvégzett NMDS-elemzések (11. ábra) alapján szignifikánsan elkülönültek az idő tekintetében (ADONIS2 p=0,001). A SIMPER-teszt alapján a kezelések közti különbségekhez a fajszám, az egyedsűrűség, az inverz Simpson-diverzitás és a Pielou-egyenletesség járultak hozzá a legnagyobb mértékben.



11. ábra: A mintavételi dátumok közösségi paraméter alapú NMDS analízise

### 3. Eredmények

	Egyedsűrűség	Biomassza	Fajszám	Shamon- diverzitás	Inverz Simpson- diverzitás	Pielou-egyenletesség	Simpson- egyenletesség
Mértékegység	egyed L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	db				
<b>Kontrol</b>							
Min.	31,08	2,81	1,00	0,00	1,00	0,25	0,23
Max.	1608,76	189,46	7,00	1,94	3,82	1,00	1,00
Átlag	354,97	46,64	4,03	1,23	2,18	0,68	0,59
Szórás	385,22	50,42	1,36	0,52	0,75	0,20	0,22
<b>+ 3 fok</b>							
Min.	17,76	1,32	2,00	0,20	1,06	0,20	0,23
Max.	686,72	195,85	6,00	1,70	3,07	0,98	1,02
Átlag	259,05	40,93	3,72	1,05	1,89	0,57	0,54
Szórás	208,41	39,42	0,92	0,45	0,63	0,24	0,21
<b>+ 5 fok</b>							
Min.	4,44	0,34	1,00	0,00	1,00	0,15	0,27
Max.	624,56	87,77	6,00	1,91	3,30	1,00	1,12
Átlag	218,95	24,01	3,22	0,98	1,85	0,67	0,64
Szórás	205,09	19,82	1,34	0,45	0,52	0,22	0,22

4. táblázat: A közösségi metrikák minimuma, maximuma, átlaga és szórása kezelések szerint

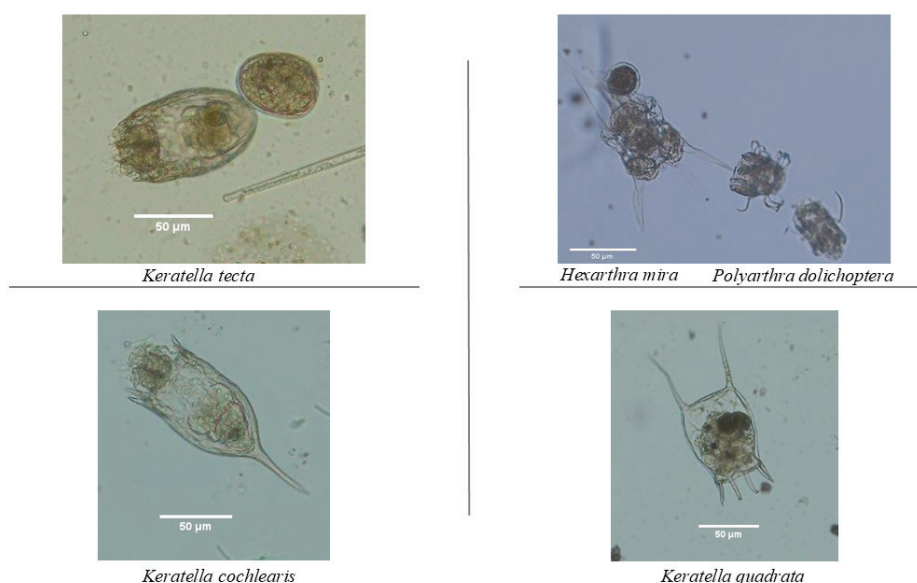
### 3. Eredmények

	Egyedsűrűség	Biomassza	Fajszám	Shannon- diverzitás	Inverz Simpson- diverzitás	Pielou-egyenletesség	Simpson- egyenletesség
Mértékegység	egyed L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	db				
<b>2021.07.15</b>							
Min.	5,92	0,34	1,00	0,00	1,00	0,53	0,36
Max.	109,52	47,14	5,00	1,83	3,32	1,00	1,12
Átlag	43,91	9,51	3,25	1,27	2,38	0,84	0,80
Szórás	35,09	13,27	1,22	0,49	0,63	0,14	0,23
<b>2021.07.22</b>							
Min.	4,44	1,07	1,00	0,00	1,00	0,42	0,40
Max.	100,64	163,50	5,00	1,77	2,95	1,00	1,00
Átlag	55,13	26,75	3,25	1,10	2,01	0,72	0,66
Szórás	25,88	44,27	1,29	0,56	0,67	0,17	0,17
<b>2021.07.29</b>							
Min.	35,52	3,13	2,00	0,41	1,19	0,41	0,31
Max.	479,52	69,59	6,00	1,94	3,82	0,97	0,95
Átlag	225,95	30,38	3,92	1,22	2,18	0,63	0,57
Szórás	136,72	19,53	1,16	0,43	0,74	0,17	0,16
<b>2021.08.05</b>							
Min.	53,28	11,38	3,00	0,67	1,26	0,33	0,23
Max.	624,56	146,57	7,00	1,74	2,88	0,98	0,96
Átlag	435,37	51,21	5,08	1,29	2,06	0,57	0,43
Szórás	181,58	36,15	1,08	0,30	0,49	0,18	0,19
<b>2021.08.12</b>							
Min.	17,76	1,32	2,00	0,34	1,13	0,24	0,24
Max.	1141,08	91,51	5,00	1,64	3,04	0,82	0,78
Átlag	463,24	31,82	3,67	1,03	1,82	0,56	0,51
Szórás	327,98	23,79	0,89	0,38	0,55	0,18	0,16
<b>2021.08.19</b>							
Min.	78,44	5,86	2,00	0,33	1,13	0,22	0,23
Max.	1608,76	189,46	6,00	1,91	3,30	0,95	0,91
Átlag	515,66	56,40	3,83	1,13	2,03	0,60	0,55
Szórás	399,31	50,73	1,03	0,52	0,74	0,25	0,19
<b>2021.08.26</b>							
Min.	88,80	5,56	2,00	0,20	1,06	0,15	0,24
Max.	1037,48	147,34	5,00	1,75	3,04	0,85	0,78
Átlag	313,88	52,88	3,50	0,91	1,75	0,52	0,52
Szórás	286,33	42,55	0,90	0,49	0,63	0,28	0,19
<b>2021.09.02</b>							
Min.	34,04	2,81	1,00	0,00	1,00	0,29	0,30
Max.	603,84	195,85	5,00	1,64	2,92	1,00	1,00
Átlag	168,10	38,59	2,75	0,73	1,56	0,66	0,66
Szórás	165,64	52,51	1,29	0,46	0,54	0,26	0,26

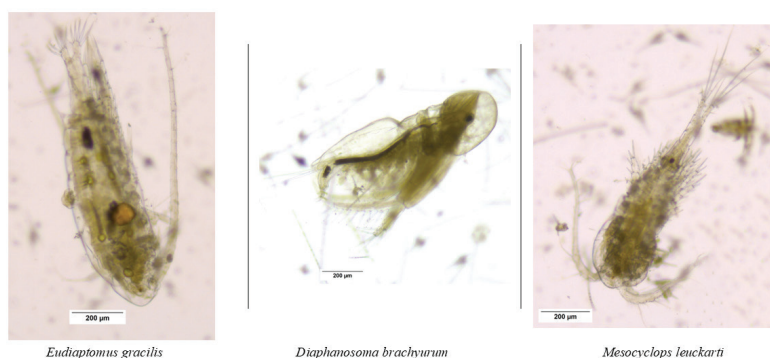
5. táblázat: A közösségi metrikák minimuma, maximuma, átlaga és szórása dátumok szerint

### 3.3. Közösségi összetétel

Mintáinkban összesen kilenc fajt azonosítottunk: *Hexarthra mira*, *Polyarthra dolichoptera*, *Keratella tecta*, *Keratella cochlearis*, *Keratella quadrata* (12. ábra), *Mesocyclops leuckarti*, *Eudiaptomus gracilis*, *Diaphanosoma brachyurum* (13. ábra). A zooplankton fajok alapvetően három csoportba sorolhatók: kerekeshéjúak (Rotifera), evezőlábú rákok (Copepoda), ágascsapú rákok (Cladocera), melyek mindegyike képviselve volt. A copepodák Nauplius lárvaikat, valamint C1-C5 copepodit stádiumokat a vizsgálatok szempontjából egy csoportnak vettük Copepoda stádiumok néven. Az egyes fajok átlagos abundancia értékeit a [6. táblázat](#) foglalja össze, relatív abundanciájukat pedig a [7. táblázat](#).

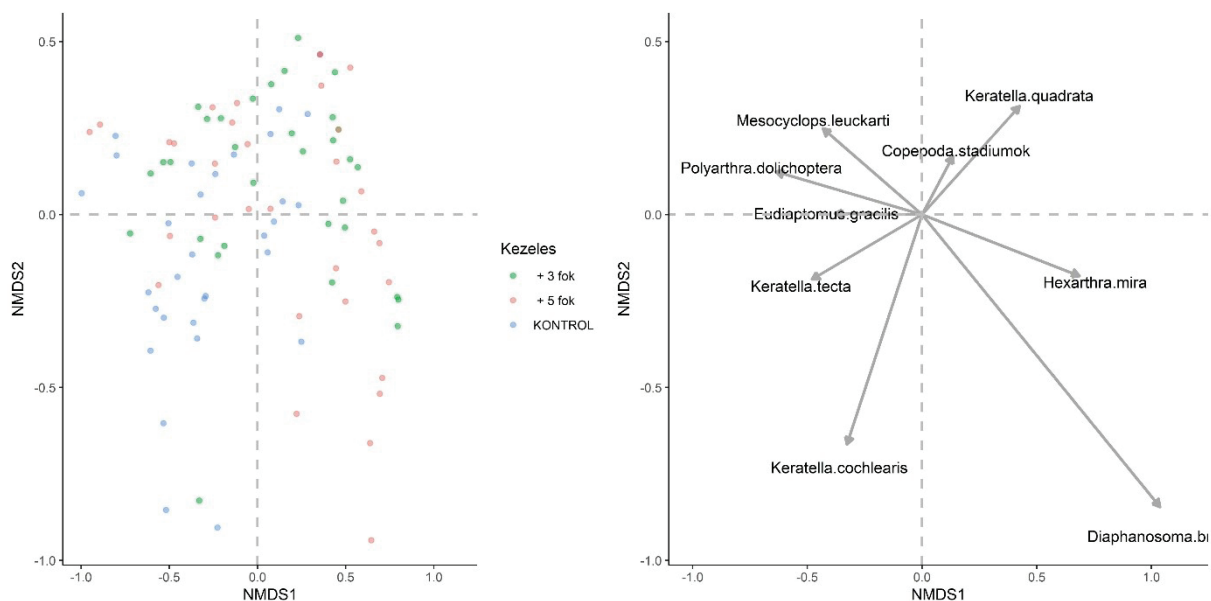


12. ábra: A mintákban megtalálható kerekeshéjúak fajok (Maroskövi Beáta fotói)



13. ábra: A mintákban megtalálható planktonikus rák fajok (Bischof-Weisz Dorottya fotói)

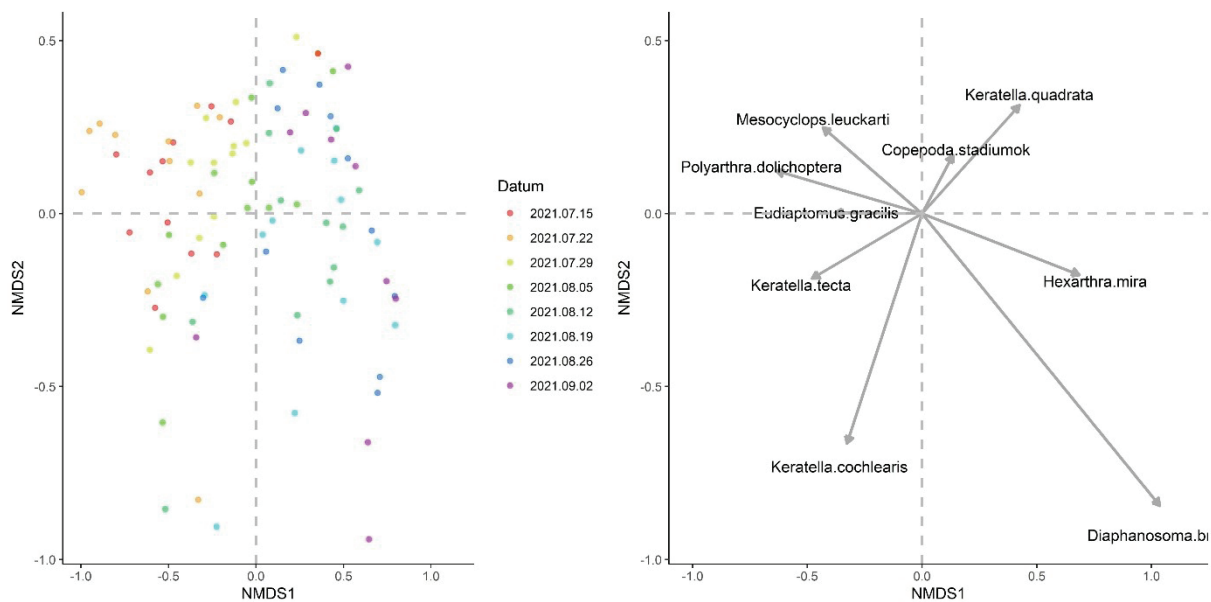
Az abundancia adatokon végzett NMDS elemzések (14. ábra) statisztikailag szignifikáns különbségeket tártak fel a fajösszetételben a hőmérséklet kezelésekre (ADONIS2  $p = 0,001$ ) között. A kezelésekre vonatkozó páronkénti ADONIS-teszt eredményei: K és K+3:  $p = 0,003$ ; K és K+5:  $p = 0,003$ ; K+3 és K+5:  $p = 0,22$ . A SIMPER-teszt alapján a kezelésekek közötti különbségekhez leginkább a következő fajok járultak hozzá: *Keratella cochlearis*, *Keratella tecta*, *Diaphanosoma brachyurum*. Három fajt azonosítottunk indikátorfajként az IndVal analízissel: *Diaphanosoma sp.* a K+5 csoport (  $p < 0,001$  ), *Keratella cochlearis* a kontroll (  $p < 0,001$  ) és *Keratella tecta* a K és K+3 csoportok esetében (  $p = 0,02$  ).



14. ábra: A kezelésekek abundancia alapú NMDS analízise

Az abundancia adatokon végzett NMDS elemzések (14. ábra) statisztikailag szignifikáns különbségeket tártak fel a fajösszetételben az időpontok (ADONIS2  $p = 0,001$ ) között (SZÁM ábra). A SIMPER-teszt alapján a kezelésekek közötti különbségekhez leginkább a következő fajok járultak hozzá: *Keratella cochlearis*, *Keratella tecta*, *Diaphanosoma brachyurum*, *Hexarthra mira*, *Polyarthra dolichoptera*. Öt fajt azonosítottunk indikátorfajként az IndVal analízissel: *Diaphanosoma sp.* 2021.08.19-2021.09.02 (  $p < 0,001$  ), *Keratella cochlearis* 2021.08.05-2021.08.19 (  $p = 0,003$  ), *Keratella tecta* 2021.07.15-2021.08.12 (  $p < 0,001$  ), *Hexarthra mira* 2021.08.05-2021.09.02 (  $p < 0,001$  ), és *Polyarthra dolichoptera* 2021.07.15-2021.08.26 (  $p = 0,03$  ).

### 3. Eredmények



15. ábra: A mintavételi dátumok egyedsűrűség alapú NMDS analízise

	<i>Hexarthra mira</i>	<i>Polyarthra dolichoptera</i>	<i>Keratella cochlearis</i>	<i>Keratella quadrata</i>	<i>Keratella tecta</i>	<i>Copepoda stádumok</i>	<i>Mesocyclops leuckarti</i>	<i>Eudiaptomus gracilis</i>	<i>Diaphanosoma brachyurum</i>
<b>Kontrol</b>									
Min.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00
Max.	0,21	0,85	0,80	0,00	0,12	1,00	0,24	0,15	0,00
Átlag	0,03	0,27	0,18	0,00	0,02	0,48	0,02	0,01	0,00
Szórás	0,05	0,24	0,22	0,00	0,03	0,29	0,04	0,03	0,00
<b>+ 3 fok</b>									
Min.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00
Max.	0,65	0,55	0,22	0,00	0,50	0,97	0,11	0,11	0,19
Átlag	0,10	0,12	0,03	0,00	0,07	0,66	0,01	0,01	0,01
Szórás	0,18	0,16	0,06	0,00	0,11	0,24	0,03	0,03	0,03
<b>+ 5 fok</b>									
Min.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00
Max.	0,64	0,91	0,37	0,00	0,04	1,00	0,07	0,01	0,83
Átlag	0,09	0,19	0,03	0,00	0,00	0,57	0,01	0,00	0,10,
Szórás	0,15	0,27	0,08	0,00	0,01	0,26	0,02	0,00	0,22

6. táblázat Kezelésenkénti átlag egyedsűrűség (egyed/L)

### 3. Eredmények

	<i>Hexarthra mira</i>	<i>Polyarthra dolichoptera</i>	<i>Keratella cochlearis</i>	<i>Keratella quadrata</i>	<i>Keratella tecta</i>	<i>Copepoda stádumok</i>	<i>Mesocyclops leuckarti</i>	<i>Eudiaptomus gracilis</i>	<i>Diaphanosoma brachyurum</i>
<b>Kontrol</b>									
Min.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,92	0,00	0,00	0,00
Max.	100,64	692,64	889,48	1,48	113,96	549,08	23,68	16,28	0,00
Átlag	12,21	88,38	100,96	0,05	7,35	142,91	2,08	1,02	0,00
Szórás	25,40	145,61	198,66	0,26	22,36	140,74	5,42	3,18	0,00
<b>+ 3 fok</b>									
Min.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,36	0,00	0,00	0,00
Max.	269,36	128,76	76,96	1,48	79,92	620,12	29,60	5,92	39,96
Átlag	33,49	18,69	5,78	0,05	9,02	187,64	1,76	0,28	2,36
Szórás	62,25	30,80	15,85	0,26	17,07	172,59	5,27	1,09	7,44
<b>+ 5 fok</b>									
Min.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,96	0,00	0,00	0,00
Max.	185,00	338,92	230,88	0,00	23,68	457,32	2,96	1,48	82,88
Átlag	29,51	32,98	14,43	0,00	2,04	129,55	0,60	0,09	9,76
Szórás	49,21	70,18	44,97	0,00	5,55	135,18	1,05	0,36	19,27

7. táblázat Kezelésenkénti relatív egyedsűrűség

## 4. Értékelés

A klímaváltozás az édesvízi élőhelyekre, különösen a sekély tavakra jelentős nyomást gyakorol, ami az élőlényközösségek szerveződését, fajgazdagságát és diverzitását is befolyásolja (Carter & Schindler, 2012; Woodward és mtsai. 2010). Kísérletünkben a hőmérséklet-emelkedés hatását modelleztük egy mezokozmosz rendszeren belül, ahol a zooplankton közösségeket vizsgáltuk két különböző felmelegedési forgatókönyv – 3 °C-os és 5 °C-os átlaghőmérséklet-emelkedés – mellett (IPCC, 2021). Az eredmények rávilágítanak arra, hogy a hőmérséklet emelkedése nemcsak a zooplankton mennyiségi mutatóira van hatással, hanem a közösségek biodiverzitására és szerveződésére is, amely így tovább gyűrűzve az egész ökoszisztémára befolyást gyakorolhat.

A kísérleti eredmények világosan kimutatták, hogy a hőmérséklet emelkedése szignifikáns változásokat okozott az egyedsűrűség, a biomassza, a fajgazdagság és a diverzitás terén. A legnagyobb hatást az 5 °C-kal emelt hőmérsékletű kezelés váltotta ki, ahol a közösségi paraméterek jelentősen csökkentek a kontrollhoz képest. Az egyedszám csökkenése, illetve a diverzitás visszaesése már rövid távon is mutatja a hőmérsékleti stressz által kiváltott negatív hatásokat, amelyeket korábbi kutatások is alátámasztanak, különösen a fitoplankton (Pálffy és mtsai. 2021) és a fitobentosz (Lengyel és mtsai. 2023) közösségek esetében, amelyek hasonló környezeti változásokra reagálnak. A kisebb mértékű, 3 °C-os hőmérséklet-emelkedés hatása ugyan nem volt szignifikáns, ám az átlagértékek csökkenő trendjei arra utalnak, hogy a változás itt is elindulhatott, és a közösség érzékenysége tovább fokozódhat egy esetleges hosszabb távú hőmérsékleti stressz alatt (Işkın és mtsai., 2020). A főkomponens-analízis eredményéből is látszik a hőmérséklet kiemelkedő jelentősége, hiszen a környezeti paraméterek közül a hőmérséklet volt a legnagyobb hatással a minták közötti különbségekre, amely összhangban van korábbi megfigyelésekkel (Cremona és mtsai., 2021).

Az ANOVA-tesztek eredményei alapján az idő minden metrika értékeire szignifikáns hatással volt. Az egyedsűrűség és a biomassza értéke júliusban emelkedett, augusztusban érte el a maximumot, majd a kísérlet utolsó hetén mindkettő ismételtelen jelentősen lecsökkent.

A diverzitás értékek közül a fajszám augusztus elejéig nőtt, majd egy augusztus 5-i maximum után a kísérlet végéig csökkent. A Shannon-diverzitás a kísérlet időtartama alatt végig csökkenő tendenciát mutatott, ezzel szemben az inverz Simpson-index értékei a kezelés nagy részében az első heti állapot körül mozogtak, majd az utolsó két hétben tapasztaltunk egy jelentős csökkenést. A Pielou- és a Simpson- egyenletesség esetében a kezelések szinte végig együtt mozogtak, egyedül az utolsó héten volt szignifikáns különbség az értékeik között. A Shannon- és inverz Simpson-diverzitásnál ez épp az ellenkezője volt: a kezdeti szignifikáns különbségek után a negyedik, illetve a harmadik héttől kezdődően a kezelések között nem volt szignifikáns különbség. Végül a fajszám értékeit tekintve a kísérlet első és utolsó két hetében szignifikáns különbségeket találtunk a kezelések között, míg a középső négy hétben (július végétől augusztus közepéig) a kezelések együtt mozogtak. Ugyan a két független változó (kezelés és idő) interakciója összességében nem volt statisztikailag szignifikáns, mégis számos fontos információt tudhattunk meg belőle. A fent leírtakból is látható, hogy a

hőmérséklet rövid távú emelkedésének is már észlelhető hatásai vannak a biodiverzitásra (Arafat és mtsai., 2021). Az édesvizek jelentős biodiverzitási hotspotok, annak ellenére is, hogy a Föld vízkészletének csak kis százalékát teszik ki (Tockner, 2021; Woodward és mtsai., 2010). Épp ezért védelmük kiemelten fontos, hiszen kis mértékű változásnak is jelentős következményei lehetnek (Tockner, 2021; Zhao és mtsai., 2021).

A hőmérsékleti kezelések hatására a kezdeti zooplankton közösség jelentősen átalakult. Míg a K és K+3 csoportokra a kerekeshéreg, főként a *Keratella* dominancia volt jellemző, a K+5-ben már a *Diaphanosoma brachyurum* vette át ezt a szerepet. *A. D. brachyurum* legmagasabb egyedsűrűsége a K+3-as kezelésben volt, mely jelzi, hogy a mérsékelt emelkedett hőmérséklet esetenként kedvező is lehet az élőlényeknek, hiszen növeli produktivitásukat. Azevezőlábúrák relatív egyedsűrűsége is magasabb a fűtött tartályokban a kerekeshéreghez képest. A közösség ilyen irányú eltolódása némileg meglepő eredmény, hiszen több hasonló kísérletben tapasztalták, hogy a hőmérséklet emelkedésének hatására az ágascsapú rákok több esetben teljesen eltűntek, és kerekeshéreg-dominancia alakult ki (Işkın és mtsai., 2020; Gyllström és mtsai., 2005; Šorf és mtsai., 2015). Ez az eltérés is világosan mutatja, hogy szükséges az ilyen jellegű kísérletek kivitelezése, hiszen a zooplankton egy alulkutatott csoport, és az eredményekben nem alakult még ki konszenzus.

Korábbi tengeri zooplankton közösségeken végzett kutatások során már megfigyelték, hogy a felmelegedés az élőlények fenológiáját is jelentősen befolyásolta. A korábbi olvadás hatására a tavaszi algavirágzás is korábbra tolódott, mely, ha a zooplankton nem tud alkalmazkodni, jelentős egyedsűrűség- és biomasszacsökkenéssel fog járni (Richardson, 2008; Vadadi-Fülöp és mtsai., 2012; Feuchtmayr és mtsai., 2010; Sommer és Lewandowska, 2010). Ez a folyamat más élőlénycsoportoknál is aktuális probléma, pl. a költöző madarak és a rovarok tavaszi maximuma esetében (Mayor és mtsai., 2017).

Ezek a tendenciák nem csupán mennyiségi változást jeleznek, hanem a közösség szerveződési mintázatának átalakulását is, ami közvetlenül érintheti a táplálékhálózatot. Mivel a zooplankton fontos anyag- és energiaforgalmi hidat képez az algák és a magasabb trofikus szintek (pl. halak) között, a diverzitásukban és sűrűségükben bekövetkezett változások az egész ökoszisztéma működésére kihathatnak (Zhao és mtsai., 2021; Kovalenko és mtsai., 2023). A biodiverzitás csökkenése az ökoszisztémák stabilitását is fenyegeti, hiszen minél több faj és ökológiai szerep tűnik el, annál kevésbé képes a rendszer a változásokra reagálni, illetve fenntartani a létfontosságú ökoszisztéma-szolgáltatásokat (Trockner, 2021).

A mezokozmosz rendszer alkalmazása különösen alkalmas a klímaváltozás hatásainak vizsgálatára, mivel lehetővé teszi a természetes élőhelyekhez hasonló körülmények szabályozott módon történő szimulálását (Fordham, 2015; Sommer et al., 2006). Ez lehetővé tette a hőmérséklet-emelkedés hatásainak közvetlen megfigyelését, ami segít a klímaváltozás várható ökológiai következményeinek pontosabb előrejelzésében (Ullah et al., 2024). Ugyanakkor a mezokozmosz rendszereknek megvannak a korlátai is: bár számos ökológiai folyamatot pontosan szimulálhatunk, a hosszabb távú, kumulatív hatások teljes mértékben csak természetes élőhelyeken vizsgálhatók (Fordham, 2015).

Összességében a kísérletünk eredményei fontos jelzést adnak arról, hogy a globális felmelegedés hatása a zooplankton közösségekre komoly ökológiai következményekkel

járhat. A további kutatásoknak érdemes lenne hosszabb időtávon is vizsgálniuk a hőmérséklet-emelkedés hatását, valamint figyelmet fordítaniuk arra, hogy a közösségek mennyire képesek alkalmazkodni a tartós környezeti változásokhoz. Ez különösen fontos, mert a klímaváltozás ütemének gyorsulásával a zooplankton közösségekben bekövetkező változások akár egyre gyakoribb és súlyosabb ökológiai problémákhoz vezethetnek, amelyeket minél hamarabb meg kell értenünk és kezelnünk az édesvízi ökoszisztémák fenntartása érdekében (Vadadi-Fülöp és mtsai., 2012).

## 5. Összefoglalás

A mérsékelt kibocsátáson (SSP2-4,5) alapuló kezelés hatása ugyan nem volt statisztikailag szignifikáns a zooplankton közösségi metrikáira, ugyanakkor az átlagértékek alapján látható, hogy mind csökkenő tendenciát mutattak. A magasabb kibocsátáson (SSP5-8,5) alapuló kezelés azonban már az egyedsűrűség, a biomassa, a Shannon-diverzitás és a fajgazdagság értékeinek szignifikáns csökkenését okozta. A kísérlet időtartama alatt jelentősen átalakult a közösség összetétele, és a közösségi mutatók értékei minden kezelésben szignifikánsan csökkentek a kísérlet végére. A zooplankton közösségek átalakulása, valamint biodiverzitásának csökkenése, mely már rövid távon is megmutatkozhat, komoly ökológiai következményekkel járhat a jövőben, hiszen elsődleges fogyasztóként és alapvető táplálékszervezetekként szerepük kiemelten fontos a táplálékhálózatban.

## 6. Irodalomjegyzék

- Arafat, M. Y., Bakhtiyar, Y., Mir, Z. A., & Tak, H. I. (2021). Paradigm of climate change and its influence on Zooplankton. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 18(2), 423–438. <https://doi.org/10.13005/bbra/2929>
- Bancsi, I. (1986). *A kerekeshégek (Rotatoria) kishatározója I.* (Vol. 15, Ser. Vízügyi Hidrobiológia). Vízgazdálkodási Intézet.
- Bancsi, I. (1988). *A kerekeshégek (Rotatoria) kishatározója II.* (Vol. 17, Ser. Vízügyi Hidrobiológia). Vízgazdálkodási Intézet.
- Bledzki, L. A., & Rybak, J. I. (2018). *Freshwater Crustacean Zooplankton of Europe Cladocera & Copepoda (Calanoida, Cyclopoida) key to species identification, with notes on ecology, distribution, methods and introduction to data analysis.* Springer International Publishing.
- Block, L. N. et al. (2024). Methods for combining ichthyoplankton datasets for predicting annual larval fish abundances in the Gulf of Alaska. <https://doi.org/10.25923/t9xt-c271>
- Carter, J. L., & Schindler, D. E. (2012). Responses of zooplankton populations to four decades of climate warming in lakes of Southwestern Alaska. *Ecosystems*, 15(6), 1010–1026. <https://doi.org/10.1007/s10021-012-9560-0>
- Cremona, F., Agasild, H., Haberman, J., Zingel, P., Nöges, P., Nöges, T., & Laas, A. (2020). How warming and other stressors affect zooplankton abundance, biomass and community composition in shallow Eutrophic Lakes. *Climatic Change*, 159(4), 565–580. <https://doi.org/10.1007/s10584-020-02698-2>
- Cremona, F., Blank, K., & Haberman, J. (2021). Effects of environmental stressors and their interactions on zooplankton biomass and abundance in a large eutrophic lake. *Hydrobiologia*, 848(18), 4401–4418. <https://doi.org/10.1007/s10750-021-04653-3>
- De Caceres, M., Jansen, F., Dell, N., 2022. Indicspecies: Relationship between Species and Groups of Sites. <https://cran.r-project.org/web/packages/indicspecies/index.html>.
- Environmental Protection Agency. (2016, July 17). Standard Operating Procedure for Zooplankton Analysis.
- Feuchtmayr, H., Moss, B., Harvey, I., Moran, R., Hatton, K., Connor, L., & Atkinson, D. (2010). Differential effects of warming and nutrient loading on the timing and size of the Spring zooplankton peak: An experimental approach with hypertrophic freshwater mesocosms. *Journal of Plankton Research*, 32(12), 1715–1725. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbq087>
- Fordham, D. A. (2015). Mesocosms reveal ecological surprises from climate change. *PLOS Biology*, 13(12). <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.1002323>
- Greenberg, A. E., Trussell, R. R., & Clesceri, L. S. (1985). *Standard methods for the examination of wastewater.* American Public Health Association.
- Gulyás P, Forró L (1999): *Az ágascsápú rákok kishatározója (Cladocera).* Vízi természet- és környezetvédelem KGI, 9
- Gulyás P, Forró L (2001) *Az evezőlábú rákok (Calanoida és Cyclopoida alrendek) kishatározója.* Vízi természet- és környezetvédelem KGI, 14

- Gyllström, M., Hansson, L.-A., Jeppesen, E., Criado, F. G., Gross, E., Irvine, K., Kairesalo, T., Kornijow, R., Miracle, M. R., Nykänen, M., Nöges, T., Romo, S., Stephen, D., Donk, E. V., & Moss, B. (2005). The role of climate in shaping zooplankton communities of Shallow Lakes. *Limnology and Oceanography*, 50(6), 2008–2021. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.6.2008>
- He, H., Li, Q., Li, J., Han, Y., Cao, Y., Liu, W., Yu, J., Li, K., Liu, Z., & Jeppesen, E. (2020). Turning up the heat: Warming influences plankton biomass and spring phenology in subtropical waters characterized by extensive fish omnivory. *Oecologia*, 194(1–2), 251–265. <https://doi.org/10.1007/s00442-020-04758-x>
- Heip, C., & Engels, P. (1974). Comparing species diversity and evenness indices. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 54(3), 559–563. <https://doi.org/10.1017/s0025315400022748>
- Hill, M. O. (1973). Diversity and evenness: A unifying notation and its consequences. *Ecology*, 54(2), 427–432. <https://doi.org/10.2307/1934352>
- IPCC, 2021. Climate change 2021: the physical science basis. In: Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S.L., P'ean, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M.I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J.B.R., Maycock, T.K., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., Zhou, B. (Eds.), Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Kovalenko, K. E., Reavie, E. D., Figary, S., Rudstam, L. G., Watkins, J. M., Scofield, A., & Filstrup, C. T. (2023). Zooplankton-phytoplankton biomass and diversity relationships in the Great Lakes. *PLOS ONE*, 18(10). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0292988>
- Lengyel, E., Stenger-Kovács, C., Boros, G., Al-Imari, T. J., Novák, Z., & Bernát, G. (2023). Anticipated impacts of climate change on the structure and function of phytobenthos in Freshwater Lakes. *Environmental Research*, 238, 117283. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117283>
- Lőrincz, K., Banász, Z., & Csapó, J. (2020). Customer involvement in Sustainable Tourism Planning at Lake Balaton, Hungary—analysis of the consumer preferences of the active cycling tourists. *Sustainability*, 12(12), 5174. <https://doi.org/10.3390/su12125174>
- Mao, Z., Gu, X., Cao, Y., Zhang, M., Zeng, Q., Chen, H., Shen, R., & Jeppesen, E. (2020). The role of top-down and bottom-up control for phytoplankton in a subtropical shallow eutrophic lake: Evidence based on long-term monitoring and modeling. *Ecosystems*, 23(7), 1449–1463. <https://doi.org/10.1007/s10021-020-00480-0>
- Meerhoff, M., Teixeira-de Mello, F., Kruk, C., Alonso, C., González-Bergonzoni, I., Pacheco, J. P., Lacerot, G., Arim, M., Beklioglu, M., Brucet, S., Goyenola, G., Iglesias, C., Mazzeo, N., Kosten, S., & Jeppesen, E. (2012). Environmental warming in Shallow Lakes. *Advances in Ecological Research*, 259–349. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-396992-7.00004-6>
- Oksanen, J., Simpson, G.L., Blanchet, F.G., Kindt, R., Legendre, P., Minchin, P.R., O'Hara, R.B., Sólymos, P., Stevens, M.H.H., Szoecs, E., Wagner, H., Barbour, M., Bedward, M., Bolker, B., Borcard, D., Carvalho, G., Chirico, M., Caceres, M.D., Durand, S., Evangelista, H.B.A., FitzJohn, R., Friendly, M., Furneaux, B., Hannigan, G., Hill, M.O., Lahti, L., McGlinn, D.,

- Ouellette, M.-H., Cunha, E.R., Smith, T., Stier, A., Braak, C.J.F.T., Weedon, J., 2022. Vegan: community ecology package. R package version 2.6-4. <https://cran.r-project.org/web/packages/vegan/index.html>.
- Padisák Judit. (2005). Általános limnológia: Egyetemi Tankönyv. ELTE Eötvös Kiadó.
- Pálffy, K., Kovács, A. W., Kardos, V., Hausz, I., & Boros, G. (2021). Elevated temperature results in higher compositional variability of pioneer phytoplankton communities in a mesocosm system. *Journal of Plankton Research*, 43(2), 142–155. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbab013>
- Pielou, E.C., 1969. An Introduction to Mathematical Ecology. Wiley, New York.
- Phillips, N. (2016). Yarr: A companion to the e-book “Yarr!: The Pirate’s Guide to R.” CRAN: Contributed Packages. <https://doi.org/10.32614/cran.package.yarr>
- R Core Team, 2021. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>.
- Richardson, A. J. (2008). In hot water: Zooplankton and climate change. *ICES Journal of Marine Science*, 65(3), 279–295. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsn028>
- Shannon, C. E. (1948). A mathematical theory of communication. *Bell System Technical Journal*, 27(3), 379–423. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1948.tb01338.x>
- Simpson, E. H. (1949). Measurement of diversity. *Nature*, 163(4148), 688–688. <https://doi.org/10.1038/163688a0>
- Sommer, U., & Lewandowska, A. (2010). Climate change and the Phytoplankton Spring Bloom: Warming and overwintering zooplankton have similar effects on phytoplankton. *Global Change Biology*, 17(1), 154–162. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2010.02182.x>
- Sommer, U., Aberle, N., Engel, A., Hansen, T., Lengfellner, K., Sandow, M., Wohlers, J., Zöllner, E., & Riebesell, U. (2006). An indoor mesocosm system to study the effect of climate change on the late winter and spring succession of Baltic Sea phyto- and Zooplankton. *Oecologia*, 150(4), 655–667. <https://doi.org/10.1007/s00442-006-0539-4>
- Stewart, R. I. A., Dossena, M., Bohan, D. A., Jeppesen, E., Kordas, R. L., Ledger, M. E., Meerhoff, M., Moss, B., Mulder, C., Shurin, J. B., Suttle, B., Thompson, R., Trimmer, M., & Woodward, G. (2013). MESOCOSM experiments as a tool for ecological climate-change research. *Global Change in Multispecies Systems: Part 3*, 71–181. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-417199-2.00002-1>
- Stickland, J. D. H., & Parsons, T. R. (1972). *A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada.
- Strecker, A. L., Cobb, T. P., & Vinebrooke, R. D. (2004). Effects of experimental greenhouse warming on phytoplankton and zooplankton communities in Fishless Alpine Ponds. *Limnology and Oceanography*, 49(4), 1182–1190. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.4.1182>
- Suthers, I. M., Rissik, D., & Richardson, A. J. (2019). Plankton: A guide to their ecology and monitoring for water quality. CSIRO Publishing ; CRC Press.
- Tavşanoğlu, Ü. N., Šorf, M., Stefanidis, K., Brucet, S., Türkan, S., Agasild, H., Baho, D. L., Scharfenberger, U., Hejzlar, J., Papastergiadou, E., Adrian, R., Angeler, D. G., Zingel,

- P., Çakıroğlu, A. İ., Özen, A., Drakare, S., Søndergaard, M., Jeppesen, E., & Beklioğlu, M. (2017). Effects of nutrient and water level changes on the composition and size structure of zooplankton communities in shallow lakes under different climatic conditions: A pan-European mesocosm experiment. *Aquatic Ecology*, 51(2), 257–273. <https://doi.org/10.1007/s10452-017-9615-6>
- Tett, P., Kelly, M. G., & Hornberger, G. M. (1975). A method for the spectrophotometric measurement of chlorophyll a and pheophytin a in benthic microalgae. *Limnology and Oceanography*, 20(5), 887–896. <https://doi.org/10.4319/lo.1975.20.5.0887>
- Tockner, K. (2021). Freshwaters: Global distribution, biodiversity, ecosystem services, and human pressures. *Handbook of Water Resources Management: Discourses, Concepts and Examples*, 489–501. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-60147-8\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-030-60147-8_16)
- Ullah, H., Fordham, D. A., Goldenberg, S. U., & Nagelkerken, I. (2024). Combining mesocosms with models reveals effects of global warming and ocean acidification on a temperate marine ecosystem. *Ecological Applications*, 34(4). <https://doi.org/10.1002/eap.2977>
- Vadadi-Fülöp, C., Sipkay, C., Mészáros, G., & Hufnagel, L. (2012). Climate change and freshwater zooplankton: What does it boil down to? *Aquatic Ecology*, 46(4), 501–519. <https://doi.org/10.1007/s10452-012-9418-8>
- Woodward, G., Ebenman, B., Emmerson, M., Montoya, J., Olesen, J., Valido, A., & Warren, P. (2005). Body size in ecological networks. *Trends in Ecology & Evolution*, 20(7), 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2005.04.005>
- Woodward, G., Perkins, D. M., & Brown, L. E. (2010). Climate change and freshwater ecosystems: Impacts across multiple levels of organization. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 365(1549), 2093–2106. <https://doi.org/10.1098/rstb.2010.0055>
- Woodward, Guy. (2009). Biodiversity, ecosystem functioning and food webs in fresh waters: Assembling the jigsaw puzzle. *Freshwater Biology*, 54(10), 2171–2187. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2008.02081.x>
- Zhao, L., Zhang, X., Xu, M., Mao, Y., & Huang, Y. (2021). DNA metabarcoding of zooplankton communities: Species diversity and seasonal variation revealed by 18s rRNA and COI. *PeerJ*, 9. <https://doi.org/10.7717/peerj.11057>
- Zhou, J., Qin, B., Zhu, G., Zhang, Y., & Gao, G. (2020). Long-term variation of zooplankton communities in a large, heterogenous lake: Implications for future environmental change scenarios. *Environmental Research*, 187, 109704. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109704>
- Zilio, M. I., Alfonso, M. B., Ferrelli, F., Perillo, G. M. E., & Piccolo, M. C. (2017). Ecosystem Services Provision, tourism and climate variability in shallow lakes: The case of La Salada, Buenos Aires, Argentina. *Tourism Management*, 62, 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.tourman.2017.04.008>

## **Köszönetnyilvánítás**

Szeretném megköszönni témavezetőimnek Dr. Lengyel Edinának a Pannon Egyetemről és Dr. Boros Gergelynek a HUN-REN Balatoni Limnológiai Kutatóintézetből (BLKI) a rengeteg segítséget és támogatást, amelyet a dolgozat írása alatt nyújtottak, valamint a lehetőséget, hogy részt vegyek a kutatásban. Továbbá szeretném megköszönni Novák Zoltánnak a BLKI-ből a lektorálást, illetve Maroskövi Beátának, szintén a BLKI-ből, a zooplankton fajokról készített felvételeket.

Pannon Egyetem  
Intézményi Tudományos Diákköri Konferencia  
2024

**Risk-Based Maintenance Optimization  
of Production Tools in a Dynamic Environment**

Készítette: Horváth Judit  
Témavezető: Dr. Ruppert Tamás, Darányi András  
Mérnöki Kar, Rendszermérnöki Intézeti Tanszék  
A pályamunka lezárásának dátuma: 2024.11.13.



## Abstract

Flexible manufacturing systems are systems where machines are equipped with multiple tools, allowing them to produce various products by switching tools. This setup has many advantages, but one downside is that it is more challenging to perform proper maintenance on such a system because the usage and condition of the tools are highly variable due to the flexible scheduling.

Risk-based maintenance (RBM) is a maintenance approach that prioritizes maintenance activities based on risk, applying the appropriate maintenance strategy in every situation, whether it be preventive, reactive, or another approach. Traditional approaches to risk-based maintenance of complex systems, such as fault tree analysis, would be difficult to apply to FMS because modeling the entire system would require rebuilding the fault tree with every new production schedule.

Instead of the traditional approach, I focus on the maintenance of individual tools, as they are unique and simple, and I can perform reliability analysis based on their usage data. By combining the probability data obtained this way with the costs of maintenance and production downtime, I can create a risk-based objective function, which can form the basis of a population-based algorithm. Such an algorithm can provide a sufficiently good solution for determining when and what type of maintenance should be performed on a given tool.

In the case study, I create a model of a flexible manufacturing system in Python, generating usage data for the tools and assigning costs to maintenance events and production downtime. This allows me to obtain probability and severity data for the risk-based objective function, which will serve as the fitness function of a genetic algorithm.

The expected result is a maintenance model and algorithm applicable to flexible manufacturing systems, optimizing the scheduling of maintenance for individual tools.

**Keywords:** risk-based maintenance, genetic algorithms, flexible manufacturing systems, maintenance optimization

# Chapter 1

## Introduction

Maintaining production efficiency while managing costs is key to success in today's competitive manufacturing environment [1]. Flexible manufacturing systems (FMS), which allow production lines to be quickly reconfigured by equipping machines with multiple interchangeable tools [2], offer manufacturers a unique advantage in producing a variety of products on demand. However, this flexibility comes with a number of challenges, particularly in terms of maintenance. Unlike traditional systems, where maintenance schedules are more predictable, the changing usage patterns of FMS make it difficult to apply maintenance strategies correctly. As a result, there is a growing need for adaptive maintenance solutions that take into account both the condition of individual tools and the operational demands placed on them.

A promising approach to this problem is risk-based maintenance (RBM) [3]. RBM prioritizes maintenance actions based on risk, assessing both the probability of failure and the potential consequences to determine the most effective strategy, whether preventive, reactive, or otherwise. In an FMS, where the condition of each tool can change depending on its usage pattern, RBM can provide the flexibility required to dynamically adapt maintenance schedules. Traditional methods of implementing RBM, such as fault tree analysis [4], are limited in this context because they typically require the creation of complex system models. In an FMS, where production schedules and tool usage are in constant change, such methods become impractical because they would require frequent remodelling and recalculation.

This paper explores an alternative RBM approach by focusing on individual tools within an FMS. By analyzing the usage data of each tool, I can perform reliability assessments and determine the probability of failure based on historical usage patterns. Integrating these probability data with the costs associated with both maintenance activities and potential production downtime enables the creation of a risk-based objective function. This function serves as the basis for a genetic algorithm (GA) designed to optimize maintenance decisions. Using a GA, my objective is to identify an effective maintenance schedule that minimizes downtime costs while preventing critical failures.

The cost aspect of this problem is particularly important as improper maintenance can lead to significant production losses. An optimized RBM strategy can support decisions on whether to perform extensive maintenance (at a higher cost) or take a short-term survival approach, balancing immediate costs with potential future risks. The results of this paper will provide insight into how an RBM strategy can improve the cost-effectiveness of FMS and reduce the risk of unplanned downtime.

For demonstration purposes, I construct a hypothetical case study in Python, inspired by real industry practices and examples from the literature. In this case study, I create a model of an FMS environment, generating tool usage data and associating specific costs with different types of maintenance events and downtime. The resulting data enables the

calculation of a risk-based objective function, which acts as a fitness function within the GA. Although the study focuses on tool maintenance in manufacturing, the principles of the model are versatile and can potentially be applied to other areas, such as skills maintenance in workforce planning, where similar challenges exist in managing the reliability and costeffectiveness of resources.

In summary, this research aims to present a maintenance optimization model and algorithm for FMS that specifically target the dynamic and risk-sensitive nature of tool maintenance. By implementing a GA with a risk-based objective, I propose a solution that not only improves maintenance efficiency but also provides a generalizable framework for managing RBM in other contexts.

## Chapter 2

### Literature Review

In this review of the literature, key concepts and methodologies that underpin RBM optimization in a dynamic production environment are explored. The review begins with an examination of FMS, which provide the adaptable system required for efficient and responsive production setups. Following this, I explore various maintenance strategies and approaches which are important in ensuring proper functioning in complex systems. Reliability analysis is then discussed, as it serves as the basis for assessing and predicting system performance over time. Finally, I examine the application of GA in optimization, highlighting their effectiveness in tackling complex, non-linear problems like maintenance scheduling. Together, these topics provide a comprehensive foundation for understanding and developing a risk-based approach to maintenance optimization, supporting the objectives of this project.

#### 2.1 Flexible Manufacturing Systems

FMS are systems that can adapt to changing conditions, designed to easily adapt to the production of different qualities and quantities of products. This flexibility can mean different things. One category of flexible manufacturing systems is the flexibility of routing [2], which means that a product can be produced by multiple machines, so that the failure of one machine does not compromise the stability of production. The other category is machine flexibility [2], where one machine can produce multiple products using interchangeable tooling. In this way, such a system can easily adapt to changing customer needs. The latter category has been taken as a basis. In addition to flexibility, the main advantage of flexible manufacturing systems is a high degree of automation and fewer downtime compared to conventional systems [1]. However, the disadvantage is that FMS is more expensive to setup and more difficult to maintain properly [3].

#### 2.2 Maintenance Strategies

To optimize maintenance procedures, we need to determine the most appropriate form of maintenance for the system or the tool. To do this, examine the main types of maintenance (Figure 2.1).

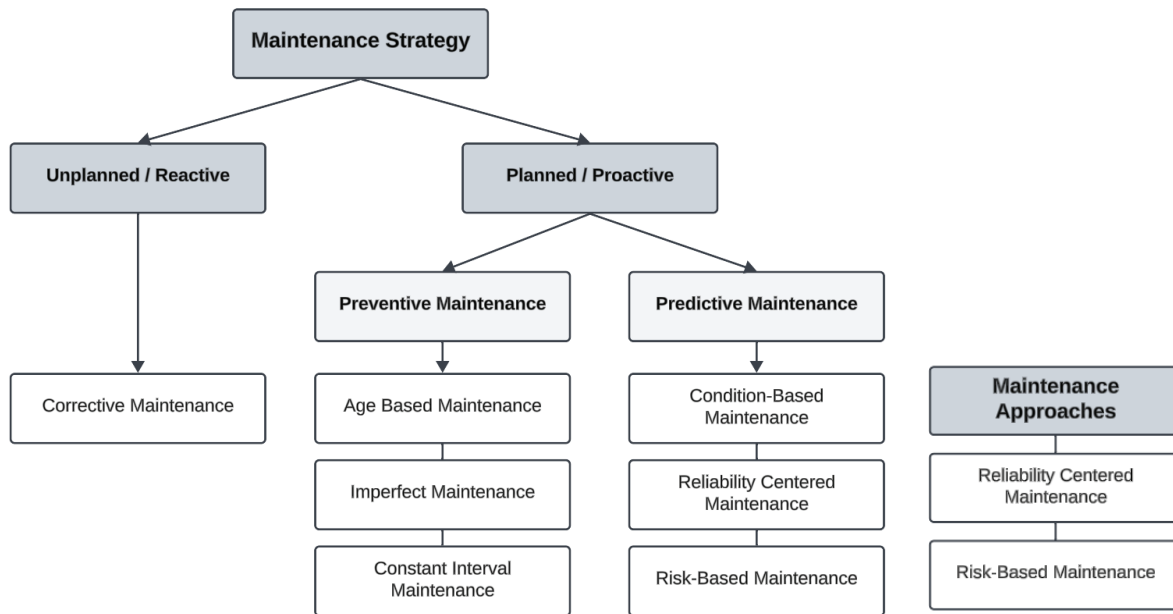


Figure 2.1: Maintenance strategies and approaches

Maintenance can be divided into two groups. **Reactive** forms of maintenance are not planned in advance, they react to the occurrence of a failure, while **proactive** forms of maintenance are planned in advance to prevent a failure from occurring [5] [6] [4].

**Corrective maintenance** [5] [6] (CM) reacts to the occurrence of an error; it waits until it appears. With reactive maintenance, maintenance is never performed unnecessarily, but in general, when a fault occurs, it becomes more costly to maintain than if it had been prevented. Furthermore, the consequences of an unexpected occurrence must be taken into account: the unplanned downtime of the machine or tool and the possible unavailability of the items needed to repair it.

With **preventive maintenance** [5] [6] (PM) strategy maintenance is scheduled based on a set of criteria to reduce the likelihood of failure. This can be divided into three groups: constant interval maintenance, age-based maintenance, and imperfect maintenance.

With the **constant interval maintenance** [5] [6] strategy, maintenance is performed at intervals, regardless of the state of the machine. If the machine breaks down, maintenance will be performed, but this will not change the maintenance schedule. The length of the intervals in this strategy aims to match the failure intervals of the machine, but if the interval is too short, maintenance is performed unnecessarily often, and if it is too long, the chances of an unexpected failure occurring are increased.

With **age based maintenance** [5] [6], maintenance is only performed after a certain time has elapsed between two maintenance sessions, or we can say that the machine reached a certain age. If the machine breaks down in the meantime, the scheduled maintenance is delayed the same time after the repair. In this way, age-based maintenance events will result in fewer maintenance events overall than contingent interval maintenance, which may result in lower maintenance and downtime costs.

Compared to the previous two strategies, **imperfect maintenance** [5] [6] does not assume

that the system is in its state of the art after maintenance, but takes into account the uncertainty of the current state of the equipment when scheduling future activities.

**Predictive maintenance** [5] [6] (PdM) often uses sensors and data processing to identify trends in machine condition, predict when a failure will occur and schedule maintenance [6]. The main difference with preventive maintenance is that the former produces a fixed schedule, while the latter produces a flexible one. It can be divided into two groups, condition-based maintenance and intermediate reliability-based maintenance.

**Condition based maintenance** [5] [6] (CBM) schedules maintenance based on sensors and data. When the preset values and the measured data are in good agreement, maintenance is performed. The advantage is that we can know for sure from the data that a change in the machine's condition has occurred that will lead to a fault, but the disadvantage is that on the one hand we have to install sensors and process the data, which makes condition-based maintenance expensive to maintain, and on the other hand it usually requires a fairly large degradation in condition to cross a threshold. This can potentially make maintenance more expensive than if it had been done earlier.

**Reliability-centered maintenance** [5] [6] [4] (RCM) uses reliability analysis of the system and does not aim to bring the system to a perfect state, but only to increase its reliability. This feature plays a role in increasing cost effectiveness. RCM recognizes that different machine parts or tools do not degrade in the same way under the same conditions. This maintenance approach seeks an optimal combination of other maintenance strategies to minimize equipment life cycle costs. The first step is performed using methods such as failure mode and effect analysis (FMEA), failure mode, effects, and criticality analysis (FMECA), or fault tree analysis (FTA).

**Risk-based maintenance** [4] [7] is a maintenance approach that applies the right maintenance strategy in every situation by prioritizing maintenance activities based on risk. Risk ( $R$ ) is a value obtained by multiplying the expected probability (or frequency) of an undesired event ( $p$ ) by its severity ( $s$ ).

$$R = p \cdot s \quad (2.1)$$

For maintenance, the event under consideration may be a failure, its severity ( $s$ ) may also refer to the cost of maintenance or the cost of time outages. But it can also allow us to observe the risk of maintaining the machine too often and thus select the right maintenance approach; we can prioritize maintenance activities according to the situation.

If the expected frequency ( $p$ ) is a probabilistic value based on the machine reliability analysis, then the RBM approach can use the FMEA, FMCEA and FTA methods discussed earlier, as can the RCM, the difference between the two approaches being that RBM takes into account severity and prioritizes based on risk, while RCM focuses on increasing reliability.

## 2.3 Reliability Models

During the operation of a system, unexpected events can occur, such as the failure of a machine or a component. These events are random, so their distribution over time can be described by probabilistic models in reliability analysis.

**Reliability** ( $R$ ) or survival probability is the probability that the system will work as planned over a given time interval. As a probability, its value can be between 0 and 1. **Failure probability** ( $F$ ) is the probability that the system will fail over a given time interval. As a probability, its value can also be between 0 and 1. The sum of reliability and failure probability is always equal to 1.

$$R(t) = 1 - F(t) \quad (2.2)$$

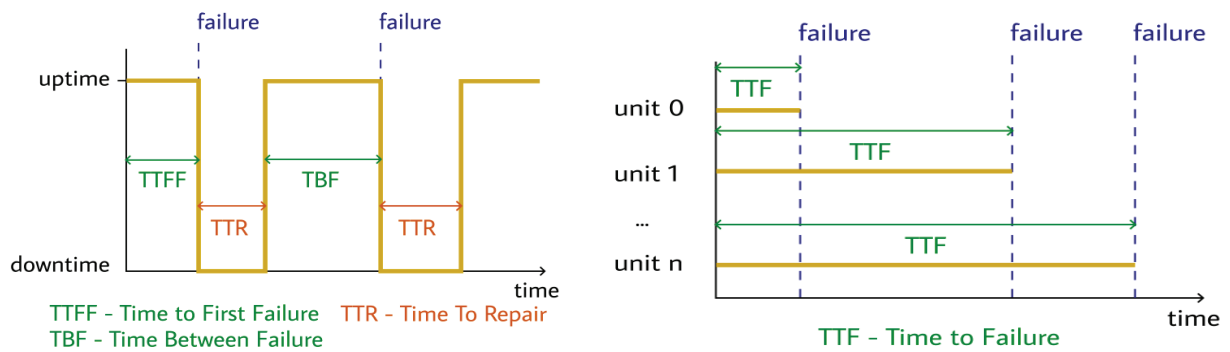
$$F(t) = 1 - R(t) \quad (2.3)$$

From the **density function** we can read the failure frequency of a given system, machine, component or device at a given point in time. The failure probability function shows us the cumulative frequency of failures too, in addition, we can write it as the integral of the density function:

$$F(t) = \int f(t) dt \quad (2.4)$$

It also means that the density function is the derivative of the failure probability function:

$$f(t) = F'(t) \quad (2.5)$$



(a) Repairable system

(b) Non-repairable units

Figure 2.2: Scheme of a repairable system and non-repairable units

Parameters used to characterize reliability data [8]:

- **MTTFF** (Mean Time To First Failure) - The average uptime from the start of operations to the first failure (in repairable systems)
- **MTTR** (Mean Time To Repair) - The average time from the failure to the end of the maintenance.
- **MTTF** (Mean Time To Failure) - The average uptime from start of operation to failure (for non-repairable units)
- **MTBF** (Mean Time Between Failures) - The average uptime between two failures (in repairable systems)
- **Failure Rate** ( $\lambda$ ) - The failures (at the in time  $t$ ) divided by the sum of units are still working

$$MTBF = \text{mean of TBFs} = \frac{\text{uptime}}{\text{all failures}} \quad (2.6)$$

The difference in the nature of the failures between repairable systems and non-repairable units is shown in [Figure 2.2](#).

In general, there are three main possible failures for any system: 1. Early Failures -Hidden failures that reveal themselves at an early stage; 2. Random Failures; 3. Wear Out Failures - Failures caused by aging. The probability of failure due to latent failures

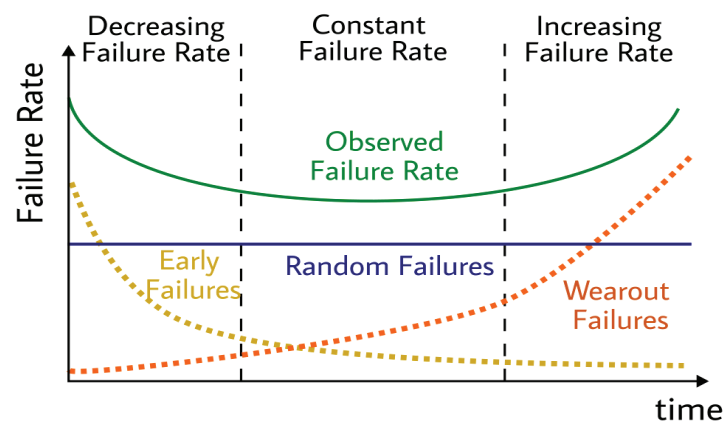


Figure 2.3: Bathtub curve

decreases over time and the probability of failure due to aging increases. Therefore, the failure rate function of engineering systems takes on a characteristic tub-shaped curve over the entire lifetime of the system, but this curve is not typical for all systems. On the [Figure 2.3](#) can see how the failure rate varies over the life of a system.

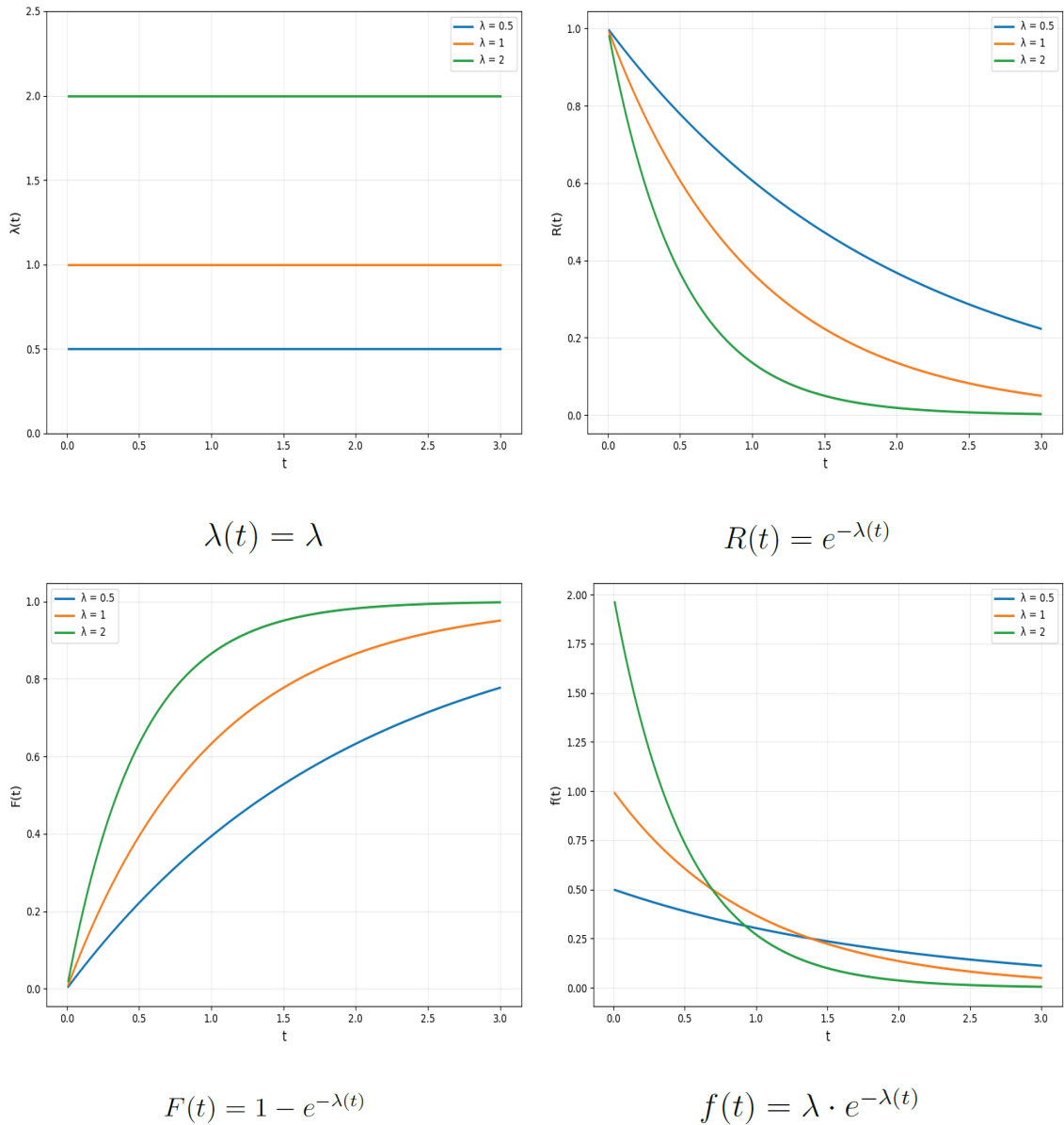
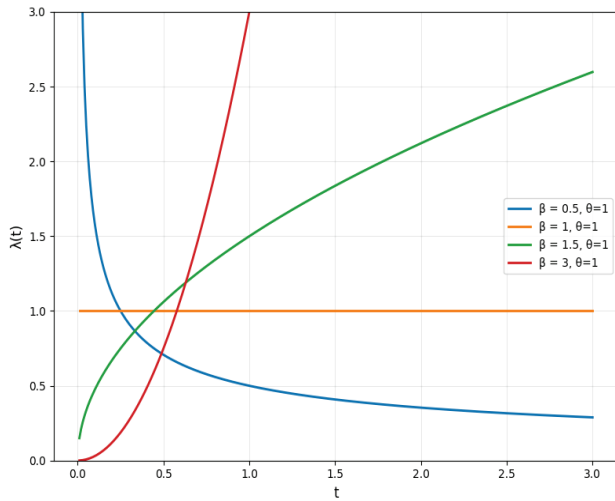


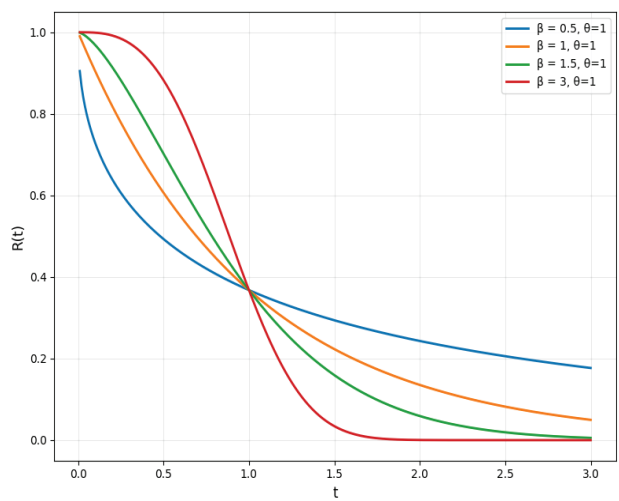
Table 2.1: Exponential distribution

But it is not only the failure rate (and its variation) that describes the reliability of a system, but also the other three functions discussed earlier, the reliability function, the failure probability function and the density function. In the case where the failure rate is constant, the time to failure is a probability variable with an exponential distribution. [Table 2.1](#) shows the basic characteristics of the exponential distribution of probability variables, including formulas and plots of the failure rate, failure probability, reliability and density function. This is typical for electrical systems, or (looking back at the bathtub curve) for the mid-life of systems.

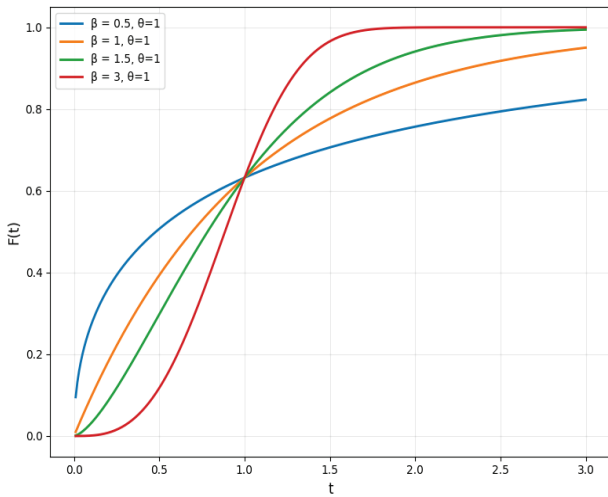
If the system is new or in a wear out phase, its failure rate may not be constant. In this case, we can use the Weibull distribution. [Table 2.2](#) shows the characteristic functions of the Weibull distribution, including the formulas for the failure rate, failure probability, reliability and density functions and their graphs.



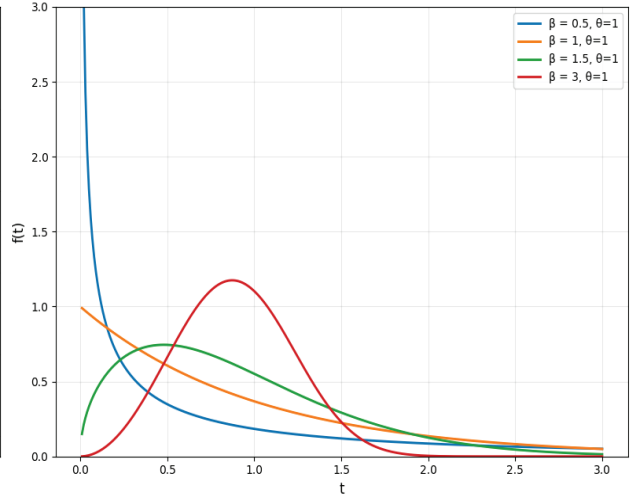
$$\lambda(t) = \frac{\beta}{\theta} \cdot \left(\frac{t}{\theta}\right)^{\beta-1}$$



$$R(t) = e^{-\left(\frac{t}{\theta}\right)^\beta}$$



$$F(t) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\theta}\right)^\beta}$$



$$f(t) = \frac{\beta}{\theta} \cdot \left(\frac{t}{\theta}\right)^{\beta-1} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\theta}\right)^\beta}$$

Table 2.2: Weibull distribution

In the equations in [Table 2.2](#)  $\theta$  is scale parameter, and  $\beta$  is shape parameter. If  $\beta < 1$ , this means that the frequency of failures decreases over time. If  $\beta = 1$ , then the distribution is identical in all respects to the exponential distribution, with the observed failure rate being shaped only by random failures. If  $\beta > 1$ , then the observed period falls within the machine wear period, with the frequency of failures increasing with time. In the three-parameter version of the Weibull distribution, it is possible to shift the entire curve on the  $t$ -axis, to fit the data to the time shift.

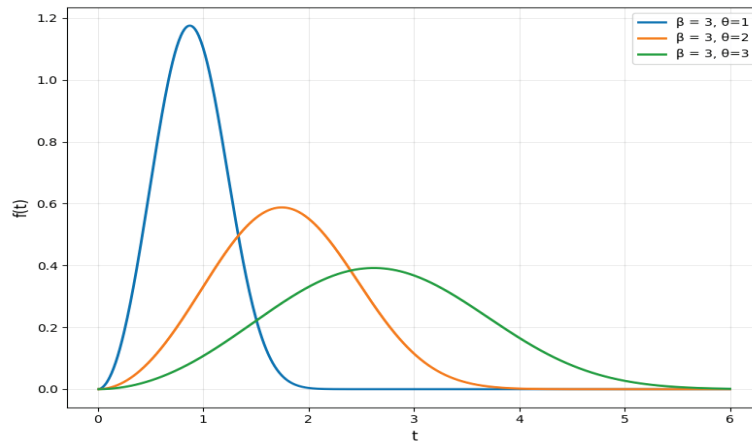


Figure 2.4: Impact of the scale parameter on the probability density function

The scale parameter determines how much the functions are stretched on the  $t$ -axis, in other words, the time scale on which the process takes place. For higher values of  $\theta$ , the function changes more slowly as a function of time, while lower values of  $\theta$ , result in a faster progression of the function, as shown in [Figure 2.4](#).

## 2.4 Genetic Algorithms

There are many different types of optimization algorithms, each of them useful in different cases. GA is a population-based optimization algorithm, and within it, an evolutionary algorithm [9]. GA can be useful when a problem is too complex to find and evaluate all possible solutions individually, as it would take too much time. Instead, we model biological evolution to obtain a near-optimal solution with a relatively small search cost.

Genetic algorithms can be very diverse, but they all have the following steps in common [9] [10]:

1. find an appropriate genome representation
2. generate a population
3. evaluate the fitness of the individuals
4. select the better ones
5. crossover solutions to get new ones
6. mutate some of them
7. repeat the last four steps until the stop condition is met

<b>Term</b>	<b>Explanation</b>
Population	A set of solutions
Generation	Generation
Individual	A single solution
Genotype	Encoded solution
Phenotype	Decoded solution
Genome	The whole encoded solution
Gene	One value in the genome
Fitness value	A value shows how good is the solution

*Table 2.3: Explanation of Genetic Algorithm terms*

To make it easier to understand, I have summarized the terms used in GA and their explanations in [Table 2.3](#).

Take a classic example, the knapsack problem. I have objects, each with value and weight. My task is to select them and pack them in a bag in such a way that the selected objects together have the highest possible value but do not exceed the weight limit of the bag. A possible solution is an individual in the population. The phenotype of an individual is the list of things it has in its bag, but in order to perform operations on individuals, we need to encode it in some way. This coded form becomes the genotype of the individual.

There are many ways to encode our solution, the most common are the binary vector, a vector of real or integer numbers, and permutation [10]. There are other ways to encode the possible solutions to suit the problem, the key is to choose a genetic representation that allows you to retrieve the phenotype at the end of the process and to perform all the necessary operations on the individual. In our case, a binary vector might be appropriate. Each object corresponds to a bit in the vector, and depending on whether the object is in the bag or not, the bit is set to one or zero. Then we generate individuals (in our case random bit vectors), which will form also the initial generation.

To find out how good the solutions are, we need to determine their fitness value [10]. In our case, this could be the sum of the value of the items if we are below the weight limit and zero if we have exceeded it. Here the higher the fitness value of an individual, the better the individual, the closer it is to the optimum. This is not a general rule either, it is possible to write a fitness function where the lower the value the better the solution.

The higher the fitness value of an individual, the better it is, and the closer it is to optimal. This is not a general rule, as it is also possible to define a fitness function where a smaller value represents a better solution.

We then select the parents. There are several ways of doing this [11]: some are to select only the best individuals (truncation selection), and others are to select a few individuals at random from the whole population and select the best individual in this small group (tournament selection). The latter is obviously more complicated than the former, but we have

to be careful that if we always select only the best individuals, the diversity of the population may be lost and the algorithm will run into premature convergence [9]. This means that individuals will be too similar before they are close enough to the optimal solution, but it can also be said that the algorithm is stuck in a local optimum [10].

The selected parents are then crossed to create offspring. In our case, we can do this by cutting the bit vector of the parents at a random position and then swapping them. The way of crossover depends very much on the genotype: a bit vector should be crossed differently than a permutation, but there can be different crossover methods for the same encoding form [12].

In order to maintain diversity, some of the newly created individuals are mutated, and how this is done depends mainly on genome representation. In our case, we can do this by setting a random position of a bit to its opposite. We keep creating more and more generations until the stopping condition is met. This can be reaching a maximum number of generations, reaching a maximum run time, approaching a predefined value, or even not changing the best individual during a given number of generations.

To further refine the algorithm, elitism can be applied. In this case, the best individual(s) are always passed on to the next generation, ensuring that the best individual in generation  $n + 1$  is in no case worse than the best individual in generation  $n$ . In fine-tuning the algorithm, it is important to properly adjust parameters such as population size, mutation rate, and other rates that are related to a particular method, such as migration rate.

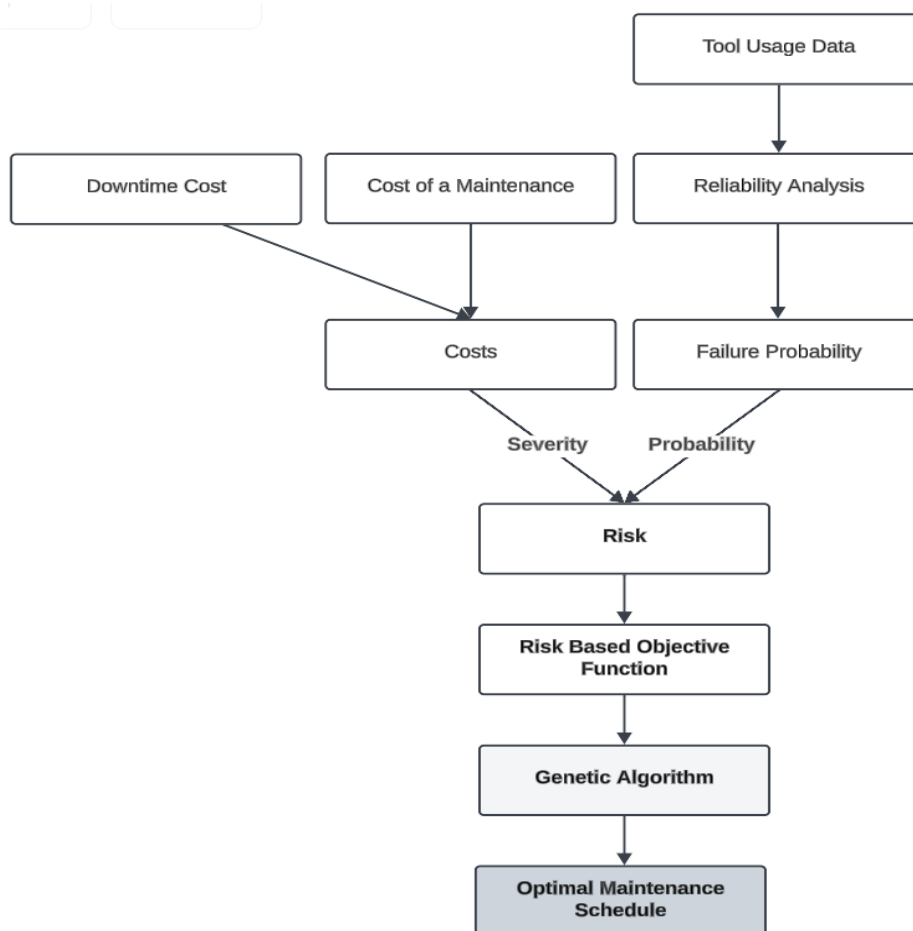
In summary, genetic algorithms are great optimization techniques inspired by natural evolution. Through the processes of selection, crossover, and mutation, these algorithms iteratively improve candidate solutions, converging toward optimal or near-optimal results for a wide range of complex problems. Despite their reliance on stochastic operations, genetic algorithms are capable of exploring diverse solution spaces and escaping local optima, making them suitable for problems where traditional methods may fall.

## Chapter 3

### Developed algorithm

The objective of the developed algorithm is to create an optimal maintenance schedule that determines when (in what hour) and to what degree (perfect or imperfect maintenance) the selected tool should be maintained in order to minimize the risk, taking into consideration the risk of under-maintenance and over-maintenance.

[Figure 3.1](#) shows the stages in the development of the algorithm, showing how each component contributes to the final result.



*Figure 3.1: Overview of the process*

To achieve this objective, I use three types of maintenance models: reactive maintenance, and within preventive maintenance, perfect and imperfect maintenance.

Reactive maintenance is performed following a failure. Once this maintenance has been performed, the reliability of the device after the maintenance will be the same as before the failure (as bad as old - ABAO). We can use the simple formula of the failure rate in Weibull-distribution:

$$\lambda(t) = \frac{\beta}{\theta} \cdot \left(\frac{t}{\theta}\right)^{\beta-1} \quad (3.1)$$

Perfect maintenance is performed on a preventive principle. When this maintenance is carried out, reliability is restored to as good as new (AGAN). We can use Renewal Process (RP) model [13]:

$$\lambda_t = \lambda(t - T_{N_t}) \quad (3.2)$$

Imperfect maintenance is also done preventively, but when this maintenance is done, reliability only increases to a certain extent, somewhere between ABAO and AGAN. We can use the Arithmetic Reduction of the Intensity (ARI) model [13]:

$$\lambda_t = \lambda(t) - \rho \sum_{j=0}^{N_t-1} (1 - \rho)^j \lambda(T_{N_t-j}) \quad (3.3)$$

In the Equation 3.2 and 3.3  $t$  is time,  $T$  is a list of the maintenance times,  $N_t$  is index of the last maintenance before  $t$  in  $T$ , so  $T_{N_t}$  is time of the last maintenance before  $t$ . In the Equation 3.3  $\rho$  is rate between 0 and 1

It is important to note that the above two models assume that  $T_0 = 0$ , so the first maintenance is performed at time zero, and the models do not take into account the time of maintenance, or assume that maintenance is performed immediately after a failure.

$$\lambda_t = \lambda(t - \hat{T}_0) - \rho \sum_{j=0}^{\hat{N}_t-1} (1 - \rho)^j \lambda(\hat{T}_{\hat{N}_t-j} - \hat{T}_0) \quad (3.4)$$

In the Equation 3.4  $\hat{T}$  is list of the maintenance times starting with the last perfect maintenance before  $t$ ,  $\hat{N}_t$  is index of the last maintenance before  $t$  in  $\hat{T}$ , so  $\hat{T}_0$  is last perfect maintenance before  $t$  in  $T$  and first maintenance in  $\hat{T}$ , and  $\hat{T}_{\hat{N}_t}$  is last maintenance before  $t$  in  $\hat{T}$ .

What I actually do here is that, as in the RP model, I make the perfect maintenance the initial time, and subtract the elapsed time between the actual initial time and the last perfect maintenance from  $t$ , so that the failure rate is reset to zero after a perfect maintenance.

The models discussed earlier provide a formula for calculating the failure rate, from which we can obtain the reliability as follows:

$$R(t) = e^{-\lambda(t)} \quad (3.5)$$

A comparison of the failure rates and reliabilities plotted by the different models is shown in [Figure 3.2](#).

To account for the risk of over- and under-maintenance, I need to consider the severity and probability of these two events occurring.

Over-maintenance occurs when, afraid that the equipment will fail, we maintain it too often, which leads to high costs. These costs in the algorithm are made up of two parts: the cost of maintenance and the cost of loss of production. The former is determined by the cost of the form of maintenance performed (imperfect is lower and perfect is higher), and the latter by the product the tool would be producing at the time of maintenance. Since the planned maintenance will most certainly be carried out, every maintenance event is multiplied by 1.

Under-maintenance occurs when, at the expense of the cost of maintenance, the tool is allowed to deteriorate, risking sudden loss of production and more costly maintenance. Here again, the cost of maintenance and the cost of loss of production must be taken into account, but since the failure event is not certain, the cost must be multiplied by the probability of the tool failing at a given time.

$$\text{Downtime cost per hour} = \text{price} \cdot \frac{\text{quantity}}{[\text{production time} \cdot \text{quantity}]} \quad (3.6)$$

To get severity to a given hour:

$$s = \text{Downtime cost per hour} \cdot \text{maintenance duration} + \text{maintenance cost} \quad (3.7)$$

To get probability to a given hour in case of scheduled maintenance:

$$p = 1 \quad (3.8)$$

To get probability to a given hour in case of production:

$$p = F(t) = 1 - R(t) = 1 - e^{-\lambda(t)} \quad (3.9)$$

To get the total risk of the maintenance schedule, we need to calculate the risk for every hour and add them together.

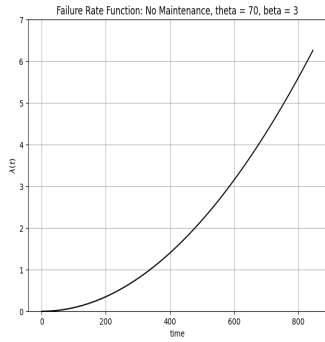
$$\text{Total Risk} = \sum p \cdot s \quad (3.10)$$

It is important to note that the algorithm assumes that all the tools needed to make a product must be available, that there are no spare tools (that means if a tool fails, the product will not be made), and that the tools are in constant use, which means the FMS always produces the products that require the observed tool.

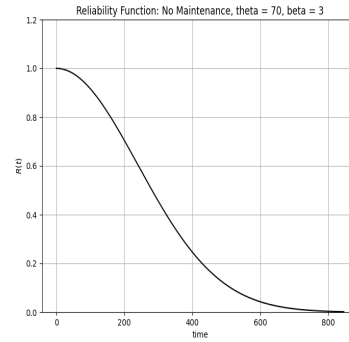
In the GA the individual of the population is a solution for the scheduling problem

for one tool. The genome of the solution looks like [2, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 2, . . . ] where 2 is coding perfect maintenance, 1 is coding imperfect maintenance and 0 means no scheduled maintenance, but there is could be reactive maintenance if tool fails.

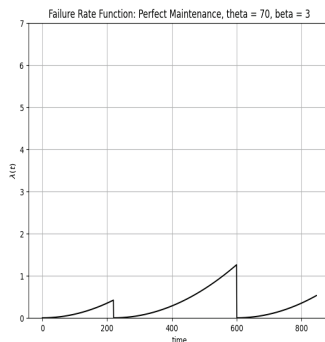
It is important to note that we always start the genome list with 2, because the model assumes that  $T_0 = 0$ , so the first maintenance is performed at time 0. Even the mutation function could not modify the first element of the genome. The fitness value of the genome is the risk of the solution, so the fitness function calculates the total risk. That means that the lower the fitness value, the better the solution. In this way, the GA gives us a near-optimal solution, a maintenance scheduling for a single tool.



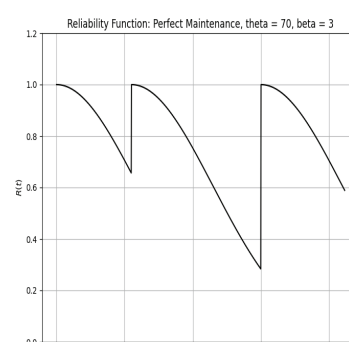
(a) Failure rate: no maintenance



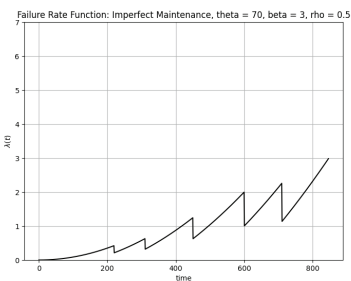
b) Reliability: no maintenance



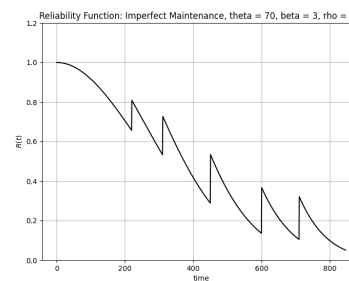
(c) Failure rate: perfect maintenance



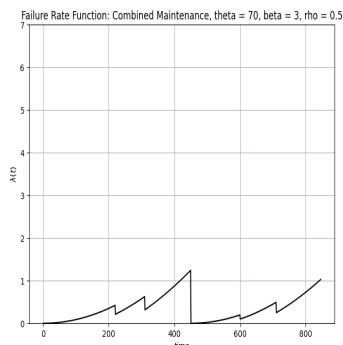
d) Reliability: perfect maintenance



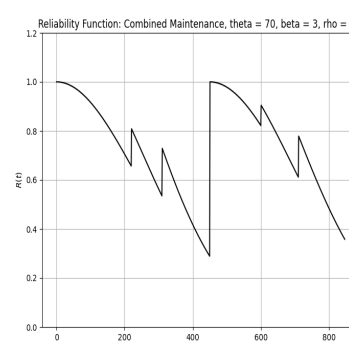
(e) Failure rate: imperfect maintenance



(f) Reliability: imperfect maintenance



(g) Failure rate: combined maintenance



(h) Reliability: combined maintenance

Figure 3.2: Failure rate and reliability with different models

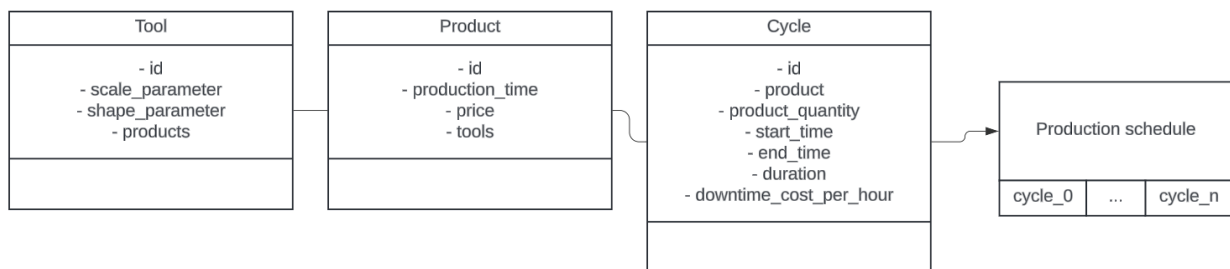
## Chapter 4

### Case study and results

In this case study, I created a simplified model of an FMS in a Python environment and tested the algorithm on a selected device of the model. The data required for this are mainly based on the literature and arbitrary data, and the algorithm has not yet been tested on real industrial data.

#### 4.1 Description of the case study and parameters

To model the FMS, I first created classes as shown in [Figure 4.1](#), then created objects. The **product** object is the products to be produced, the **tool** objects are the tools needed for production, and the **cycle** objects represent the production cycles in which a given product is produced in a given quantity.



*Figure 4.1: Class diagram of the created classes*

After defining the price and the duration of production of the example products, I assigned them the tools needed to produce them. Then, I assigned to the cycle objects the product and the quantity to be produced. Then I created a production schedule, a list of production cycles in order, and in this way I was able to define the start and end times of the cycles, which plays an important role in determining the downtime cost. Based on the example duration of the cycles, the maintenance schedule in this case study has a nearly 1000 hour length, 987 hours, to be exact.

It is also important to note that the tool objects have shape- and scale parameter data, which I manually entered during the case study, but would be obtained from the reliability analysis of the previous production data when working with real data. The functions and parameters used for the GA are described in [Table 4.1](#).

<b>Parameter</b>	<b>Stagnation Limit</b>	<b>Value</b>
Population Size	Number of individuals in each generation	100
Mutation Rate	Probability of mutation occurring per gene	0.01
Tournament Size	Number of individuals in each tournament selection	6
Elitism	Number of top individuals retained each generation	1
Stagnation Limit	Generations without improvement to stop criterion	3000

*Table 4.1: GA Parameters*

I generate the individuals so that the first gene of the individual is always two, means perfect maintenance, for the reasons explained in the previous chapter, and the other genes are zeros. I do it this way because a gene represents an hour, and maintenance events on such a small scale are not densely spaced, so it takes the algorithm a long time to reduce the number of maintenance events to a near-optimal number, it takes a much shorter time for them to appear in the right place and at the right rate by mutations. I also tried shifting the default ratio of 0.33-0.33-0.33 up to 0.9-0.05-0.05, but starting with zero turned out to be the best.

I created the fitness function as described in the Developed Algorithm chapter, where the function goes through all the genes of the individual and depending on whether the individual proposes maintenance for the given hour and if so, what kind of maintenance; it calculates the risk of the proposal and the total risk of the solution becomes the fitness value of the individual. I use tournament selection in the selection function because after trying truncation and roulette wheel selection, this proved to be the most efficient. In this way, I randomly select 6 individuals from the population and the best of them becomes the parent. This allows the algorithm to converge relatively quickly while maintaining the diversity of individuals.

Because the lengths of the individuals can vary depending on the time span for which we want to create a maintenance schedule, I have discarded the multipoint crossover and instead use the uniform crossover, since it does not cut and match the two parents at a given number of points but decides for each gene which parent the value should come from. This creates two offspring. In the same position, one of them gets the gene from parent 1, and the other gets from parent 2. In the mutation function, I use a version of bitflip mutation, which can work with three-valued digits and randomly chooses between the other two values. I do this for a gene when a random number falls below the mutation rate. The stopping condition of a GA is that if the best individual is unchanged for a given number of generations, then the algorithm stops. The stopping parameter is the stagnation limit. For this to work, I need to apply elitism, that means I move the best element of a given number of generations to the next generation. This ensures that the next generation does not have worse individuals than the current one.

## 4.2 Results

The example data I ran the algorithm on are shown in the appendix. The length and cost of maintenance are shown in [Table 6.1](#), the shape and scale parameters for the tools are shown in [Table 6.2](#), the price, production time and tools needed to make each product are shown in [Table 6.3](#), and the products produced during the production cycles and their quantities are shown in [Table 6.4](#).

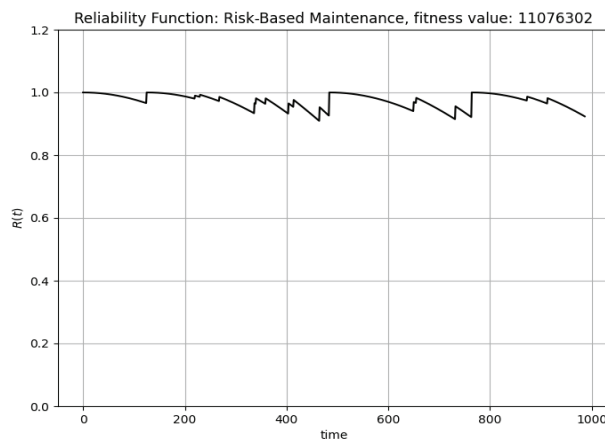
I ran the GA 20 times and compared the best individuals. The results of the 20 runs are shown in [Table 6.5](#) in the appendix. The fitness value of the best individual from 20 runs is 11 076 302 cost units, and [Figure 4.2](#) shows the changes in reliability of the selected tool using the example production data and the maintenance schedule of the best individual.

In order to make sure that the combined model does indeed provide a better solution than either perfect or imperfect maintenance, I ran the algorithm using the RP and ARI models in the fitness function instead of the combined one. The results of the runs are shown in [Figure 4.4](#) and [4.3](#). For both solutions, their fitness values are higher than the worst value obtained in the 20 runs with the combined model, means the combined model can indeed produce a better schedule than the RP and ARI models separately. The numerically summarized results are shown in [Table 4.2](#).

Individual description	Fitness value
Combined model: best individual of 20 running	11 076 302 cost units
Combined model: worst individual of 20 running	11 929 496 cost units
RP model: just perfect repairs	12 633 704 cost units
ARI model: just imperfect repairs	14 761 373 cost units

*Table 4.2: Comparison of the RP, the ARI and the combined model*

The great advantage of the combined model is that it takes into account the production schedule, therefore the varying severity, and adapts the maintenance plan to the tool



*Figure 4.2: Reliability of tool 0 with example production data and maintenance schedule of the best individual*

priorities resulting from the production needs. This flexibility is reflected in the fact that, if the downtime cost caused by perfect maintenance would be too high, it allows to postpone it to a cycle with a lower product cost, resulting in a lower downtime cost. This can be observed in [Figure 4.2](#). For example, around the 800th hour, the model suggests first an imperfect and then a perfect maintenance. This is probably because cycle 5 ends at hour 769 and cycle 6 starts at hour 770. This is important because the unit price of the product produced in cycle 5 is higher than the unit price of the product produced in cycle 6, so the downtime cost is higher in cycle 5 than in cycle 6. Thus, perfect maintenance in cycle 6 has a lower cost.

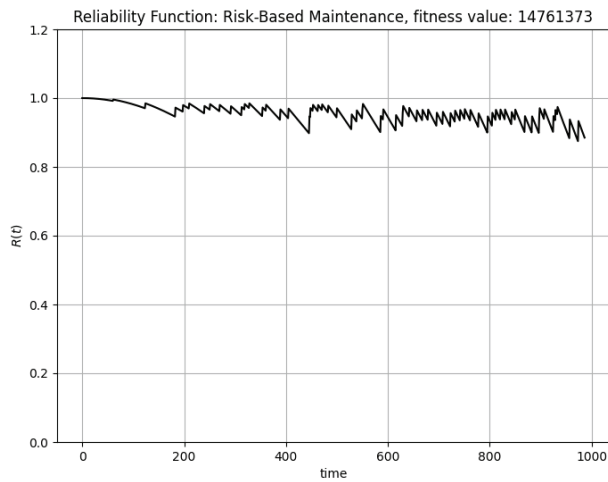


Figure 4.3: Reliability of tool 0 if we use the ARI model

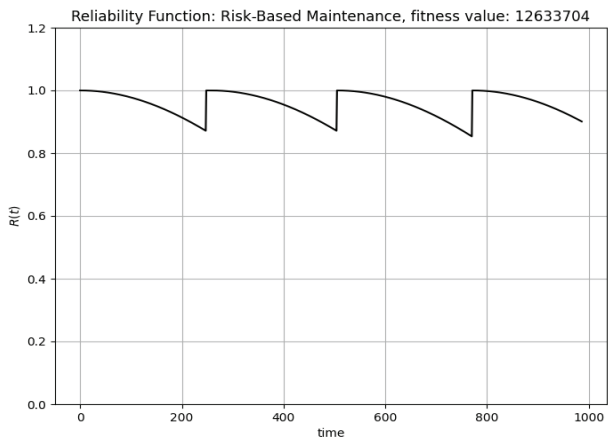


Figure 4.4: Reliability of tool 0 if we use the RP model

## **Chapter 5**

### **Conclusion**

Flexible manufacturing systems have several advantages, but the disadvantage is that they are more difficult to maintain properly than traditional systems, as tool usage, wear and tear and condition vary greatly due to the flexible scheduling. Therefore, in this thesis, instead of looking at the system as a whole, I take advantage of the fact that the tools are unique and simple, and create a maintenance schedule for each tool individually.

In order to minimize the risk of both under-maintenance and over-maintenance, I have combined two models. The Renewal Process (RP) model is used when the asset is restored to its as-new condition at each maintenance, and the Arithmetic Reduction of the Intensity (ARI) model is used when only improving reliability but not restoring the asset to its as-new condition. Perfect maintenance takes longer and costs more, but imperfect maintenance needs to be performed more often to ensure the same reliability. However, if we use both perfect and imperfect maintenance, we can benefit from both types of maintenance and have less overall risk than if you just use one or the other model, as demonstrated by testing on example data.

### **Acknowledgments**

I would like to thank my supervisors, Dr. Tamás Ruppert and András Darányi for their help, guidance and patience. Without them this thesis would not have been possible.

This research was supported by the Ministry of Culture and Innovation of Hungary from the National Research under the 2020-1.2.3-EUREKA-2022-00021 project.

## Bibliography

- [1] Mehdi Kaighobadi and Kurapati Venkatesh. Flexible manufacturing systems: an overview. *International Journal of Operations & Production Management*, 14(4):26–49, 1994.
- [2] Peter Kostal and Karol Velisek. Flexible manufacturing system. *International Journal of Industrial and Manufacturing Engineering*, 5(5):917–921, 2011.
- [3] Yanhu Pei, Zhifeng Liu, Jingjing Xu, Baobao Qi, and Qiang Cheng. Grouping preventive maintenance strategy of flexible manufacturing systems and its optimization based on reliability and cost. *Machines*, 11(1):74, 2023.
- [4] Deke Liu Jr. Application of risk based inspection (rbi), reliability centered maintenance (rcm) and risk based maintenance (rbm). Master's thesis, University of Stavanger, Norway, 2013.
- [5] Ranganath Kothamasu, Samuel H Huang, and William H VerDuin. System health monitoring and prognostics—a review of current paradigms and practices. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 28:1012–1024, 2006.
- [6] Amitkumar Patil, Gunjan Soni, Anuj Prakash, and Kritika Karwasra. Maintenance strategy selection: a comprehensive review of current paradigms and solution approaches. *International Journal of Quality & Reliability Management*, 39(3):675–703, 2022.
- [7] Faisal I Khan and Mahmoud M Haddara. Risk-based maintenance (rbm): a quantitative approach for maintenance/inspection scheduling and planning. *Journal of loss prevention in the process industries*, 16(6):561–573, 2003.
- [8] Bernd Bertsche. *Reliability in automotive and mechanical engineering: determination of component and system reliability*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [9] Manoj Kumar, Dr Mohammad Husain, Naveen Upreti, and Deepti Gupta. Genetic algorithm: Review and application. *Available at SSRN 3529843*, 2010.
- [10] Tom V Mathew. Genetic algorithm. *Report submitted at IIT Bombay*, 53, 2012.
- [11] Tobias Blickle. Tournament selection. *Evolutionary computation*, 1:181–186, 2000.
- [12] Anant J Umbarkar and Pranali D Sheth. Crossover operators in genetic algorithms: a review. *ICTACT journal on soft computing*, 6(1), 2015.
- [13] Laurent Doyen and Olivier Gaudoin. Classes of imperfect repair models based on reduction of failure intensity or virtual age. *Reliability Engineering & System Safety*, 84(1):45–56, 2004.

## Chapter 6

### Appendix

Maintenance type	Cost	Length
Perfect	1 000 000 cost units	5 hours
Imperfect	100 000 cost units	1 hours
Reactive	110 000 cost units	1 hours

*Table 6.1: Maintenance costs and durations*

Tool ID	shape parameter	scale parameter
tool 0	3	110
tool 1	2,9	115
tool 2	3,1	109
tool 3	3,8	101

*Table 6.2: Shape and scale parameter of the tools*

Product ID	Price	Production time	Needed tools
product 0	2000 cost units	1/60 hours	tool 0, tool 1
product 1	3000 cost units	2/60 hours	tool 0, tool 1, tool 2
product 2	1500 cost units	5/60 hours	tool 0, tool 2
product 3	2100 cost units	3/60 hours	tool 0, tool 3
product 4	2500 cost units	4/60 hours	tool 0, tool 2, tool 3

*Table 6.3: Price and production time of the products*

<b>Cycle ID</b>	<b>Product</b>	<b>Quantity</b>
cycle 0	product 0	2100 pieces
cycle 1	product 1	3000 pieces
cycle 2	product 0	1500 pieces
cycle 3	product 1	2100 pieces
cycle 4	product 2	4000 pieces
cycle 5	product 4	3000 pieces
cycle 6	product 3	1500 pieces
cycle 7	product 4	2100 pieces

*Table 6.4: Cycles with the required product and quantity*

<b>Fitness value</b>		
1	11 076 302 cost	units
2	11 085 435 cost	units
3	11 116 053 cost	units
4	11 157 081 cost	units
5	11 222 179 cost	units
6	11 285 264 cost	units
7	11 288 880 cost	units
8	11 315 023 cost	units
9	11 349 674 cost	units
10	11 536 928 cost	units
11	11 557 239 cost	units
12	11 570 421 cost	units
13	11 605 677 cost	units
14	11 703 470 cost	units
15	11 766 813 cost	units
16	11 766 972 cost	units
17	11 776 396 cost	units
18	11 860 892 cost	units
19	11 864 149 cost	units
20	11 929 496 cost	units

*Table 6.5: Fitness values of the best 20 solutions running with the combined model, sorted in ascending order*

Pannon Egyetem  
Intézményi Tudományos Diákköri Konferencia  
2024

**Ni(II)-ionokkal módosított  $Cd_xZn_{1-x}S$  fotokatalizátorok  
előállítása  $Na_2S_2O_3$  termikus bontásával**

Készítette: Orosz Nándor  
Témavezető: Dr. Fodor Lajos  
Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Környezeti  
és Szervetlen Fotokémia Kutatócsoport  
A pályamunka lezárásának dátuma: 2024.12.14.



# 1. Bevezetés

Napjainkban az alternatív energiaforrások és azok előállításának vizsgálata egyre inkább felértékelődik a globális éghajlatváltozást elősegítő, környezetünkre káros fosszilis anyagok használatával szemben. A fosszilis anyagok elégetésével történő energiatermelés már a közeljövőben klímakatasztrófához vezethet [1], ezért sürgősen olyan energiaforrást kell találnunk, amely a környezetet jóval kevésbé szennyezi. Egyes kutatók a hidrogénben látják a megoldást, ugyanis égése során nagy mennyiségű energia szabadul fel (119,7 MJ/kg) [2], nem jár szén-dioxid-kibocsátással, valamint a keletkező víz a környezetre ártalmatlan. Kedvező energetikai tulajdonságai mellett a hidrogén számos vegyipari szintézis fontos alapanyaga.

A leginkább számottevő felhasználási terület az ammóniaszintézis és műtrágya-előállítás; ugyanakkor magas hidrogénszükségletű technológiákat alkalmaznak metanol előállításához és a kőolaj-alapú motorhajtóanyagok kéntelenítése során is [3]. Az elmúlt évektől kezdődően a közlekedési szektor szereplői is növekvő hangsúlyt fektetnek a hidrogénhajtású járművek kutatás-fejlesztési tevékenységére, a mindennapi használhatóság megteremtésére és optimalizálására [4]. A nehézséget a  $H_2$  kis molekulaméretéből adódó szállítási és tárolási kihívások jelentik, de már léteznek ezekre a gyakorlatban is bizonyított lehetőségek [5].

Az ipari alkalmazhatóságot döntően meghatározza az alapanyag eredete is. A legfrissebb globális klímacélok értékelése után érthető követelmény, hogy a felhasznált hidrogén fenntartható forrásból származzon. Zöld hidrogénforrásként elsődlegesen a víz tűnik kézenfekvőnek, ezt támasztja alá, hogy a villamosenergia-szolgáltató vállalatok a napelemek által termelt többletenergiát vízbontásra is felhasználják [6]. Ugyanakkor más vegyületekből is kinyerhető ez az energetikailag jó tulajdonságokkal rendelkező és egyre több iparágban nélkülözhetetlen gáz. Ilyen például a földgázban, valamint a kőolajban számottevő mennyiségben megtalálható, emberre mérgező hatású kén-hidrogén, melyet napjainkban a kőolajfeldolgozó üzemekben Claus-eljárás során elemi kénre és vízzé alakítanak [7].

A folyamat óriási hátránya a  $CO_2$  keletkezése mellett, hogy a  $H_2S$  hidrogéntartalma – mint energiaforrás – elveszik. Megmutatkozik tehát egy olyan technológia kidolgozásának szükségessége, mely a nagy mértékben rendelkezésre álló  $H_2S$ -ből környezetkímélő módon hidrogént állít elő.

## 2. Irodalmi összefoglaló

### 2.1. Hidrogén ipari előállításának lehetőségei

A hidrogén előállítására jelenleg alkalmazott eljárások közül a fosszilis nyersanyagokból (kőolaj, földgáz) történő kinyerés a legolcsóbb, de egyben legkörnyezetszennyezőbb módszer. Parciális oxidációval, illetve vízgőzzel reagálva ezen anyagokból melléktermékként üvegházhatású CO<sub>2</sub>, kéntartalmú vegyületek és környezetre káros nitrogén-oxidok keletkeznek, ezáltal a technológia alkalmazhatósága egyre inkább visszaszorul.

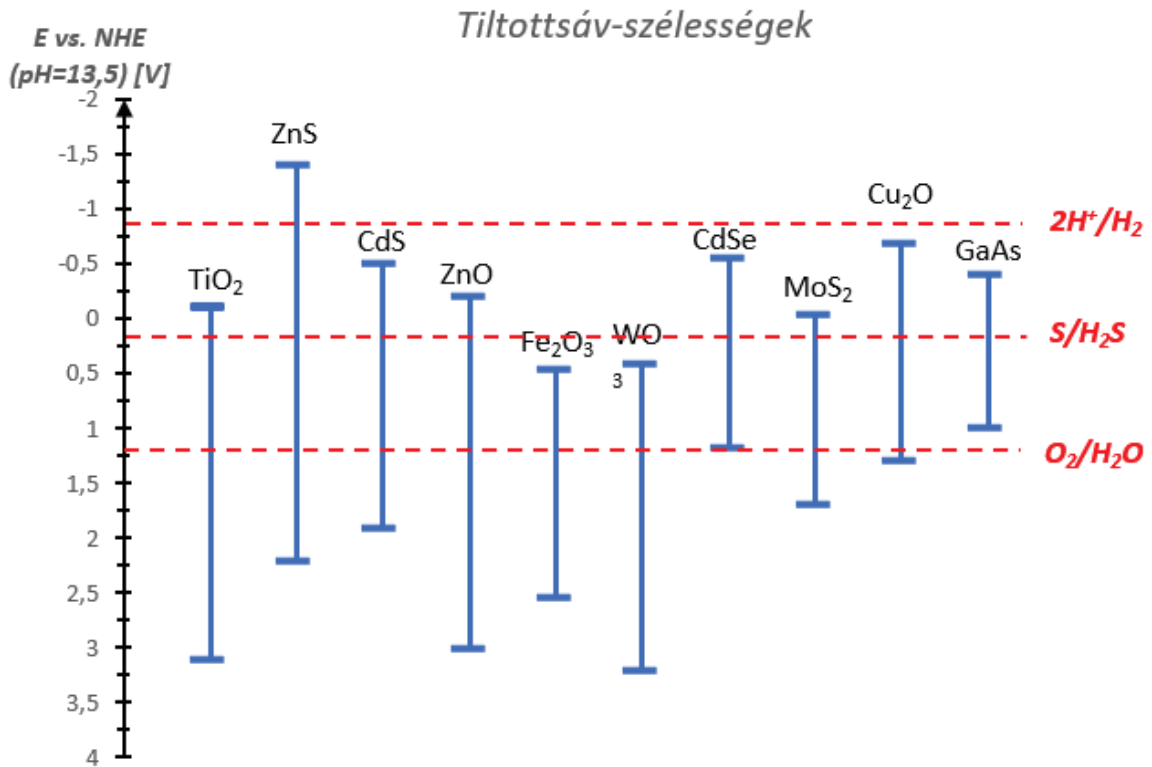
Ugyancsak nem megújuló hidrogénforrás a kőszén, melyet porrá őrlés után magas hőmérsékleten (>1200 °C), 2,0–8,0 MPa nyomáson, oxigén jelenlétében hevítenek. A kőszénlepárláskor keletkező szintézisgáz fő összetevői a hidrogén és a szén-monoxid, melyek mellett nyomokban egyéb szénhidrogének is fellelhetők a gáztérben. Hidrogén-előállítási hatékonyság szempontjából legelőnyösebbek a Koppers-Totzek és a Texaco-eljárások [8].

Közvetlen CO<sub>2</sub>-kibocsátással nem jár a víz elektrolízise. Egyenáram hatására az elektrolizáló cella katódján hidrogén, anódján oxigéngáz fejlődik. A folyamat energiaigénye azonban jóval meghaladja a fosszilis forrásból történő hidrogén-előállításét. Kérdésként merül fel a felhasznált energia eredete. Legkedvezőbb eset, amikor megújuló energiaforrásokból (nap, szél) nyerik ki a szükséges energiát; ekkor fenntartható, zöld hidrogén-előállításnak minősíthető az eljárás. Hátrányként említést kell tenni az ipar számára nem elég magas hatásfokáról, valamint a keletkező oxigén további felhasználásának kidolgozatlanságáról.

Ugyancsak zéró szén-dioxid-termeléssel jár a napenergia közvetlen hasznosítása fotokatalitikus folyamatban. Ilyenkor a napsugárzást nem elektromos áram termelésére, hanem valamilyen alkalmas hidrogéntartalmú vegyület (kén-hidrogén vagy víz) bontására használják fel.

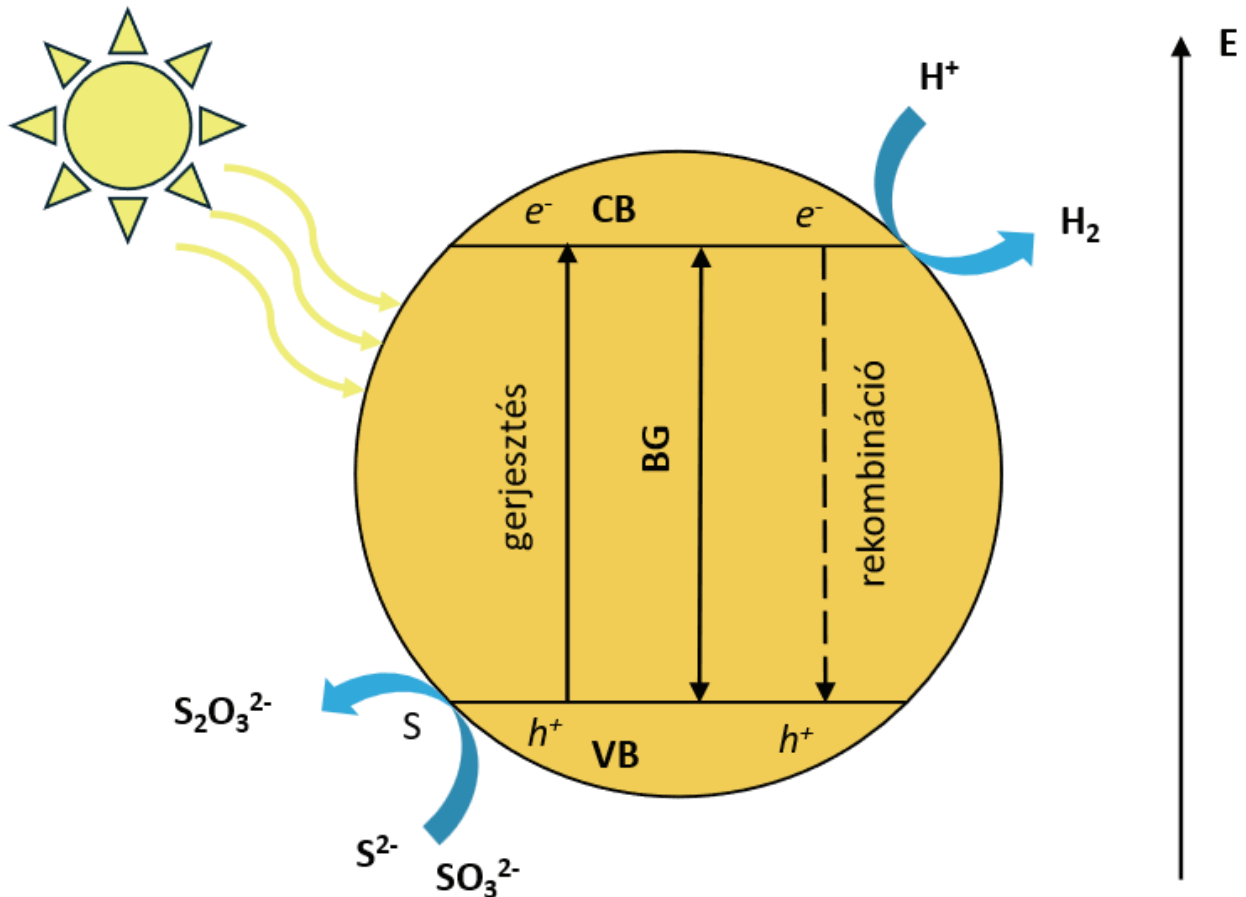
### 2.2. Fotokatalízis

Fotokatalízisnek – helyesebben fotoindukált katalízisnek – nevezzük azt az eljárást, amely során egy félvezető anyag fotogerjesztést követően redoxi folyamatok katalizátoraként viselkedik. Ezzel a módszerrel olyan kémiai reakciók is lejátszódhatnak, amelyek egyébként termodinamikailag nem kedvezményezettek (pl. vízbontás). A jelenség fizikai hátterében a félvezetők elektronszerkezetében történő változás áll. Az elektronok által alapállapotban betöltött atompályák alkotják az anyag vegyértéksávját (valence band, VB), ahol az energiaszintek egymáshoz közel, sűrűn helyezkednek el. Gerjesztés hatására elektronok lépnek ki a vegyértéksávból a magasabb energiaszinten lévő betöltetlen pályákra, az úgynevezett vezetési sávba (conduction band, CB). A legalacsonyabban fekvő, alapállapotban betöltetlen és a legnagyobb energiaszintű, alapállapotban betöltött molekulapálya között nem található elektronok. Ezt a tartományt tiltott sávnak (band gap, BG) nevezzük. A tiltott sáv szélessége a fotokatalizátorok fontos jellemzője [2.1. ábra].

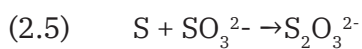
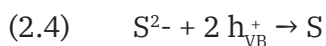
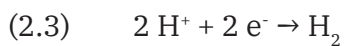


2.1. ábra. Néhány félvezető anyag potenciálértékei voltban, tiltottsáv-szélességük elektronvoltban [9,10]

Ez felfogható egy energiagátként is, melynél magasabb energia közlése nélkülözhetetlen az elektronok gerjesztéséhez. Fotoaktív félvezető anyagokban, ha az energiaközlés a tiltott sáv szélességénél nagyobb energiájú fotonnal történik meg, akkor egy elektron átlép a vegyértéksávból a vezetési sávba [2.2. ábra]. A kialakuló elektron-lyuk pár teszi lehetővé a kívánt redoxi reakció végbemenetelét. A rendszerben vízmolekulákhoz datív kötéssel kapcsolódó hidrogénionok redukciója nyomán elemi hidrogén, a szulfidionok lyukakkal történő reakciója során kén keletkezik. A heterogén fotokatalízis előrehaladását a keletkező kén a katalizátor felületének beborításával akadályozná, de szulfidionok jelenlétében szinproporciós folyamat által vízben remekül oldódó tioszulfátionok képződnek. Igény esetén a keletkező nátrium-tioszulfátból az elemi kén egyszerűen visszanyerhető. A katalízis alapesetben a lebontandó oldat (Na<sub>2</sub>S-oldat) szulfidion-tartalmának elfogyásáig vagy a megfelelő energiával rendelkező fotonok közlésének megszüntetéséig tart.



2.2. ábra. Fotokatalízis elve



A vezetési sávba került elektronok erős redukáló hatással, a kialakult lyukak erős oxidáló tulajdonsággal rendelkeznek. Szinte magától értetődő a napsugárzás, mint megújuló energiaforrás felhasználásának lehetősége. Lényeges hátráltató tényező azonban a legnagyobb valószínűséggel lejátszódó rekombinációs folyamat, mely során a gerjesztett állapotban lévő elektron visszakerül alapállapotba, megszűnik az elektron-lyuk pár, ezáltal a számunkra nagyon fontos, a kén-hidrogén lebontásához elengedhetetlen redukáló és oxidáló hatás. Nélkülözhetetlennek bizonyul olyan eljárás alkalmazása, mely a rekombináció mértékét minél inkább lecsökkenti. A rekombináció csökkentésére többféle módszer is lehetséges. Ilyenek például a dópolás [11], a felületi módosítás [12], valamint a hőkezelés [13], amelyek alkalmazásával igazoltan javítható a katalizátorok hatékonysága.

### 2.3. Alkalmazott fotokatalizátorok

A fotokatalizátorok vizsgálata Fujishima 1972-ben publikált munkájával vette kezdetét, melyben  $\text{TiO}_2$  anódot és platina katódot alkalmazva mesterséges fény ( $\lambda < 415 \text{ nm}$ ) hatására vízbontás játszódott le. Elemi oxigén és hidrogén keletkezett bármilyen külső feszültségforrás alkalmazása nélkül [14]. Ezt követően számos kutatás indult a fotokatalizált reakciókat végrehajtani képes vegyületek vizsgálatára [11,15–17]. Általánosságban elmondható, hogy a különböző oxidok (pl.  $\text{TiO}_2$ ) jó fotostabilitással rendelkeznek, kémiaileg ellenállóak, nem környezetszennyezőek, és előállításuk nem igényel jelentős anyagi ráfordítást sem. Hátrányuk azonban megmutatkozik fehér színükben, amely arra utal, hogy a látható fényt nem képesek elnyelni, így többségük csak UV fényvel gerjeszthető, azaz a Napból érkező sugárzás nagyon kis hányadát (~4%) tudják hasznosítani. Emellett többnyire a vezetési sávjuk redukciós potenciálja sem eléggé negatív. Mindezek a hidrogénfejlesztésre történő alkalmazásukat gátolják. A szulfid-típusú katalizátorok ezzel szemben  $\text{H}_2$  termelésére alkalmazhatóak. A narancssárga színű CdS a napsugárzás mintegy 40%-át képes hasznosítani, vezetési sávjának standard redoxpotenciálja az oxidokénál negatívabb (–0,6 V) [18], bár erősen lúgos közegben (pH > 13) még ez sem alkalmas  $\text{H}_2$ -fejlesztésre. Mindezek mellett lúgos közegben magas fotostabilitással rendelkezik. Savas közegben megmutatkozó rossz stabilitása és környezetkárosító hatása ellene szól, viszont rendkívül csekély vízoldhatósága (oldhatósági szorzata:  $L = 7 \cdot 10^{-28} \text{ M}^2$ ) [19] megakadályozza a mérgező kadmium természetbe jutását. Egy másik kedvező tulajdonságokkal bíró anyag a ZnS. Rendkívül negatív vezetési sáv potenciálja (–1,0 V) [18] hidrogénfejlesztésre bőven alkalmasá teszi. Ugyanakkor önálló alkalmazhatóságát a nagy tiltotsáv szélessége, UV-tartományú fényigénye rendkívüli módon lecsökkenti. A ZnS és a CdS együttes alkalmazása mindazonáltal ötvözi e két vegyület kedvező tulajdonságait. A  $\text{Zn}^{2+}$  és  $\text{Cd}^{2+}$  ionok hasonló mérete és azonos szfalerit rácsban történő kristályosodásuk lehetővé teszi, hogy a  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  képlettel leírható szilárd oldatot hozzunk létre. Így már látható fényvel is jól gerjeszthető, megfelelően negatív redoxpotenciálú vezetési sávval rendelkező fotokatalizátorhoz jutunk. Lényeges hidrogénfejlesztési hatékonyságot befolyásoló paraméter az alakatalizátort alkotó fémionok aránya [20]. Wang és kollégái 10 százalékonként változtatták a katalizátort alkotó fémionok arányát. Eredményeik másokéhoz hasonlóan arra mutattak rá, hogy hidrogénfejlesztésre a kadmiumot és cinket 1:1 arányban tartalmazó  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  kompozit a legalkalmasabb [21].

Az előállítási körülmények hatékonyságra vonatkozó következményeivel ennek ellenére mindmáig kevesen foglalkoztak. Ehelyett elsősorban más komponensek hatását vizsgálták, holott kizárólag az előállítás módszereinek változtatásával is elérhető a hidrogénfejlesztő hatékonyság növekedése.

Kutatócsoportunk tagjai korábban rávilágítottak többek között az összeöntési sorrend jelentőségére is. Nem mindegy ugyanis, hogy a  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{Zn}^{2+}$ -ionokat tartalmazó oldathoz kerülnek hozzáadásra a  $\text{S}^{2-}$  ionok (hagyományos leválasztás), vagy fordítva, a fémionok oldata kerül a szulfidforrásként használt  $\text{Na}_2\text{S}$  oldathoz (fordított leválasztás). A hagyományos eljárással készített fotokatalizátor 25%-kal bizonyult hatékonyabbnak a fordított leválasztásúhoz képest [13].

Komplexképző nitrogéntartalmú vegyületek ( $\text{NH}_3$ , etilén-diamin) alkalmazása elősegíti a szilárd oldat szerkezetű  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  csapadék kialakulását. Leecsapás előtt sztöchiometrikus mennyiségű ammóniát tartalmazó  $\text{NH}_4\text{OH}$ -oldatot a fémionokhoz adva, majd szulfidcsapadékot létrehozva a hidrogénfejlesztő képesség több mint tízszeresére emelkedett az ammónia nélkül előállított katalizátorral összevetve [13]. A hőkezelés szintén jó eredményeket hozott. Röntgendiffrakciós és TEM vizsgálatok kimutatták, hogy a hidrotermiás kezelés (HTT) elősegíti a  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{Zn}^{2+}$ -ionok kristályban történő kicserélődését és a szfalerit-wurtzit ikresedett szerkezetek kialakulását. Sztöchiometriai arányú ammónia jelenlétében leválasztott,  $170\text{ °C}$ -on 3 órán át autoklávban tartott  $\text{Cd}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{S}$  19,3 mmol hidrogént állított elő óránként 1 g tömegű katalizátorra vonatkoztatva.

Több másik kutatócsoport is készített különböző hőmérsékleten hőkezelt  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  fotokatalizátorral foglalkozó tanulmányt, de ezeknél a hőkezelés elsősorban a szulfidforrással ( $\text{Na}_2\text{S}$  [22,23], tioacetamid [24], tiokarbamid [25], tiourea [26],  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [27]) állt kapcsolatban. A felsorolt szulfidforrásokból – a nátrium-szulfid kivételével – ugyanis csak kémiai átalakulás során nyerhetőek  $\text{S}^{2-}$ -ionok. Az átalakulási folyamatok azonban szobahőmérsékleten nem játszódnak le. Mivel a  $\text{Na}_2\text{S}$ -os leválasztáshoz nincs feltétlenül szükség emelt hőmérsékletre, a létrehozott katalizátor hőkezelésére két különböző lehetőség is adott. Ezek közül az elterjedtebb az utókezelés, amikor az előállítás  $20\text{--}25\text{ °C}$ -on történik, majd ezt követi egy magasabb hőmérsékletre (akár  $300\text{ °C}$ ) melegítés, hűtés és visszahűtés. Hőkezelésnek számít emellett az előállítási hőmérséklet megemelése is. Ilyenkor az alapanyagok összeöntése egy meghatározott,  $25\text{ °C}$ -nál magasabb hőmérsékleten történik.

A hőkezelések többnyire a hidrogénfejlesztő hatékonyság növekedését eredményezik. M. Liu és munkatársai a  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  rendszer vizsgálatával kimutatták, hogy a javulás hátterében a kristályszerkezet megváltozása áll. A kezdetben jelen lévő szfalerit rács helyenként wurtzittá módosul. A wurtzit formának magasabb energiaszinten van mind a vegyértéksávja, mind a vezetési sávja. Az elektronok inkább a szfalerites vezetési sávban, a lyukak pedig inkább a wurtzitos vegyértéksávban helyezkednek el, az ellentétes töltéshordozók térben elkülönülnek. Az ilyen ikresedett szerkezetű helyeken drasztikusan csökken a rekombináció valószínűsége a kialakuló, úgynevezett I-es típusú p-n átmenet következtében [28].

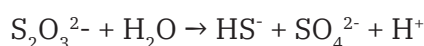
## 2.4 Szulfidforrások

A szulfid-típusú fotokatalizátorok előállításához a szulfidionokat biztosító leggyakrabban alkalmazott vegyület a nátrium-szulfid. A hidrogénfejlesztési szempontból leghatékonyabb  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  kompozitok leválasztásához kivétel nélkül  $\text{Na}_2\text{S}$ -oldatot alkalmaznak. Az oldódás következtében már szobahőmérsékleten  $\text{S}^{2-}$ -ionokat tartalmazó reagens nyerhető, így a legegyszerűbben alkalmazható szulfidforrás. Mindazonáltal a felhasznált  $\text{Na}_2\text{S}$  tisztasága a fotokatalizátor aktivitását nagymértékben befolyásoló kulcsparaméter. Kutatócsoportunkon belül számos esetben bizonyítást nyert, hogy a forgalmazótól raktárról érkező, gyártást követően huzamosabb ideig tárolt  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -tal előállított  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  kompozit katalitikus

aktivitása lényegesen kisebb, akár harmada-ötöde, mint a gyártást követően  $-18\text{ °C}$ -on Ar alatt tárolt szulfiddal kapott katalizátoré.

Alternatívaként a tioacetamid merülhet fel, viszont alkalmazása szobahőmérsékleten nem lehetséges, valamint az azzal előállított alkatalizátor a nikkel(II)-módosítás után csupán mérsékelt hatékonyságemelkedést mutatott. A tioacetamid zöld kémiai szempontból sem kedvező a karcinogén hatása miatt.

A szakirodalomban többen is publikáltak arról, hogy szulfid-csapadékok előállítására nátrium-tioszulfát is felhasználható. Az eljárás kémiai hátterében az áll, hogy a nátrium-tioszulfát termikus bomlása nem túlságosan savas közegben,  $200\text{ °C}$  feletti hőmérsékleten legnagyobb mennyiségben hidrogén-szulfid és szulfátionokat eredményez. W.A. Pryor bebizonyította, hogy a  $250\text{--}280\text{ °C}$ -os tartományban nátrium-foszfát tartalmú pufferrel  $\text{pH} = 6,00$ -ra beállított vizes közegben a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  diszproporciója az alábbi egyenlet szerint megy végbe (kis mennyiségű elemi kén, illetve poliszulfidok keletkezése mellett) [29]:

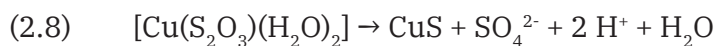
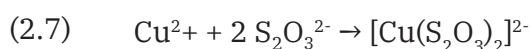
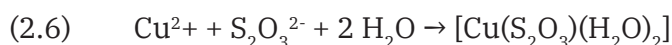


A bomlási reakció kinetikájának vizsgálatát nátrium-acetátos ( $\text{pH} = 5,75\text{--}6,48$ ), valamint nátrium-foszfátos ( $\text{pH} = 6\text{--}10,55$ ) pufferoldatok alkalmazása mellett is elvégezte. Megállapította, hogy a reakció sebességi állandója jó közelítéssel arányos a reakcióelegy kezdeti  $\text{pH}$ -jával, a reakció sebességi egyenletében pedig a tioszulfát- és hidrogénionok koncentrációja jelenik meg:

$$r = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]$$

A közleményben leírt eredmények egyértelműen rávilágítanak arra, hogy a  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ionok termikus bomlásához tartozó reakciósebességi állandó értéke  $270\text{ °C}$ -on a  $\text{pH} = 5,75\text{--}6,00$  tartományban a legmagasabb. A továbbiakban az irodalomban fellelhető, szulfidforrásként  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot alkalmazó fotokatalizátor előállítási eljárások lényeges tulajdonságait, jellemző paramétereit mutatom be.

Y.C. Zhang valamint kutatótársai fémorganikus vegyületek vagy egyéb toxikus prekursorok alkalmazásának mellőzésével állítottak elő nanokristályos réz(II)-szulfidot. Ehhez többféle Cu(II)-tartalmú prekuzort ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) elegyítettek feleslegben lévő  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot tartalmazó oldattal, majd a rendszert teflonbéléses, rozsdamentes acél autoklávban különböző,  $130\text{--}170\text{ °C}$  közötti hőmérsékletekre melegítették, és  $6\text{--}24$  óras hőntartást követően hagyták szobahőmérsékletűre hűlni. Az eljárás során a következő reakciók lejátszódását feltételezték, amennyiben a kiindulási réztartalmú vegyületek  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  vagy  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



CuO esetén kissé eltérő mechanizmussal történik a reakció, melynek bruttó egyenlete:



Elmondható, hogy megfelelő hőmérsékletű hidrotermiás kezelés során a tioszulfátionok diszproporciót szenvednek, és  $\text{S}^{2-}$ , illetve  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionok keletkeznek. Fontos közölt adat még a CuS csapadék leválasztásának hatékonysága. 150 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten vagy 12 óránál rövidebb ideig tartó kezelés esetén 50% alatti hatékonyság érhető el a kezdeti CuO tömegéhez viszonyítva; 12–24 órás, 150 °C hőmérsékleten lefolytatott hőkezelés esetén ez az arány 77–90%-os [30]. A kutatók hidrogénfejlesztési vagy más reakciókban mutatott katalitikus aktivitást nem vizsgáltak, ugyanakkor hivatkozással alátámasztva megjegyzik, hogy minél kisebb mérettartományba esik a CuS katalizátor-szemcse, annál magasabb aktivitást mutat metil-viologén redukciója során [31].

Kadmium-cink-szulfid is előállítható a  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ionok átalakulását kihasználva. Kundu és társai egylépéses szolvotermiás előállítás során 40 ml etilén-glikolhoz az adott anyagmennyiség-aránynak megfelelő kadmium-acetát és cink-acetát oldatokat mértek be, majd mindehhez 30 perc kevertetés után 2 mmol (100%-os felesleg)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot adagoltak. Az elegyet 150 °C-ra melegítve, 8 órán keresztül hőntartva, majd szobahőmérsékletre visszahűtve hidrogénfejlesztés szempontjából is vizsgálható csapadékot választottak le. Az esetükben az etilén-glikol oldószer, komplexképző és a tioszulfát redukálószer is volt egyben. 300 W teljesítményű, 420 nm-es vágószűrővel ellátott xenonlámpával 20 cm távolságból végezték a bevilágítást. Lebontandó oldatként  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ot és  $\text{Na}_2\text{S}$ -ot egyaránt tartalmazó oldatot alkalmaztak, legjobb esetben ( $\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$ ) 608,15  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  hidrogénfejlesztési hatékonyságot értek így el [27].

Kaur és Nagaraja többféle  $\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$  arány esetén vizsgálták a hidrogénfejlesztési hatékonyságot. Előállítás során a fémionok kristályos nitrátsóinak vizes oldatához 1 mmol etanolban oldott DPDS-t (4,4'-dipiridil-diszulfid) adagoltak szulfidforrásként. Ezt követően merkaptotetanolt adtak a rendszerhez a DPDS szolvólízisének elősegítése céljából, majd 200 °C-on 12 órán át tartó hőkezelést végeztek. Végül a leválasztott csapadékot szobahőmérsékleten, szűrés után metanollal néhányszor átmosták és 6 órán keresztül szárították vákuumban. A kitermelési százalék ~75% volt mindegyik  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  katalizátor esetében. Szulfit- és szulfid-ionokat egyaránt tartalmazó lebontandó oldatból, 400 W teljesítményű,  $\lambda > 395$  nm vágószűrővel ellátott xenonlámpát használva fényforrásként, a leghatékonyabb hidrogénfejlesztés esetén ( $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ , 750  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) a kvantumhasznosítási tényezőt 0,40%-ra becsülték (tisztá CdS esetre ezt az értéket 0,01%-ra mérték) [32].

Bár az irodalomban található tanulmányok alapján kétségkívül a  $\text{Na}_2\text{S}$  reagens eredményezi a leghatékonyabb CdS-ZnS alapú hidrogénfejlesztő fotokatalizátorokat, de annak tárolása és kezelése nehézkes. Az ezzel készített katalizátorok aktivitása már csekély szennyezésre (pl. a szulfid oxidációjakor kiváló kén) is jelentős csökkenést mutat. Jelen munkám célja az volt, hogy olyan új szulfidforrással állítsak elő CdS-ZnS alapú kompozitokat, amely stabil, könnyen tárolható és kezelhető, így vélhetően a vele előállított katalizátor összetétele

is jól reprodukálható. Feladatomban a nátrium-tioszulfát alapú előállítás körülményeinek vizsgálata és optimalizálása volt. Mivel a tioszulfátionok csak magasabb hőmérsékleten diszproporcionálódnak szulfid- és szulfátionokra, a legfontosabb vizsgálandó paraméterek a reakció hőmérséklete és a közeg összetétele voltak.

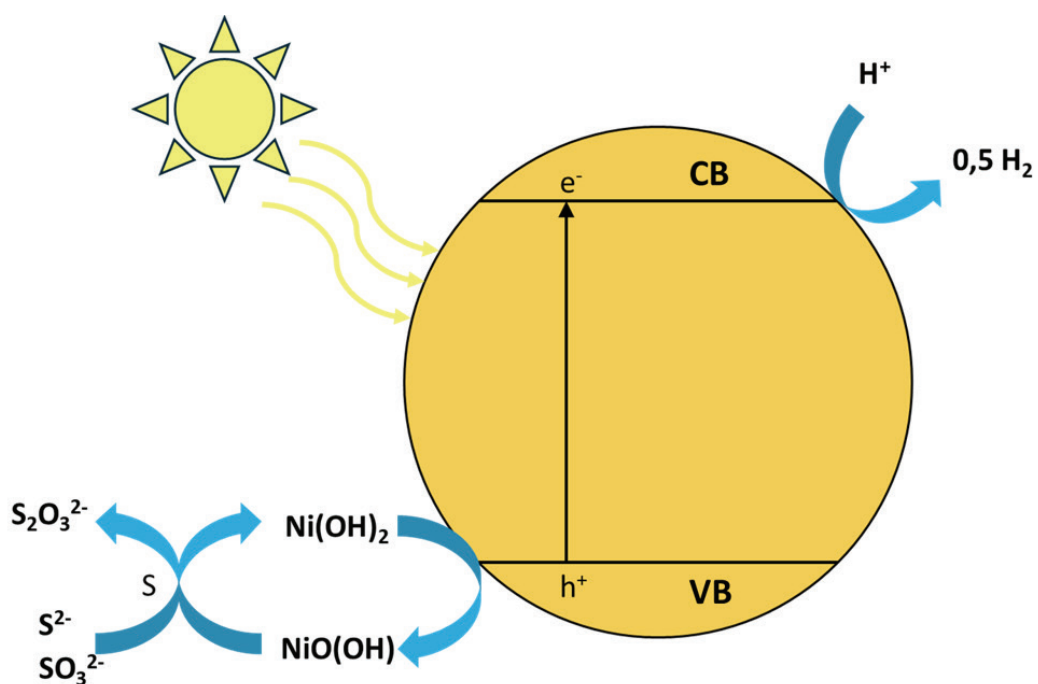
## 2.5. Fotokatalizátorok nikkell(II)-módosítása

A  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  alapú katalizátorok hatékonysága nagymértékben növelhető segédkatalizátorok alkalmazásával. Erre kiválóan alkalmasak különböző nemesfémek, valamint a hatékonyságemelkedést gazdaságilag előnyösebben megvalósító nikkellionok.

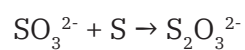
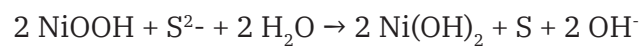
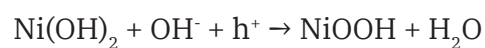
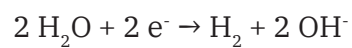
A hidrogénfejlesztő képességben bekövetkező javulás oka, hogy a felületre adszorbeálódó  $\text{Ni}^{2+}$ -ionok a keletkező elektronhiányos részekkel reagálnak, nikkell(III) képződése közben a lyukakat csapdázzák, ezáltal nagymértékben csökken a rekombinációs folyamat valószínűsége. A szulfidos fotokatalizátorok nikkell(II)-módosítására alapvetően háromféle módszer kínálkozik, melyek közül kettőt alkalmaznak elterjedten más kutatócsoportok.

A legáltalánosabb az előzetesen leválasztott  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  felületének utólagos módosítása NiS-dal. A folyamat során a  $\text{Ni}^{2+}$ -ionokat és a lebontandó szulfid prekuzort ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) egyidejűleg juttatják a katalitikus rendszerbe, nikkell-szulfid csapadék keletkezését eredményezve. Ettől eltérő módosítási technika során a katalizátor előállítása kadmium(II)-, cink(II)- és nikkell(II)-ionokat egyaránt tartalmazó oldatból történik, a szulfid-csapadékok egyidejű leválasztásával. Mindkét módszer során nikkell(II)-szulfid keletkezése tapasztalható, mely a hidrogénfejlesztő-képesség csökkenését eredményezheti azáltal, hogy a katalizátorfelület beborításával akadályozza a fotonok eljutását a főkatalizátor felületére. Kutatócsoportunkban egy harmadik eljárást alkalmazunk, melynek lényege, hogy a kadmium-cink-szulfid katalizátor vizes szuszpenziójához ammóniás közegben kis mennyiségben nikkell-nitrát oldatot csepegtetünk, majd a mintát egy éjszakán keresztül pihentetjük. Ennek következtében a nikkell(II)-ionok a kristályszerkezetet alkotó kationok egy részének helyére beépülnek a rácsba, illetve adszorpció révén a felületen is megkötődnek. Az állást követően a felesleges  $\text{Ni}^{2+}$ -ionokat centrifugálással célszerű eltávolítani annak érdekében, hogy a bevilágítási kísérlet során a NiS csapadék képződését elkerüljük.

A kutatócsoportban bevezetett impregnációs nikkell(II)-módosítási módszer háttérben felületen lejátszódó redoxi folyamatok állnak (2.3. ábra). TEM, valamint XPS vizsgálati eredmények, illetve a megfigyelés, hogy a nikkell(II)-vegyülettel impregnált fotokatalizátorok színe a bevilágítás során átmenetileg sötétebbé válik, engedtek arra következtetni, hogy a felületen  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  kötődik meg. A segédkatalizátor a  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  gerjesztése során keletkező vezetési sávbéli lyukakat befogva  $\text{NiO}(\text{OH})$ -ot eredményez, így a rekombinációs folyamat valószínűségét töltésszeparáció révén csökkenti. A katalitikus hidrogénfejlesztési folyamat eredményessége javul, és végeredményben ugyanazok a termékek képződnek, mint nikkell nélküli kompozit alkalmazása esetén:



2.3. ábra Nikkel(II)-hidroxiddal módosított fotokatalizátorok alkalmazása során lejátszódó folyamatok



## 3. Kísérleti rész

### 3.1. Felhasznált anyagok

A fotokatalizátorok előállítása során analitikai tisztaságú cink(II)-acetát-dihidrátot (*Reanal*), kadmium(II)-acetát-dihidrátot (*Reanal*), nátrium-tioszulfát-pentahidrátot (*Reanal*) és esetenként tömény ammónium-hidroxidot, ammónium-szulfátot (*Reanal*), valamint

6 mol/dm<sup>3</sup>-es NaOH-oldatot használtam fel. A hidrogénfejlesztési kísérletekhez felhasznált anyagok a nátrium-szulfid-nonahidrát (*Sigma-Aldrich*) és a nátrium-szulfit (*Reanal*) voltak. A katalizátorok felületmódosításához Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-t (*Reanal*) alkalmaztam.

Az oldatok elkészítéséhez felhasznált vizet *Millipore Elix* készülékkel állítottam elő, amely a fordított ozmózis elvén működik, majd ezt a vizet tovább tisztította a *Millipore MilliQ 50* készülék. A tisztítási folyamat után kapott víz fajlagos ellenállása körülbelül 18,2 MΩ·cm

(25 °C-on), és TOC értéke (szerves széntartalma) 5 ppb alatt van.

Az oldatok oxigénmentesítéséhez legalább 99,999%-os tisztaságú argon gázt használtam, amely kevesebb mint 5 ppm oxigént tartalmazott.

### 3.2. Kísérleti módszerek

#### 3.2.1. Diffúz reflexió

A diffúz reflexiós színeképek felvételéhez integrálgömb-feltétellel felszerelt Specord S600 típusú spektrofotométert használtam.

A diffúz reflexión alapuló mérések elméleti háttérét a Kubelka-Munk elmélet [33] szolgáltatja, amely összefüggést teremt az abszorpciós és a szórásioefficiensek között. A Kubelka-Munk függvény ( $f_{KM}$ ) egyenesen arányos az abszorpciósoefficienssel ( $k$ ), valamint fordítottan arányos a szórásioefficienssel ( $s$ ) az alábbi egyenletek szerint:

$$(3.1) \quad k = s \cdot f_{KM}$$

$$(3.2) \quad f_{KM} = k/s = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$$

ahol  $f_{KM}$  a Kubelka-Munk függvény, amelyben az  $R_{\infty}$  jelenti az adott energiájú fény számára végtelen vastagságúnak tekinthető réteg diffúz reflexió révén visszavert fény intenzitását, amely függ a fény hullámhosszától. A szórásioefficiens ugyanakkor csak csekély mértékben függ a besugárzó fotonok energiájától, ezért a Kubelka-Munk függvény alakja hasonló az elnyelési színeképhez.

A tiltottsáv-szélességet (BG) a Kubelka-Munk függvényekből Tauc szerinti ábrázolással ( $(f_{KM} \cdot E_{ph})^2$  vs.  $E_{ph}$ , ahol  $E_{ph}$  a foton energiája) grafikusán határoztam meg [34].

### 3.2.2. SEM

Az előállított kompozitok morfológiáját FEI/ThermoFisher Apreo S Schottky-field emissziós pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk. Az elemösszetétel meghatározásához Octane Elect Plus detektorral felszerelt EDAX Ametek készülékkel vettünk fel energiadiszperzív spektrumokat (EDS).

### 3.2.3. Röntgen vizsgálat

A fázisösszetételt röntgendiffrakciós méréssel, Philips PW3710 készüléket használva (sugárforrás: Cu K $\alpha$  sugárzás, 50 kV és 40 mA) határoztuk meg. Az adatgyűjtés X'Pert Data Collector szoftverrel történt. A fázisok azonosítására a Malvern HighScore Plus 5.1a szoftvert használtuk. A hawleyit, szfalerit, greenockit, wurtzit és kén fázisainak azonosításához az ICDD (International Centre for Diffraction Data) 01-075-0581, 00-005-0566, 00-006-0314, 00-036-1450 és 00-008-0247 por diffrakciós fájlját (PDF, PDF-2 2021) használtuk. A krisztallitméret meghatározása Rietveld-féle módszerrel történt. A mintákat a katalizátorszuszpenziók üveglapokra történő felcseppentésével és szárításával (szobahőmérséklet, 5 nap) készítettem elő.

### 3.2.4. Fotokémiai kísérletek

A kísérleteknél használt mérőberendezés tartalmazott egy lapos, henger alakú, két nyakú, szeptumos kupakkal ellátott, 40 cm<sup>3</sup>-es reaktort, amelyhez egy híg NaOH-oldatot tartalmazó pufferedényt csatlakoztattam gáztömören tefloncsövek segítségével (3.1. ábra). Így a mérés során fejlődött H<sub>2</sub> vele azonos térfogatú folyadékot szorított ki, ami egy szedőedénybe távozott. A híg lúgoldat alkalmazása célravezető, mivel az esetlegesen kijutó H<sub>2</sub>S gázt képes megkötni. A szedőedényt egy táramérlegen helyeztem el, amellyel percenként egy számítógépes program segítségével mérni tudtam a kiszorított folyadék tömegét, ezáltal a képződő H<sub>2</sub> fejlődésének kinetikáját is nyomon tudtam követni.



3.1. ábra A bevilágításhoz használt berendezés

A bevilágítási kísérletek során a reaktor mindig 20 mg katalizátort, 4,0 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$ -ot és 5,32 mmol  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ot (1,33x felesleg) tartalmazott, amit argonozott Milli-Q vízzel töltöttem fel úgy, hogy a végtérfogot minden esetben  $30\text{ cm}^3$  volt. A kísérletek megkezdése előtt minden esetben legalább 5 percen keresztül argon gázt buborékolattam át az oldaton, annak érdekében, hogy az oldatot és a felette lévő gázteret oxigénmentesítsem. Az argon gázt a reaktor mellékcsoncján vezettem be egy tefloncső segítségével, majd a szükséges idő letelte után az argonozó csövet kihúztam az oldatból, és légmentesen lezártam a reaktort. Az oxigénmentesítés után a reaktort befogattam az állványba, majd a fő csompon keresztül hozzacsatlakoztattam a pufferoldatot tartalmazó edényhez, ami alá pedig egy mérlegre állított szedőedényt helyeztem. A csatlakozások gáztömörségét minden alkalommal ellenőriztem.

A  $\text{Na}_2\text{S}$ -ot és  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ot tartalmazó lebontandó oldat elkészítésénél figyelembe vettem, hogy a  $\text{Na}_2\text{S}$  vizes oldata még hűtőben sem stabil néhány napnál tovább. A fotokémiai kísérletek eredményeinek megbízható összehasonlítása miatt kívánatos lenne minden kísérletnél azonos szulfid- és szulfitkoncentráció mellett mérni. Ugyanakkor a  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  kristályok nagy mérete miatt pontos egyedi bemérések nem kivitelezhetők. Ezért úgy készítettem el  $250\text{ cm}^3$  törzsoldatot, hogy abból  $9,00\text{ cm}^3$ -t kivéve az pontosan 4 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$ -ot és 5,32 mmol  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ot tartalmazzon, azaz annyit, amennyi egy bevilágítási kísérlethez szükséges. A törzsoldatot argonnal oxigénmentesített Milli-Q vízzel készítettem, majd homogenizálást követően  $9\text{ cm}^3$ -es adagokban egy légmentesen lezárható jégkocktartóba adagoltam, és  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ -on lefagyasztva tároltam. Tapasztalataim szerint az így tárolt törzsoldat kb. 3 hónapig eltarthatónak bizonyult. A szükséges számú adagokat csak közvetlenül a mérés előtt olvasztottam fel  $10\text{ cm}^3$  argonozott Milli-Q vízben. Ezzel a módszerrel nemcsak időt spóroltam meg, de a bevilágítandó oldat összetétele is mindig ugyanolyan volt.

Ebben az oldatban a  $\text{Na}_2\text{S}$  az áldozati reagens, a  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  szerepe pedig a redukció során keletkező elemi kén kiválásának megakadályozása azáltal, hogy azzal reagálva vízoldható tioszulfátiont eredményez, ezzel megakadályozza a katalizátor felületének maradandó károsodását. A  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  felesleg alkalmazása egyúttal meggátolja a katalizátor fotokorrózióját olyan hosszabb mérések során, amikor a szulfid teljes mennyiségét elbontjuk.

A fotokémiai kísérleteknél Kern PCB típusú mérleget használtam, amely összeköttetésben állt egy Kern adatgyűjtő programmal. Ez a program percenként jegyezte fel és mentette le a tömegeket. A bevilágítást 2 db 7W 6000K Optonica LED-del végeztem el a [\(3.1. ábrán\)](#) látható elrendezés szerint.

Ez az eljárás nagyszámú információt ad a reaktorban végbemenő folyamatokról és mechanizmusokról. Egyszerű összeállíthatóság, könnyű digitalizálhatóság és költséghatékonyság jellemzi a mérést. Ezen kívül legfontosabb tulajdonsága, hogy a fejlődött  $\text{H}_2$  térfogatan kívül a reakciósebesség időbeli változásáról is információt nyerhetünk.

### 3.3. Katalizátorok előállítása

A fotokatalizátorok előállításánál törekedtem egy általános preparatív eljárást alkalmazni az esetlegesen később kimutatható eltérések okainak könnyű azonosíthatósága érdekében. A preparatív leírás adott részleténél az arra utaló katalizátor névrészletet dőlt betűvel jelöltem zárójelben. Az előállításokat – két kivételtől eltekintve – egységesen 1-1 mmol kadmium-acetát és cink-acetát bemérésével kezdtem 0,25 mol/dm<sup>3</sup>-es koncentrációjú oldatokból kiindulva (*CZ*). Az így kapott oldathoz hét esetben 1 ml tömény NH<sub>4</sub>OH-oldatot csepegtettem (*n*) a komplexképzés elősegítése, illetve lúgos közeg biztosítása érdekében. A reakcióelegy pH-jának kontrollálását tömény ammónia-oldat (1 ml) és ammónium-szulfát (szilárd) adagolásával valósítottam meg, így három mintánál gyengén lúgos közegből (pH = 9) indíthattam a csapadékleválasztást. Az ammónium-hidroxid oldat mennyiségét hat alkalommal 2 ml-re emeltem (*N*), háromszor nullára csökkentettem. Ezt követően szilárd beméréssel a Cd<sup>2+</sup>-ionok mennyiségéhez képest ötszörös, tizenötszörös (*t*) vagy harmincszoros (*T*) mennyiségben hozzáadtam a Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O kristályokat a jobb csapadékleválasztási hatékonyság elérése végett. A kizárólag kadmium-acetátot, cink-acetátot, nátrium-tioszulfátot és vizet tartalmazó oldatok kémhatását gyengén savasnak mértem (pH = 5,8). A kémhatás erősen lúgos irányba történő eltolását az emelt mennyiségű ammónia-oldat mellett három katalizátornál 2 ml 6 mol/dm<sup>3</sup>-es NaOH-oldat hozzáadásával is biztosítottam (*OH*). Az alapoldatokhoz Milli-Q vizet is hozzátettem, biztosítva, hogy a reakcióelegyek össztérfogata megegyezzen. Az előkészített rendszereket 1 eset kivételével teflonbéléssel ellátott rozsdamentes acél autoklávokba helyeztem, és kemencébe tettem 2–3 °C/perc felfűtési sebességgel, az előállítási hőmérséklet (140–260 °C) elérését követő 10 órás hőntartással. A 90 °C-on megvalósított katalizátor-előállítást nem kemencében, hanem vízfürdő alkalmazásával végeztem el a fűtővíz és az oldat folyamatos kevertetése mellett. Ebben az esetben a rendszer hőmérsékletét 1 órán keresztül tartottam állandó értéken (90 °C); ezt követően a fűtés lekapcsolásával hagytam szobahőmérsékletűre hűlni. A kutatás előrehaladtával, elektronmikroszkópos elemanalízis és hidrogénfejlesztési hatékonyságra irányuló vizsgálatok eredményeinek kiértékelését követően két esetben a bemérési Cd<sup>2+</sup>:Zn<sup>2+</sup> arányt 1:1-ről 1:3-ra (*C3Z*), illetve 1:10-re (*C10Z*) módosítottam. Az elkészített alapkatalizátorok neveit és az előállításuk paramétereit táblázatos formában is szemléltetem ([1. táblázat](#)). A keletkezett, Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S (0 < x < 1) összegképlettel jellemezhető fotokatalizátorokat a felülúszó óvatos eltávolítása után Milli-Q vízzel mostam, 4000 1/s fordulatszámú centrifugával 10 percig centrifugáltam, majd a vizes fázist eltávolítottam. Ismert térfogatú Milli-Q víz újabb hozzáadása és felszuszpendálás után a mintákat felcímkézett, légmentesen zárható mintatartó üvegekben eltároltam.

Név	$n_{\text{Cd}}$ [mmol]	$n_{\text{Zn}}$ [mmol]	$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ [mmol]	$V_{\text{NH}_3}^{\text{a}}$ [ml]	$V_{\text{OH}}^{\text{b}}$ [ml]	$T^{\text{c}}$ [°C]	Kitermelés [%]
CZ-t-n-90	1	1	15	1	0	90	26
CZ-t-n-140	1	1	15	1	0	140	19
CZ-t-n-170	1	1	15	1	0	170	28
CZ-t-n-200	1	1	15	1	0	200	29
CZ-t-N-200	1	1	15	2	0	200	79
CZ-OH-200	1	1	5	2	2	200	65
CZ-OH-230	1	1	5	2	2	230	64
CZ-OH-260	1	1	5	2	2	260	76
C3Z-t-N-200	1	3	15	2	0	200	61
C10Z-t-N-200	1	10	15	2	0	200	73
CZ-T-200	1	1	30	0	0	200	34
CZ-T-230	1	1	30	0	0	230	95
CZ-T-260	1	1	30	0	0	260	69
CZ-T-n9-200 <sup>d</sup>	1	1	30	1	0	200	95
CZ-T-n9-230 <sup>d</sup>	1	1	30	1	0	230	89
CZ-T-n9-260 <sup>d</sup>	1	1	30	1	0	260	95

1. táblázat. A fotokatalizátorok legfontosabb előállítási körülményei és a kitermelési százalékok

<sup>a</sup> 25%  $\text{NH}_3$ -oldat térfogata

<sup>b</sup> 6 M NaOH-oldat térfogata

<sup>c</sup> Hőkezelés hőmérséklete

<sup>d</sup> A reakcióelegy pH = 9-re beállítva  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -tal

Az előállított  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  fotokatalizátorok többségét utólagosan Ni(II) segédkatalizátor adszorpciójával módosítottam, impregnációs eljárást alkalmazva. Ehhez 24 mg tömegű (~0,2 mmol) módosítatlan kompozitot tartalmazó vizes rendszert többszöri centrifugálással és tiszta vízzel szulfidmentesre mostam, hozzáadtam 200  $\mu\text{l}$  tömény ammónium-hidroxid-oldatot, 750  $\mu\text{l}$  Milli-Q vizet és végül 20  $\mu\text{l}$  0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -oldatot. A szuszpenziót egy éjszakán át állni hagytam, majd bevilágítás előtt a meg nem kötődött  $\text{Ni}^{2+}$ -ionokat centrifugálással eltávolítottam. Az eljárás során alkalmazott mennyiségeket a kutatócsoport korábbi eredményeire alapoztam, fontos tudni viszont, hogy a szulfidforrás és az előállítási körülmények az általam vizsgáltaktól eltérőek voltak. A módosított katalizátorokat az alapkatalizátorokkal megegyező körülmények között,  $\text{Na}_2\text{S}$ -ot és  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ot egyaránt tartalmazó lebontandó oldat jelenlétében, látható fényű lámpával megvilágítottam, és mértem a keletkező hidrogéngáz által egy puffertartályból kiszorított vizes oldat tömegét.

## 4. Eredmények és értékelésük

### 4.1. Katalizátorok szerkezetvizsgálata

A fotokatalizátorok szerkezeti elemzése három fő műszeres módszerrel történt. A diffúz reflexió mérés alapján tiltottsáv-szélességet tudtam meghatározni, amely utalt arra, hogy a katalizátor a látható fénynek mekkora hányadát nyeli el. A SEM felvételek rendkívül hasznosnak bizonyultak, mert sok tekintetben feltárták az előállítási körülmények különbözőségén alapuló eltérések mikrométeres tartományban megjelenő formáit.

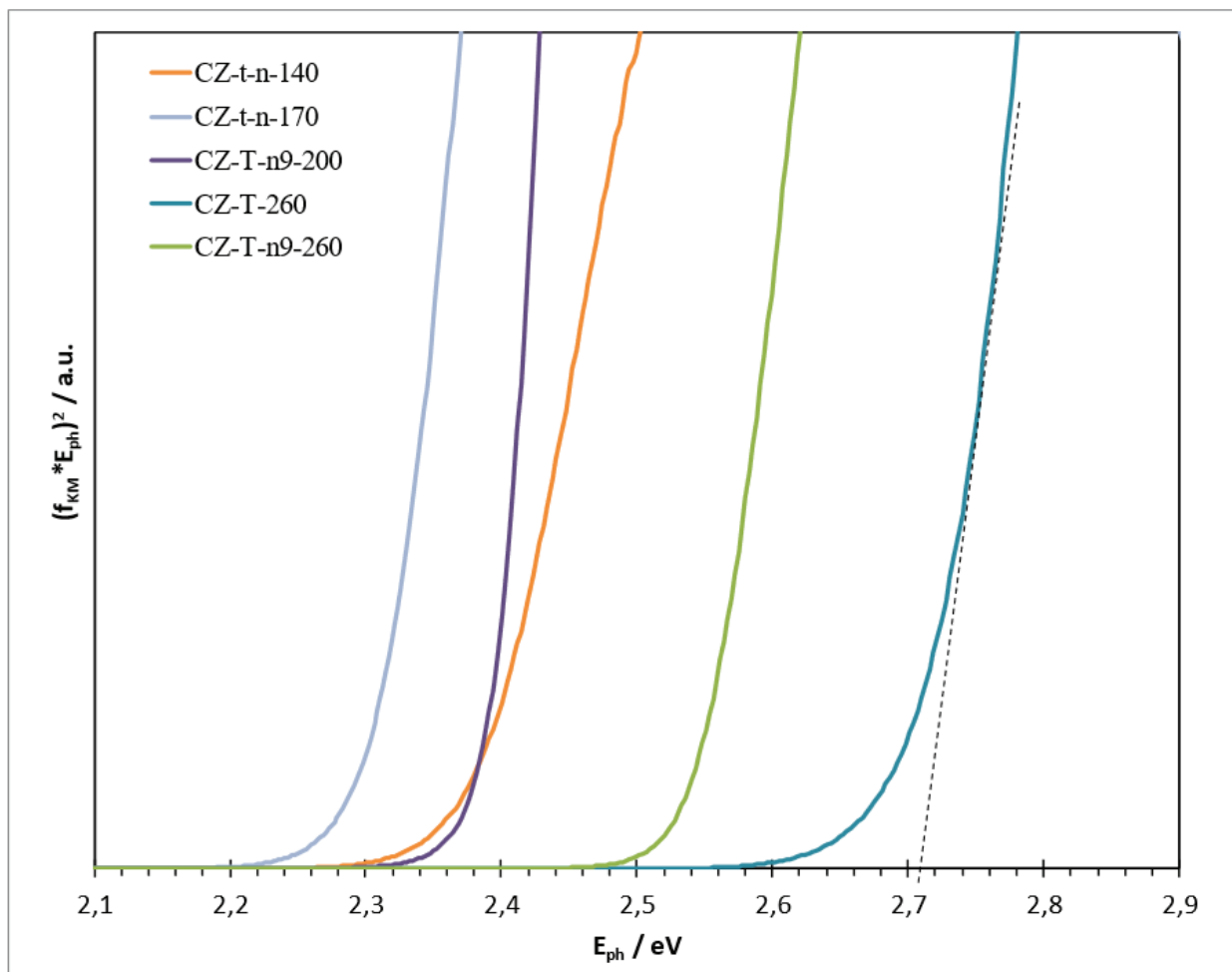
Az EDS-ből kapott elemösszetétel és a SEM felvételeken megmutatkozó morfológia, inhomogenitás, közelítő szemcseméret mind olyan jellemzők, melyekből a kutatómunka során felmerülő kérdések megválaszolásához nyerhettünk információt. Az XRD felvételekből becsülhettük a katalizátorok fázisösszetételét, ami több esetben is segített az előállítási körülmények megfelelő változtatásában.

#### 4.1.1. Diffúz reflexió

A diffúz reflexió alapján megállapított tiltottsáv-szélesség a fotokatalizátorok egyik legfontosabb jellemzője. Minimálisan ekkora energiával kell rendelkeznie a besugárzó fotonnak, hogy a vezetési sávba elektronok kerüljenek, és a H<sub>2</sub>S fotokatalitikus bomlása következhesen be. A kompozitok BG értékei összefüggésben állnak a szemcsés halmazok szabad szemmel is látható színével. A CdS-ZnS tartalmú kompozitoknál, minél nagyobb az energiakülönbség a vegyérték- és a vezetési sáv között, annál világosabb, citromsárgább a Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S katalizátor. A diffúz reflexióra vonatkozó vizsgálatot valamennyi előállított katalizátor mintán elvégeztem (4.1. ábra, 2. táblázat).

Katalizátor	BG [eV]	Katalizátor	BG [eV]
CZ-t-n-90	2,56	C3Z-t-N-200	2,35
CZ-t-n-140	2,38	C10Z-t-N-200	2,36
CZ-t-n-170	2,31	CZ-T-200	2,36
CZ-t-n-200	2,37	CZ-T-230	2,61
CZ-t-N-200	2,32	CZ-T-260	2,71
CZ-OH-200	2,38	CZ-T-n9-200	2,38
CZ-OH-230	2,38	CZ-T-n9-230	2,50
CZ-OH-260	2,29	CZ-T-n9-260	2,55

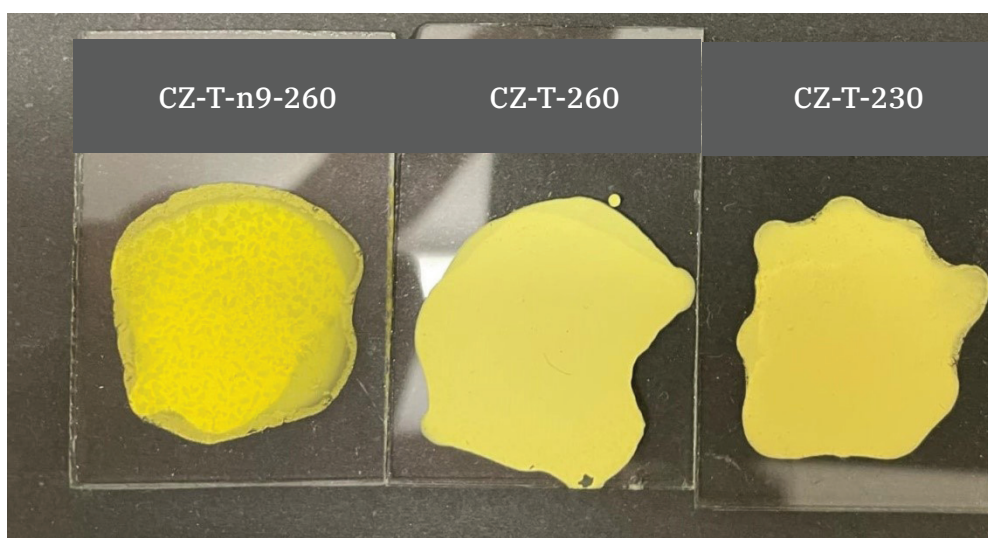
2. táblázat A fotokatalizátorok tiltottsáv-szélességei



4.1. ábra A fotokatalizátorok tiltottsáv-szélességének meghatározása Tauc-módszerrel

Bár fényelnyelési szempontból kedvező az alacsony BG érték, de e kompozitoknál a tiszta CdS-éhoz túl közeli (kb. 2,35 eV alatti) adat és az erős narancssárga szín túlnyomórészt tiszta CdS jelenlétére utalnak, tehát az összetétel messze áll a tervezett 1:1-es Cd:Zn aránytól. Megállapítható, hogy azoknál a termékeknél mértem kisebb BG értéket, amelyeket kemencében 200 °C alatti hőmérsékleten állítottam elő, vagy nagyobb ammónia-tartalmú oldatból kaptam. A nagyobb  $\text{NH}_3$ -koncentráció stabilizálja a  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  komplexet, így a CdS-nál kissé jobban oldódó ZnS már nem tud leválni ( $\text{pL}_{\text{CdS}} = 26,1$ , míg  $\text{pL}_{\text{ZnS}} = 22,9$  (25 °C) [13]). Mindezt alátámasztja, hogy ezek a minták narancssárga színűek.

A 9,00 kezdeti pH-ra beállított reakcióelegyekből kapott fotokatalizátorok tiltottsáv-szélességei az előállítási hőmérséklet emelésével növekedtek. A szabad szemmel is érzékelhető, narancssárgától citromsárga irányba történő színváltozás a minták  $\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$  arányának javulását indikálta. A komplexképző és lúgosító anyag nélkül leválasztott csapadékok mindegyikének világossárga színe megfelelő fémion-összetételre engedett következtetni, viszont pontos elemtérkép csak mikroszkópos vizsgálatokat követően készíthető (4.2. ábra). A fotokatalizátorok színén alapuló objektív mérési módszer kidolgozása esetén hasznos eszközre tehetnénk szert, amely a kompozitok összetételének gyors becslését tenné lehetővé.

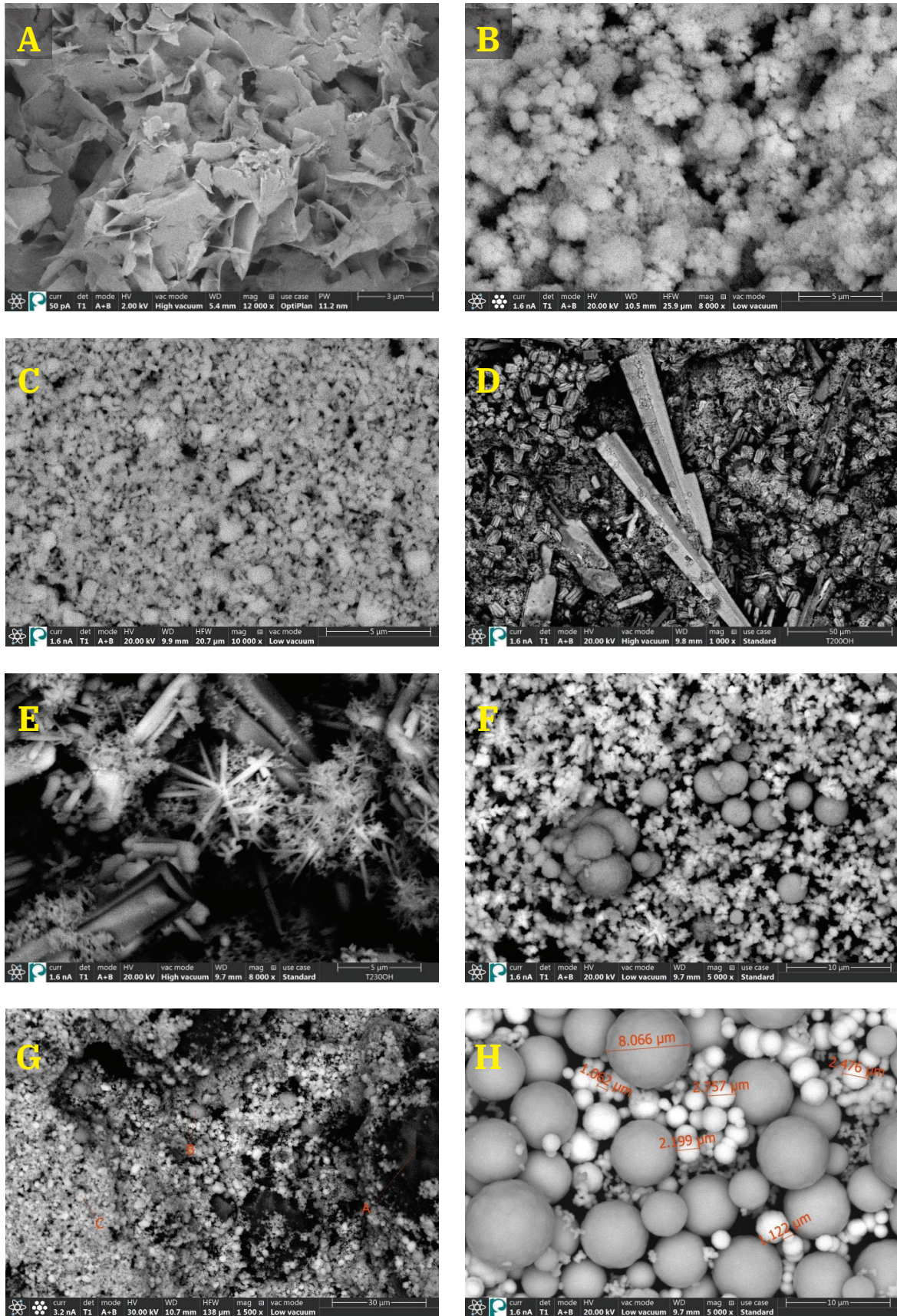


4.2. ábra Fényképfelvétel néhány fotokatalizátorról

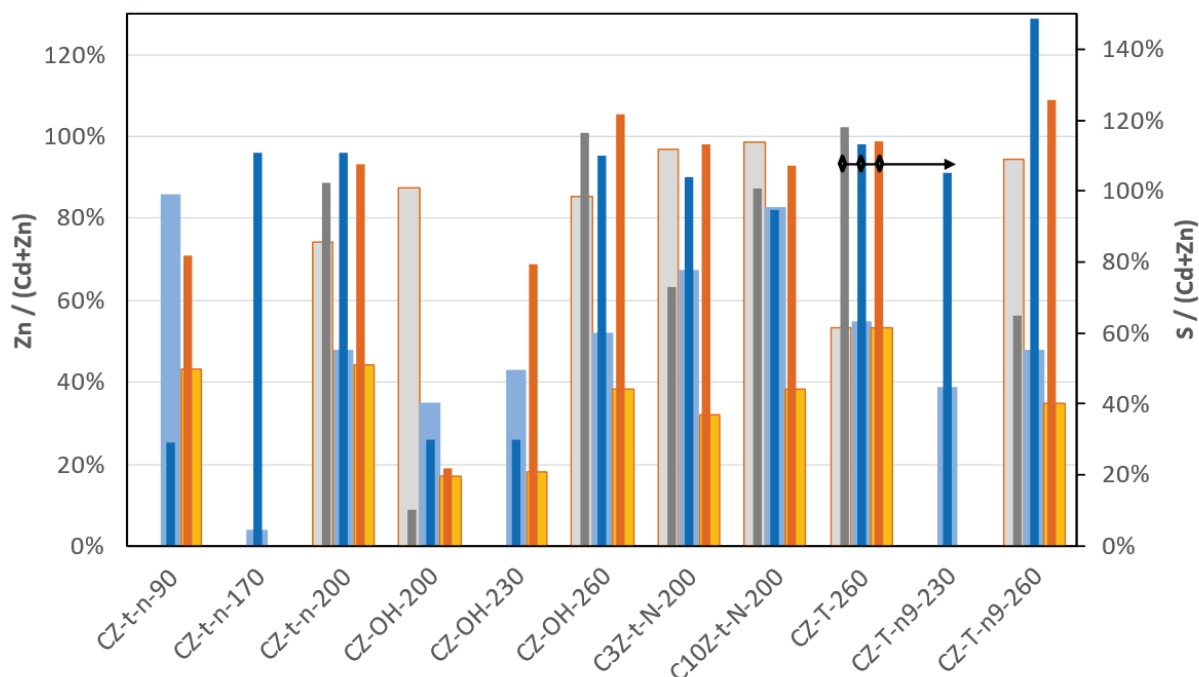
Szembevetően a CZ-t-n-90 minta kiugróan magas tiltottsáv-szélessége. Ennek értelmezéséhez fontos megjegyezni, hogy ennek az egy kompozitnak az előállítása a 100 °C alatti hőmérséklet miatt nem zárt autoklávban, hanem nyitott főzőpohárban történt. A reakcióelegyből nagy mennyiségű ammónia párologhatott ki, melynek következtében a kiindulási  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  komplex bomlása során  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  keletkezik, ugyanakkor a tioszulfátionok hőbomlása még nem eredményez elegendő szulfidiont ahhoz, hogy a  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ZnS-dá alakuljon. Ezt igazolja a halványsárga szín is. A többi kompozit BG értékei többnyire 2,35-2,38 eV között találhatóak, azaz alig mutatnak nagyobb eltérést, mint a mérés hibája (~0,01 eV). Ez alól csak a 9-es vagy kisebb kezdeti pH-jú közegből 200 °C-nál magasabb hőmérsékleten előállított katalizátorok kivételek, amelyeknél 2,50–2,71 eV közötti energiákat számoltam. A nagyobb BG értékek arra utalnak, hogy csökken a CdS-dús szemcsék aránya, és hatékonyabb a  $\text{Zn}^{2+}$ -ionok beépülése a hawleyit (kőbős CdS) kristályrácsába. Ez XRD mérésekkel igazolható.

#### 4.1.2. Pásztázó elektronmikroszkópos mérések

Tizenegy minta esetén került sor SEM (4.3. ábra), illetve EDS vizsgálatokra (4.4. ábra). A SEM felvételek visszaszórt elektronok detektálásával készültek, így a képeken a világosabb területek nagyobb rendszámú atom jelenlétére (jelen esetben kadmiumra) utalnak. Általánosan megállapítható, hogy két kivételtől eltekintve (CZ-T-230 és CZ-T-260) egyik minta sem homogén összetételű. Bár tisztán CdS-t vagy ZnS-t tartalmazó szemcséket nem találtunk, de valamennyi vizsgált kompozit tartalmaz egymástól elkülönült kadmiumban, valamint cinkben dús szemcséket, amelyek az előállítási paramétereiktől függően más-más morfológiával figyelhetők meg a felvételeken.



4.3. ábra. Visszaszórtelektron-detektálással készített SEM felvételek néhány kiválasztott kompozitról: A: CZ-t-n-90, B: CZ-T-n9-230 C: CZ-T-260, D: CZ-OH-200, E: CZ-OH-230, F: CZ-OH-260, G: CZ-t-n9-260, H: C10Z-t-N-200



4.4. ábra. SEM-EDS színeképek alapján kapott elemösszetételből számolt cink- (széles oszlopok), illetve kén-tartalom (keskeny oszlopok) a Zn+Cd összes mennyiségére vonatkoztatva, atom%-ban megadva. A középső kék színű oszlopok a nagy területre számolt átlagot mutatják (1–2 mm<sup>2</sup>), míg a bal oldali szürke és a jobb oldali narancssárga oszlopok rendre kisebb területen (1–100 μm<sup>2</sup>) mért Zn-dús (SEM képeken sötétebb) és Cd-dús részletekre számolt értékek.

A CZ-t-n-90 minta legnagyobb részt laza lemezes szerkezetű Zn-dús ballasztot tartalmaz, amelyben elszórtan jelennek meg az 1 μm körüli Cd-dús szemcsék. Elemösszetétel-mérések kimutatták, hogy a főtömeg kénben nagyon szegény (max. 10%), azaz vélhetően ZnO vagy Zn(OH)<sub>2</sub>. A SEM képeken világos szemcsék közel 1:1 arányban tartalmaznak Cd-ot és Zn-et, de a S-tartalom csak 80%, így a CdS és ZnS mellett egyéb sókat is tartalmazhat.

A CZ-t-n-170 szinte teljes egészében CdS tartalmú. Ennek oka az lehet, hogy a nátrium-tioszulfát bomlása még 170 °C-on is lassan történik, nem alakul ki magas S<sup>2-</sup> koncentráció, ezáltal az összes szulfidion a rosszabb oldhatóságú CdS képződésére fordítódik. 200 °C felett a tioszulfátion bomlása a csapadékleválással összemérhető sebességgel történik. Erre utal, hogy a CZ-t-n-200-nál mérhető Cd<sup>2+</sup>:Zn<sup>2+</sup> arány közel 1:1, és a S/összes fém hányados is 1–1,1, ami hasonló a Na<sub>2</sub>S-dal leválasztott Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S katalizátornál tapasztaltnak. Ez a minta átlagösszetételben már közel van a tervezetthez, de a homogenitása még elmarad a Na<sub>2</sub>S-dal előállított mintáétól. A kompozit S:fém aránya megfelelő, nagy részében 40% ZnS és 60% CdS összetételű szemcsék alkotják, azaz a Zn aránya valamivel kisebb a tervezettnél. Az eddig tárgyalt kompozitok további hátránya, hogy alacsony a kitermelési százalékuk, amit a tioszulfátionok lassú egyensúlyi bomlása okozhat. Ez utóbbi hatást terveztem kiküszöbölni azzal, hogy nagyobb tioszulfát-felesleget alkalmaztam, illetve olyan közeget igyekeztem találni, amelyben a S<sup>2-</sup>-ionokat eredményező termikus bomlás nagyobb sebességgel játszódik le.

A minták alacsony BG értékei és a tiszta CdS-hoz hasonló színei is arra utaltak, hogy a Zn- és a Cd-ionok nem helyettesítik egymást a kristályrácsaikban, így egy szilárd oldat helyett inkább egymás mellett kiváló CdS és ZnS/ZnO kompozitok képződtek. A Zn-ionok beépülését nagyobb kiindulási Zn:Cd aránnyal terveztem javítani. Ennek érdekében készítettem 3-szoros, illetve 10-szeres  $Zn^{2+}$ -felesleggel is mintákat. A C3Z-t-N-200, illetve C10Z-t-N-200 esetén a nagy átlagra mért  $Cd^{2+}:Zn^{2+}$  hányadosra rendre 1:2, illetve 1:5 arányt kaptam. Bár nagy átlagban a Zn-tartalom nőtt a CZ-t-n-200 mintához képest, de a Cd-dús szemcsékben a Zn-koncentráció csökkent 44%-ról 33%-ra, a Zn-felesleg pedig egyre Zn-dúsabb ZnS (ZnO) formában jelent meg, ami már 4% alatti Cd/(Zn+Cd) arányt mutatott. Ugyanakkor érdekes látványt nyújtott a szinte szabályos gömbökből felépülő minták SEM képe. A CdS-dús szemcsék 1–4  $\mu m$ , a Zn-dúsak pedig 4–10  $\mu m$  átmérőjű szférikus agglomerátumként képződtek. Bár jelen munkámnak nem volt célja szabályos gömbformájú agglomerátumok kialakítása, ez mindenképpen egy érdekes „mellékterméke” a kutatásnak, hiszen ehhez hasonlóról sem a ZnS, sem pedig a CdS esetében nem találtam közleményt.

Három különböző hőmérsékleten (200, 230 és 260 °C) a pH-t NaOH hozzáadásával toltam el erősen lúgos irányba. Ennek tervezéséhez szobahőmérsékletre álltak rendelkezésre oldhatósági adatok, miszerint még 14-es pH-n is 2-3 nagyságrenddel rosszabb a szulfidok oldhatósága a hidroxidokénál, mind a ZnS, mind a CdS esetében. Emellett az irodalomból is ismert olyan munka, amelyben  $Zn(OH)_2$ -ből, illetve  $Cd(OH)_2$ -ből kiindulva állítanak elő  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$  katalizátort 180 °C-on tiokarbamidval [35] vagy 230 °C-on tioacetamidval [36]. Ezek ismeretében meglepő tapasztalat, hogy a nátrium-hidroxid jelenlétében leválasztott csapadékok S/összes fém aránya 260 °C alatt nem haladja meg a 0,3-et. 200 és 230 °C hőmérsékleten inhomogén összetételű csapadékok váltak le. Morfológiájukat tekintve változatos tú, csillag és henger alakú kristályok képződtek, melyek közül a tük és a csillagok kadmiumban gazdagok, és ezeknél a S:fém arány is magasabb (0,8). Ugyanakkor a cinkdús szemcsék inkább oxid/hidroxid anionokat tartalmazhatnak. CZ-OH-260-nál a szemcsealak megváltozása (gömb alakok megjelenése) mellett egészen más a kén/fém arány. Az 1,1-es átlag mellett ez az érték helyenként eléri az 1,22-t, mely arra enged következtetni, hogy nem kizárólag  $S^{2-}$ , hanem más oxidációs számú, esetleg elemi állapotú kén is keletkezett az előállítás során. A fémionok egymáshoz viszonyított aránya a hőmérséklet emelkedésével egyre inkább javul (a cinktartalom növekszik), 260 °C-on már 1-hez közeli. Mindez arra utal, hogy erősen lúgos kiindulási pH esetén csak 260 °C-on éri el a tioszulfát bomlásából származó szulfidionok koncentrációja a ZnS képzéshez szükséges minimális koncentrációt.

A CZ-T-n9-260 előállításának körülményei (harmincszoros  $Na_2S_2O_3$ , magas hőmérséklet, 9-es pH-jú  $NH_3/NH_4^+$  puffer) nagy mennyiségű elemi kén keletkezésének is kedveztek, mely jól beazonosítható a mintáról készült SEM felvételeken. Az előzetesen elvárttól eltérő, fotokatalitikus szempontból rendkívül káros melléktermékek keletkezése mellett sajnos a fémionok homogén eloszlása sem valósult meg, tehát ez a katalizátor nem tartozott az ígéretesek közé.

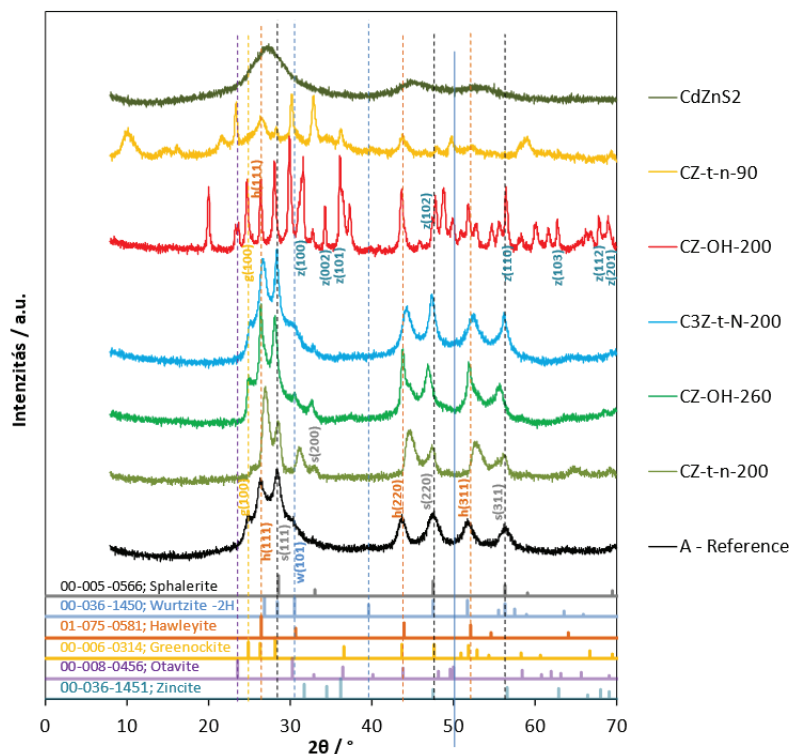
Az előzőtől kizárólag a közeg pH-értékében eltérő ( $NH_3$ -mentes közeg, kezdeti pH = 5,8) előállítás esetén kapott CZ-T-260 kis mértékű S tartalmától eltekintve minden tulajdonságában megfelel az elvárásoknak. A  $Cd^{2+}:Zn^{2+}$  ionok egymáshoz viszonyított aránya

1:1 a nagy területre számolt átlag és az egyedi, kisebb mérési helyek alapján is. Ennek és a SEM felvételen látottak tekintetében kijelenthető, hogy homogén eloszlású  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ -ot sikerült előállítani, amely a kutatómunka egyik lényeges célja volt.

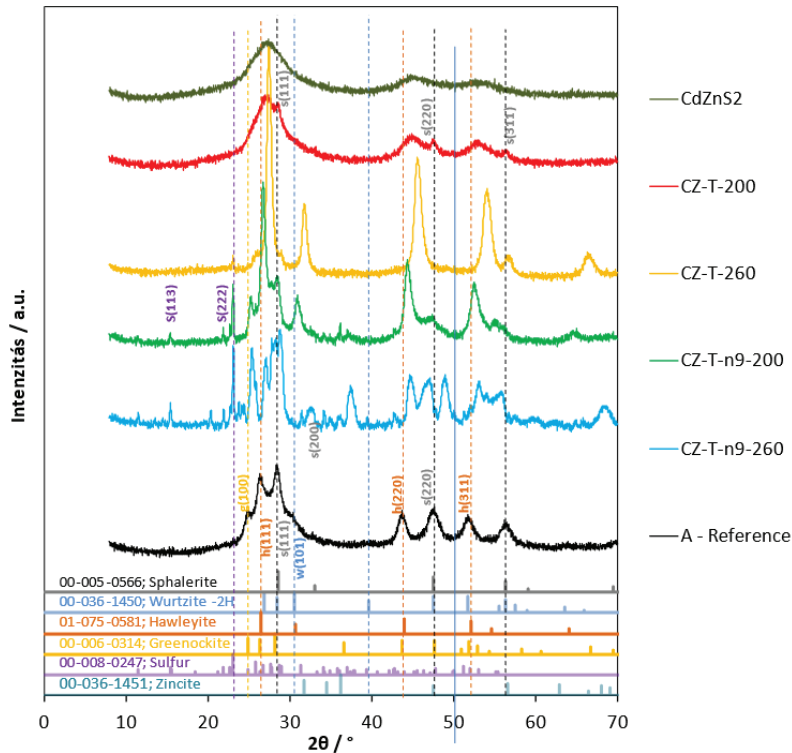
#### 4.1.3. Röntgendiffrakciós mérések

A DRS, a SEM és az EDS eredmények kiértékelése után több tisztázatlan kérdés is maradt. Nem volt információnk arról, hogy milyen formában válik le a Zn(II) vagy a Cd(II) a szulfidos csapadékokon kívül. Feltételeztük, hogy a Zn- és a Cd-ionok csak kis mértékben (vagy egyáltalán nem) helyettesítik egymást, ami alól legfeljebb a 230–260 °C-on kapott CZ-T vagy CZ-T-n9 kompozitok lehetnek kivételek. Többek között ezekre a kérdésekre kerestük a választ néhány katalizátor röntgendiffrakciós mérésének elemzésével. Kilenc katalizátorról, valamint két referenciáról (CdS-ZnS porkeverék és  $\text{Na}_2\text{S}$ -dal leválasztott  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  szilárd oldatról) készítettünk XRD felvételeket (4.5. ábra).

Irodalomból ismert, hogy szobahőmérsékleten leválasztva a CdS és ZnS egyaránt köbös szfaleritrácsban kristályosodik, de 200 °C körül már megjelenhet a hexagonális formájuk is. Minél nagyobb a Zn- és Cd-ionok helyettesítésének mértéke, annál inkább egymás felé tolódnak a megfelelő hawleyit (CdS) és szfalerit (ZnS) csúcsok, míg szilárd oldat esetén (ld. legfelső felvétel ( $\text{CdZnS}_2$  a 4.5. ábra tetején) kristálysíkonként már csak egy csúcsot kapunk.



4.5. ábra XRD vizsgálatból kapott diagramok a fotokatalizátorok neveivel



4.5. ábra XRD vizsgálatból kapott diagramok a fotokatalizátorok neveivel

A lúgos ( $\text{NH}_4\text{OH}$ -dal vagy  $\text{NaOH}$ -dal lúgosított) mintáknál megjelentek a hawleyitre jellemző csúcsok, és a CZ-t-n-90 kivételével a szfalerit is jól beazonosítható. Enyhe eltolódás ugyan észlelhető a CZ-t-n-200 és a CZ-t-n-260 minták hawleyit csúcsainál, de szilárd oldat egyik esetben sem keletkezett. A szfalerit csúcsoknál ugyanakkor nem észlelhető eltolódás, azaz a Zn-dús szemcsék nem tartalmaznak a szfalerit rácsba beépült Cd-ionokat. A kialakult kompozitok tehát a SEM felvételekkel összhangban Cd-dús és Zn-dús kristallitok inhomogén halmazát mutatják. Különösen a hidroxidos mintáknál (CZ-OH-200 és CZ-OH-260) megjelenik a hexagonális greenokit, mely előnyös volna abban az esetben, ha a Cd-Zneloszlás homogén lenne, ugyanis a köbös-hexagonális ikresedett szerkezet természetes p-n átmenetet képezve elősegíti az elektron-lyuk szeparációt.

A szulfid-csúcsokon kívül a nátrium-hidroxid tartalmú CZ-OH-200 XRD ábráján jól kivehetően látszanak a cinkit ( $\text{ZnO}$ ), valamint otavit ( $\text{CdCO}_3$ ) csúcsai. Ezek a vegyületek az alacsony S/összes fém arány következtében jelenhettek meg. A nátrium-tioszulfát bomlása ilyen körülmények között nem elég nagymértékű ahhoz, hogy a szulfidcsapadékok képződése mellett ne történjen számottevő oxid- és karbonátképződés. Külön magyarázatot igényel a kimutatott kadmium-karbonát. A karbonátok oldhatósága a hőmérséklet emelkedésével több nagyságrenddel csökken, míg a szulfidcsapadékok oldhatósága hasonló mértékben javul. Így bár  $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on a  $\text{CdCO}_3$  oldhatósága sokkal jobb a kadmium-szulfidénál,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten már közel azonos vízoldhatósággal rendelkezik a két vegyület [37,38].

$260\text{ }^\circ\text{C}$ -os előállítási hőmérséklet képes a tioszulfátionok  $\text{S}^{2-}$ -ionokat eredményező

bomlását olyan mértékben felgyorsítani, hogy oxid vagy karbonát nem jelenik meg a CZ-OH-260 XRD felvételén. A keskeny csúcsok viszont nagy krisztallitméretre, ezáltal kisebb fajlagos felületre utalnak, mely negatív következményekkel (foton elnyelődési esélyének csökkenése, kevesebb nikkel megtapadása a felületen) jár a hidrogénfejlesztési hatékonyság szempontjából mind módosítatlan, mind Ni(II)-vel impregnált felületű fotokatalizátor tekintetében.

A SEM-EDS eredményekkel összhangban a CZ-t-n-90 kompozit nem tartalmaz ZnS-ot sem szfalerit, sem wurtzit formában. Fő komponensei a hawleyit, cinkit, otavit, és ezen kívül a  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  megjelenése valószínűsíthető.

A CZ-T-n9-200 és CZ-T-n9-260 katalizátorok XRD felvételei, különösen a 260 °C-on kapott, számottevő mennyiségű elemi kén kiválásait mutatják, ami jelentősen nehezíti a felvétel kiértékelését. Mindkét mintában beazonosíthatók a hawleyit és a szfalerit csúcsai, amelyek ugyan eltolódtak egymás felé, jelezve, hogy a cink- és kadmiumionok helyettesítik egymást, de ez az eltolódás csak kis mértékű.

Az enyhén savas közegből leválasztott katalizátorok közül a 200 °C-on hőkezeltnél egyértelműen szilárd oldatot kaptunk, amelynek az összetétele közel  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ , viszont a felvételen láthatók tiszta szfaleritre utaló csúcsok is, bár ezek intenzitása kicsi. Kénkiválás az XRD mérés eredményei alapján nem történt, a szerkezeti követelményeket többnyire teljesítő kompozit keletkezett. 260 °C alkalmazásakor a krisztallitméret növekedéséből és minimális kénkiválásból származó hátrányt ellensúlyozni tudja az egyértelmű  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  helyettesítés a rácsban és a homogén összetétel. A CZ-T-260 ábráján egy beazonosíthatatlan anyag csúcsai is jól kivehetők. Ennek pontos meghatározásához további kvalitatív elemzés elengedhetetlen.

A szerkezetvizsgálati eredmények összefoglalásaként elmondható, hogy 200 °C alatt a tioszulfát bomlása alacsony egyensúlyi szulfidion-koncentrációt eredményez, ami nem elegendő a ZnS sztöchiometrikus leválasztásához. A hőmérséklet növelésével javítható a szulfidcsapadékok kitermelése, megjelenhet a hexagonális forma is, de ugyanakkor kénkiválással kell számolni, és növekszik a krisztallitméret is, ami a katalitikus hatást csökkentheti. Az elemi kén kiválásának mértéke csökkenthető, ha a közeg kémhatását enyhén savas irányba toljuk el, ami a homogén, közel ideális összetételű  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  szilárd oldat keletkezésének is kedvez.

## 4.2. Fotokémiai kísérletek

### 4.2.1. Hidrogénfejlesztés módosítatlan CdS-ZnS tartalmú kompozitokon

Kutatómunkám hosszú távú céljának tekintetében a legfontosabb információkat a fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő képessége hordozza. A bevilágítási kísérletek során kapott eredmények az előállított kompozitok értékelésének elsődleges állomásai. Valamennyi általam előállított katalizátornak vizsgáltam a hidrogénfejlesztő képességét legalább 20 óras időtartamig. Ezalatt a berendezés percenként detektálta a fejlődött  $H_2$  mennyiségét, amiből számoltam az időegységre eső hidrogénfejlődés sebességét (RHP – rate of hydrogen production). A jobb átláthatóság kedvéért oszlopdiagram formájában csak a kísérlet kezdetétől számított 2. és 4. óra közötti átlagot ábrázolom egységnyi katalizátortömegre vonatkoztatva (4.6. ábra). Bár a  $\mu\text{mol } H_2 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$  egységben megadott katalizátorhatékonyság az irodalomban megszokott forma, és jó összehasonlítást ad azonos fényforrás és geometriai elrendezés esetére (a méréseim során ezek a paraméterek nem változtak), de más kutatócsoportokkal való összehasonlításra csak a kvantumhasznosítási tényező megadása alkalmas. A nyers adatok önmagukban is egyértelmű képet adnak, de érdemes az eltérések okait az elvégzett műszeres mérések eredményeit felhasználva megmagyarázni.

A mindössze előállítási hőmérsékletben különböző – előállításkor kis mennyiségű  $NH_4OH$ -ot tartalmazó – kompozitok (CZ-t-n-90, CZ-t-n-140, CZ-t-n-170, CZ-t-n-200) hidrogénfejlesztő képességeit összehasonlítva kizárólag a CZ-t-n-200 esetében tapasztaltam mérhető eredményt. Ezen a hőmérsékleten a keletkezett csapadék összetétele közel van a  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$  képlettel jellemezhető, korábbi kutatásokban leghatékonyabbnak nyilvánított fotokatalizátoréhoz. A keletkezett kompozit szulfidban bővelkedő, benne a fémionok egymáshoz viszonyított aránya is kielégítő, viszont ez az arány az inhomogenitás következtében széles tartományban változik ( $Cd^{2+}:Zn^{2+} = 1:1,3-1:2,5$ ). A fent felsorolt négy katalizátort tekintve ez adta a legmagasabb RHP értéket ( $6550 \mu\text{mol} \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ ). Az ebbe a sorozatba tartozó, 90 °C hőmérséklet felett készített minták (CZ-t-n-140, CZ-t-n-170) szinte teljes egészében CdS-ből álltak. A bevilágításuk során hidrogéngáz keletkezése nem volt tapasztalható, hiszen a tiszta CdS vezetési sávjának standard redoxpotenciálja nem eléggé negatív a  $H^+$  redukálásához. A CZ-t-n-90 az előzőekhez képest rendkívül eltérő összetétellel bír, módosítatlanul mégsem alkalmas  $H_2S$  bontására. A kitermelt anyag kb. 95%-a ZnO és  $Zn(OH)_2$ , melyek a nagy tiltottsáv-szélességnek köszönhetően nem nyelik el a látható fényt, de jelenlétük gátolja a CdS-dús hatékony szemcsék gerjeszthetőségét. Némileg bizakodásra ad okot ennek ellenére a főtömegben szétszórta megfigyelhető szemcsék jelenléte, melyek megközelítőleg  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$  összetételűek. Kérdésként merül fel, hogy milyen előállítási körülmény módosításával lenne növelhető a csapadék  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$  tartalma, valamint az, hogy hogyan választható el a  $ZnO/Zn(OH)_2$ -tól, hogy a beérkező fotonok látható tartományba eső fény által gerjeszthető felületen fejtsék ki hatásukat.

Az eredményekből egyértelműen következtethettem arra, hogy a további előállítások során 200 °C feletti hőkezelést célszerű alkalmazni. A kémhatást tekintve háromféle reakcióelegy közül kettőnél – a gyengén savasnál és a gyengén lúgosnál – az előállítás hőmérsékletének

emelésével javult a  $H_2$ -fejlesztő képesség. A lúgosító anyagot és komplexképzőt sem tartalmazó CZ-T-200, CZ-T-230, CZ-T-260 minták kiemelkedő

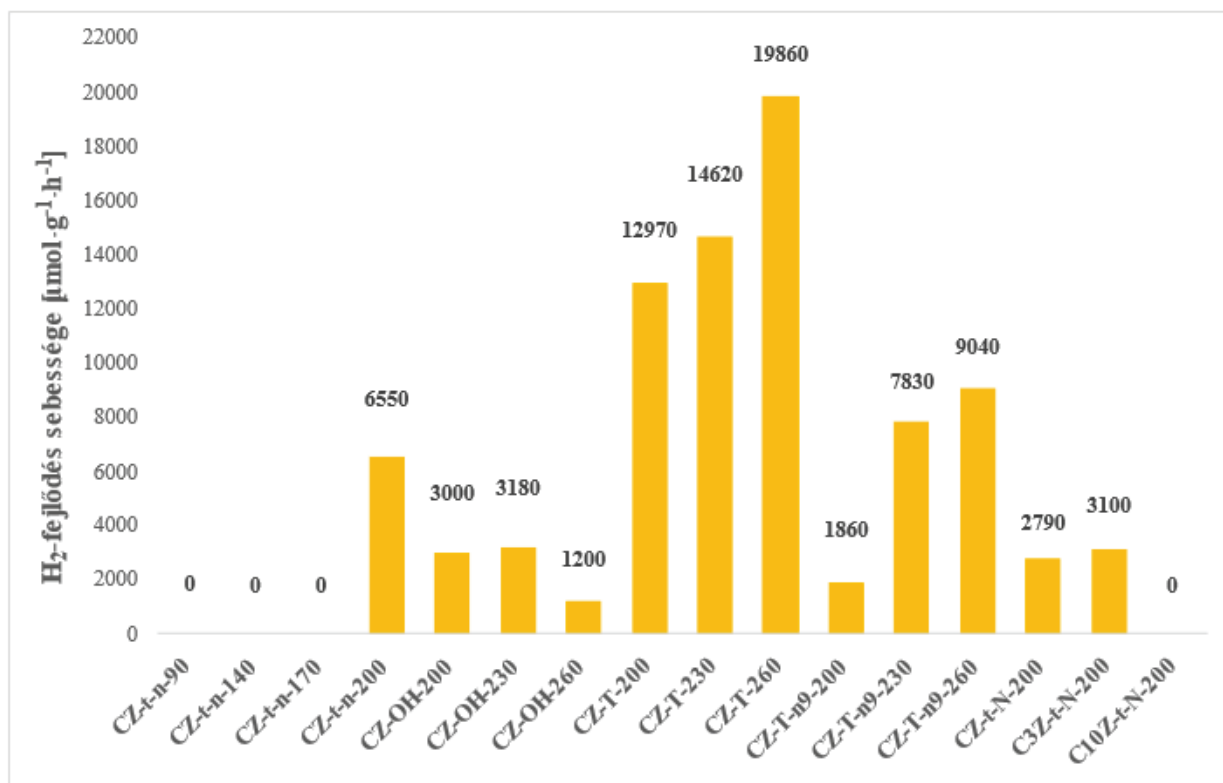
(CZ-T-260-nál  $19860 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) fotokatalitikus aktivitása összhangban áll a szerkezetvizsgálatokból megállapított tulajdonságokkal.  $260^\circ\text{C}$ -on homogén,  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  összetételű, számottevő szennyezőt nem tartalmazó szilárd oldat keletkezett, mely elérte, sőt meghaladta az irodalomban közölt, segédkatalizátorokkal nem módosított,  $\text{Na}_2\text{S}$ -dal leválasztott  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ -ok hidrogénfejlesztési sebességét.

Az ammónia/ammónium-szulfáttal pufferált, 9-es kiindulási pH-esetén kapott kompozitokat tekintve a  $230^\circ\text{C}$ -on leválasztott, homogén, megfelelő fémion arányú, nagyrészt szulfidos fotokatalizátor aktivitása nem sokkal maradt alul az ugyanolyan körülmények között,  $260^\circ\text{C}$ -on előállítottéhoz képest. A jelenség az összetétellel magyarázható, hiszen a CZ-T-n9-260 tömegében jelentős mennyiségű elemi kén jelent meg. A kén káros, aktív centrumokat árnyékoló hatását a kedvezőbb  $\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$  arány sem ellensúlyozta.

Az ammónia mennyiségének csapadékösszetételre, fotokatalitikus aktivitásra vonatkozó hatását is sikerült feltárnom. A CZ-T-200, CZ-t-n-200 és CZ-t-N-200 eredményeiből megállapítható, hogy az ammóniatartalom csökkentésével emelkedik a fotokatalitikus  $H_2\text{S}$  bontási képesség. Erre világít rá, hogy az  $\text{NH}_4\text{OH}$ -oldat hozzáadásának teljes mellőzése esetén kaptam a legjobb fotokatalizátort (CZ-T-200,  $12970 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ). A CZ-t-n-200 már csak alig több mint feleakkora ( $6550 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), míg a megemelt mennyiségű ammóniával előállított CZ-t-N-200 lényegesen alacsonyabb hatékonysággal ( $2790 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) rendelkezett. Az utóbbi minta erős narancssárga színe és a diffúz reflexió mérésekből kapott kis BG magas CdS tartalomra utalt. Ennek hátterében a  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  komplex igen jó stabilitásának és a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  alacsony bomlási sebességének együttes hatása állhat, így a helyzetben a tizenötszörös tioszulfát-felesleg sem tudott változtatni.

A közeg kémhatásának NaOH alkalmazásával lúgos irányba történő eltolása  $230^\circ\text{C}$  felett kedvező eredményt hozott a fémion-arányt tekintve. A keletkező termékek  $200^\circ\text{C}$  és  $230^\circ\text{C}$ -on viszont nagyrészt nem szulfid, hanem hidroxidcsapadékok, ennek köszönhető a bevilágítási kísérletek során mutatott mérsékelt aktivitás. A CZ-OH-260 összetételét tekintve jó paraméterekkel bír, mégsem mutat kiemelkedő fotokatalitikus eredményt. A jelenség magyarázatára az előállítás magas hőmérséklete miatt bekövetkező krisztallitmérő-növekedés, egyúttal fajlagos felület csökkenés tűnik kézenfekvőnek.

Végül a két, előállításakor emelt mennyiségben bemért cinket tartalmazó kompozit  $H_2$ -termelési eredményeit mutatom be. Háromszorosra növelt  $\text{Zn}^{2+}$  hatására a képződő katalizátor kadmiumhoz képest kétszer annyi cinket tartalmazott, amely a magas kadmiumtartalomhoz hasonlóan csökkent fotoaktivitást eredményezett a C3Z-t-N-200 esetében. Ennek egyik oka jól látható a SEM felvételeken (4.3. ábra), amelyen szembejövő, hogy a Zn-dús gömbök leárnyékolják a hatékonyabb CdS-dús szemcséket. A C10Z-t-N-200-ról ez még inkább elmondható, hiszen ennél semmilyen gázfejlődés nem volt érzékelhető az ötszörös cinktartalom következtében.



4.6. ábra. A módosítatlan katalizátorok RHP értékei, amelyeket 0,13 M Na<sub>2</sub>S-ot és 0,18 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-ot tartalmazó oldat látható fényű bevilágításával mértem

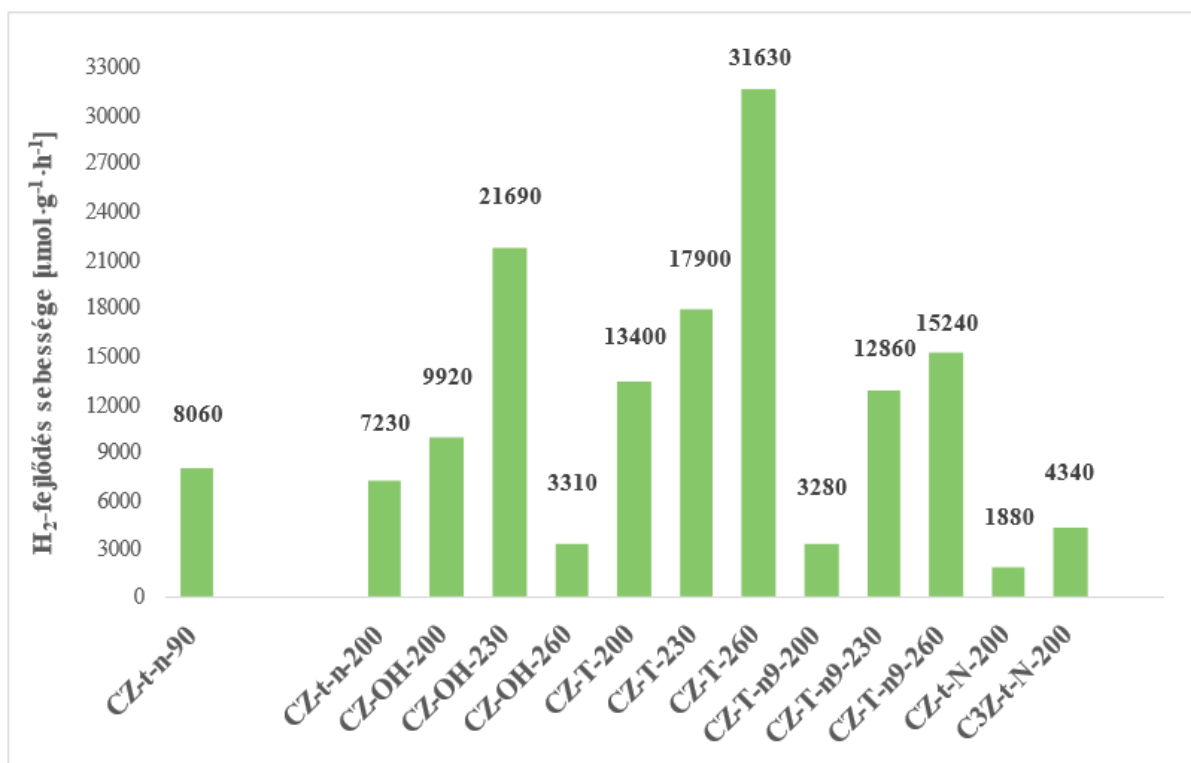
#### 4.2.2. H<sub>2</sub>-fejlesztés Ni(II)-vel módosított katalizátorokon

Nikkel(II) impregnálásával történő felületmódosítás az esetek döntő többségében javulást eredményezett a katalizátorok hidrogénfejlesztő hatékonyságában a módosítatlan alapkatalizátorhoz képest. A segédkatalizátor alkalmazását követő magasabb RHP-érték azonban nincs korrelációban az alapkatalizátorok aktivitásával. Ez kutatócsoportunk korábbi eredményeinél is megfigyelhető volt. Ennek figyelembevételével nemcsak a legjobb katalizátort módosítottam, hanem tizenhárom mintát – köztük kevésbé hatékonyakat is – impregnáltam nikkellel (elnevezés után „Ni” jelölés, 4.7. ábra).

A felületmódosítás utáni fotokatalitikus aktivitásokat összehasonlítva a módosítatlan katalizátorok H<sub>2</sub>-fejlesztő sebességével megfigyelhető, hogy a hidroxidos, oxidos formában keletkezett kompozitok (CZ-t-n-90, CZ-OH-200, CZ-OH-230) bevilágítási eredményei nagyobb mértékű javulást mutattak. Ennek oka az lehet, hogy a Ni(OH)<sub>2</sub> formában megtalálható nikkellel (II) beépülése könnyebb, ha az alapkatalizátor is hidroxidtartalmú, ezáltal erősebb a Ni(OH)<sub>2</sub> és a katalizátor közötti kötőerő.

Az elnevezésükben „n9” jelölést tartalmazó fotokatalizátoroknál a nikkellel (II) adszorpcióját követően szinte azonos mértékű hatékonyságemelés következett be, ugyanakkor érdemes megjegyezni, hogy az abszolút aktivitás tekintetében a magasabb hőmérsékleten kezelt CZ-T-n9-230 és CZ-T-n9-260 jóval magasabb értéket képviseltek a CZ-T-n9-200-hoz képest.

A segédkatalizátor nélkül legjobb, ammóniamentes CZ-T-200, -230, -260 kompozitok aktivitása eltérő mértékben, de még tovább emelkedett. Ebből a csoportból került ki az összes előállított mintát tekintve legeredményesebb CZ-T-260-Ni, amely az impregnálást követően mintegy  $31630 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  hidrogénfejlesztő képességgel rendelkezett, ami már csak kb. 20%-kal kevesebb, mint a kutatócsoportunkban  $\text{Na}_2\text{S}$ -dal előállított leghatékonyabb katalizátor aktivitása.



4.7. ábra 1% (n/n) Ni(II)-ionokkal módosított katalizátorok RHP értékei, amelyeket 0,13 M  $\text{Na}_2\text{S}$ -ot és 0,18 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ot tartalmazó oldat látható fényű bevilágításával mértem

A téma irodalmában található más eredményekkel történő összehasonlításhoz elengedhetetlen az egységnyi katalizátortömegre eső óránkénti hidrogénmennyiség mellett a kvantumhasznosítási tényező közlése is. A legmagasabb értéket mutató, nikkelmódosított CZ T-260-Ni esetén a belső kvantumhasznosítási tényező (iQE) 8,75%, míg a külső kvantumhasznosítási tényező (eQE) 4,12% (6000 K színhőmérsékletű látható LED-del mérve). A többi fotokatalizátornál  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  egységben megadott  $\text{H}_2$ -fejlesztés az azonos geometriai elrendezés miatt arányos a kvantumhasznosítási tényezővel. Ezeket az értékeket a kutatócsoportban korábban trioxalato-ferrát(III)-oldattal elvégzett aktinometrálas eredményéből számoltuk, mely a mérés során is alkalmazott geometriai körülmények között használt LED fényforrásnál 30,74 mmol reaktorra eső foton óránként.

## 5. Összefoglalás

Munkám során CdS-ZnS tartalmú fotokatalizátorok előállítását valósítottam meg különböző körülmények között,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  termikus bomlásával, mellőzve a  $\text{Na}_2\text{S}$  alkalmazását. Tizenhat különböző módosítatlan katalizátort állítottam elő, amely során változtattam a hőkezelés hőmérsékletét, a komplexképző  $\text{NH}_3$  mennyiségét, a reakcióelegy közegét gyengén savastól erősen lúgosig, és a kiinduláskor alkalmazott  $\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$  arányt. Az elkészített kompozitok szerkezetéről DRS, SEM-EDS és XRD vizsgálatokból nyertem információt.

A szerkezetvizsgálati eredmények alapján megállapítottam, hogy 200 °C alatt a nátrium-tioszulfát bomlása alacsony egyensúlyi szulfidion-koncentrációt eredményez, ami nem elegendő a ZnS sztöchiometrikus leválasztásához. Magasabb hőmérséklet alkalmazásával a szulfidcsapadékok kitermelése javítható, emellett megjelenik a CdS hexagonális formája, a greenokit is, de ugyanakkor növekszik a krisztallitméret, amely csökkentheti a katalitikus hatást. A leválasztott csapadékok többsége inhomogén összetételű, de az előállítási paraméterek speciális megválasztásával, az ammónia mennyiségének lecsökkentésével a fémionok egyenletes eloszlása is kivitelezhető lehet.

Vizsgáltam az összes általam előállított módosítatlan és tizenhárom utólag nikkel(II)-ionokkal impregnált kompozit fotokatalitikus hidrogénfejlesztő hatékonyságát is. Ehhez 0,13 M  $\text{Na}_2\text{S}$ -ot és 0,18 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -ot tartalmazó vizes oldatot világítottam be látható fényű LED-del. Következtetésként elmondható, hogy a nikkel(II)-ionokkal nem felületmódosított katalizátorok közül hidrogéntermelésre az enyhén savas közegből, 260 °C-on leválasztott, 1:1-es kadmium:cink anyagmennyiség-arányt leginkább közelítő minta a legalkalmasabb. Nikkelmódosítás hatására általában növekedett a fotokatalitikus teljesítmény, ami a NaOH-dal lúgosított közegből kapott katalizátorok esetében volt a legszembetűnőbb. Anagyobb mértékű javulások feltételezhetően az, hogy a hidroxid-tartalmú fotokatalizátorok felületére könnyebben épül be a  $\text{Ni}^{2+}$ , ezáltal jobb kontaktus alakul ki a katalizátorfelület és a nikkel(II)-ionok között. A legnagyobb hatékonyságot ennek ellenére a CZ-T-260-Ni mintánál értem el, ahol a belső kvantumhasznosítási tényező meghaladta a 8%-ot.

A kutatás során megvalósítottam a  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  összetételű fotokatalizátorok előállítását  $\text{Na}_2\text{S}$  prekursor alkalmazásának mellőzésével,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  termikus bomlását kihasználva. Munkánk sikerrel zárult, hiszen egy könnyebben kezelhető, tárolási körülményekre sokkal kevésbé érzékeny szulfidforrás felhasználásával alkottunk nagy hatékonyságú katalizátort, mely korábban csak nátrium-szulfid alkalmazásával volt kivitelezhető.

## 6. Irodalomjegyzék

- [1] Holechek, J.L.; Geli, H.M.E.; Sawalhah, M.N.; Valdez, R. A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050? *Sustainability* 2022, 14, 4792 doi.10.3390/su14084792.
- [2] WALLACE, J.; WARD, C. Hydrogen as a fuel. *Int J Hydrogen Energy* 1983, 8, 255–268 doi.10.1016/0360-3199(83)90136-2.
- [3] Lee, S.; Sardesai, A. Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas. *Top Catal* 2005, 32, 197–207 doi.10.1007/s11244-005-2891-8.
- [4] Anstrom, J.R. Hydrogen as a fuel in transportation. In *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*; Elsevier, 2014; pp. 499–524.
- [5] Faye, O.; Szpunar, J.; Eduok, U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2022, 47, 13771–13802 doi.10.1016/j.ijhydene.2022.02.112.
- [6] Kulcsár, B. Települési villamos energia önellátás meghatározásának módszerei. *International Journal of Engineering and Management Sciences* 2018, 3.
- [7] Khudenko, B.M.; Gitman, G.M.; Wechsler, T.E.P. Oxygen Based Claus Process for Recovery of Sulfur from H<sub>2</sub>S Gases. *Journal of Environmental Engineering* 1993, 119, 1233–1251 doi.10.1061/(ASCE)0733-9372(1993)119:6(1233).
- [8] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2003; ISBN 9783527303854.
- [9] Tamirat, A.G.; Rick, J.; Dubale, A.A.; Su, W.-N.; Hwang, B.-J. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horiz* 2016, 1, 243–267 doi.10.1039/C5NH00098J.
- [10] Páll, B. Impregnálással történő felületmódosítás hatása a Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő hatékonyságára, Pannon Egyetem: Veszprém, 2022.
- [11] Huang, F.; Yan, A.; Zhao, H. Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. In *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*; InTech, 2016.
- [12] Páll, B.; Mersel, M.-A.; Pekker, P.; Makó, É.; Vágvölgyi, V.; Németh, M.; Pap, J.S.; Fodor, L.; Horváth, O. Photocatalytic H<sub>2</sub> Production by Visible Light on Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S Photocatalysts Modified with Ni(OH)<sub>2</sub> by Impregnation Method. *Int J Mol Sci* 2023, 24, 9802 doi.10.3390/ijms24129802.
- [13] Mersel, M.-A.; Fodor, L.; Pekker, P.; Jakab, M.; Makó, É.; Horváth, O. Effects of Preparation Conditions on the Efficiency of Visible-Light-Driven Hydrogen Generation Based on Cd<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>S Photocatalysts. *Catalysts* 2021, 11, 1534 doi.10.3390/catal11121534.
- [14] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 1972, 238, 37–38 doi.10.1038/238037a0.
- [15] Khan, K.; Tao, X.; Shi, M.; Zeng, B.; Feng, Z.; Li, C.; Li, R. Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production on Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S Nanorods with an Apparent Quantum Efficiency Exceeding 80%. *Adv Funct Mater* 2020, 30 doi.10.1002/adfm.202003731.

- [16] Huang, H.-B.; Fang, Z.-B.; Yu, K.; Lü, J.; Cao, R. Visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over CdZnS nanocrystal solid solutions: interplay of twin structures, sulfur vacancies and sacrificial agents. *J Mater Chem A Mater* 2020, 8, 3882–3891 [doi.10.1039/C9TA13836F](https://doi.org/10.1039/C9TA13836F).
- [17] Highfield, J. Advances and Recent Trends in Heterogeneous Photo(Electro)-Catalysis for Solar Fuels and Chemicals. *Molecules* 2015, 20, 6739–6793 [doi.10.3390/molecules20046739](https://doi.org/10.3390/molecules20046739).
- [18] Kohtani, S.; Yoshioka, E.; Miyabe, H. Photocatalytic Hydrogenation on Semiconductor Particles. In *Hydrogenation*; InTech, 2012.
- [19] Dezső, D. *Elektrokémiai táblázatok*; Műszaki Könyvkiadó: Budapest, 1979;
- [20] del Valle, F.; Ishikawa, A.; Domen, K.; Villoria de la Mano, J.A.; Sánchez-Sánchez, M.C.; González, I.D.; Herreras, S.; Mota, N.; Rivas, M.E.; Álvarez Galván, M.C. Influence of Zn concentration in the activity of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S solid solutions for water splitting under visible light. *Catal Today* 2009, 143, 51–56 [doi.10.1016/j.cattod.2008.09.024](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.024).
- [21] Wang, Y.; Wu, J.; Zheng, J.; Xu, R. Highly active Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S photocatalysts containing earth abundant elements only for H<sub>2</sub> production from water under visible light. *Catal Sci Technol* 2011, 1, 940 [doi.10.1039/c1cy00143d](https://doi.org/10.1039/c1cy00143d).
- [22] Zu, S.; Wang, Z.; Liu, B.; Fan, X.; Qian, G. Synthesis of nano-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S by precipitate-hydrothermal method and its photocatalytic activities. *J Alloys Compd* 2009, 476, 689–692 [doi.10.1016/j.jallcom.2008.09.115](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.115).
- [23] Zhong, W.; Huang, X.; Xu, Y.; Yu, H. One-step facile synthesis and high H<sub>2</sub>-evolution activity of suspensible Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S nanocrystal photocatalysts in a S<sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> system. *Nanoscale* 2018, 10, 19418–19426 [doi.10.1039/C8NR06883F](https://doi.org/10.1039/C8NR06883F).
- [24] Liu, M.; Jing, D.; Zhou, Z.; Guo, L. Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation. *Nat Commun* 2013, 4, 2278 [doi.10.1038/ncomms3278](https://doi.org/10.1038/ncomms3278).
- [25] Yao, L.; Wei, D.; Ni, Y.; Yan, D.; Hu, C. Surface localization of CdZnS quantum dots onto 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ultrathin microribbons: Highly efficient visible light-induced H<sub>2</sub>-generation. *Nano Energy* 2016, 26, 248–256 [doi.10.1016/j.nanoen.2016.05.031](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.031).
- [26] Wang, J.; Li, B.; Chen, J.; Li, L.; Zhao, J.; Zhu, Z. Hierarchical assemblies of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S complex architectures and their enhanced visible-light photocatalytic activities for H<sub>2</sub>-production. *J Alloys Compd* 2013, 578, 571–576 [doi.10.1016/j.jallcom.2013.07.013](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.013).
- [27] Kundu, J.; Mal, D.D.; Pradhan, D. Single-step solvothermal synthesis of highly uniform Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S nanospheres for improved visible light photocatalytic hydrogen generation. *Inorg Chem Front* 2021, 8, 3055–3065 [doi.10.1039/DOQI00531B](https://doi.org/10.1039/DOQI00531B).
- [28] Liu, M.; Jing, D.; Zhou, Z.; Guo, L. Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation. *Nat Commun* 2013, 4, 2278 [doi.10.1038/ncomms3278](https://doi.org/10.1038/ncomms3278).

- [29] Pryor, W.A. The Kinetics of the Disproportionation of Sodium Thiosulfate to Sodium Sulfide and Sulfate. *J Am Chem Soc* 1960, 82, 4794–4797 [doi.10.1021/ja01503a010](https://doi.org/10.1021/ja01503a010).
- [30] Zhang, Y.C.; Qiao, T.; Ya Hu, X. A simple hydrothermal route to nanocrystalline CuS. *J Cryst Growth* 2004, 268, 64–70 [doi.10.1016/j.jcrysgro.2004.04.118](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.04.118).
- [31] Kuchmii, S.Ya.; Korzhak, A. V.; Raevskaya, A.E.; Kryukov, A.I. Catalysis of the Sodium Sulfide Reduction of Methylviologene by CuS Nanoparticles. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2001, 37, 36–41 [doi.10.1023/A:1010465823376](https://doi.org/10.1023/A:1010465823376).
- [32] Kaur, M.; Nagaraja, C.M. Template-Free Synthesis of  $Zn_{1-x}Cd_xS$  Nanocrystals with Tunable Band Structure for Efficient Water Splitting and Reduction of Nitroaromatics in Water. *ACS Sustain Chem Eng* 2017, 5, 4293–4303 [doi.10.1021/acssuschemeng.7b00325](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00325).
- [33] Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part II: Nonhomogeneous Layers\*. *J Opt Soc Am* 1954, 44, 330 [doi.10.1364/JOSA.44.000330](https://doi.org/10.1364/JOSA.44.000330).
- [34] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)* 1966, 15, 627–637 [doi.10.1002/pssb.19660150224](https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224).
- [35] Gong, B.; Lu, Y.; Wu, P.; Huang, Z.; Zhu, Y.; Dang, Z.; Zhu, N.; Lu, G.; Huang, J. Enhanced photocatalytic activity over  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  with stacking fault structure combined with  $Cu^{2+}$  modified carbon nanotubes. *Appl Surf Sci* 2016, 365, 280–290 [doi.10.1016/j.apsusc.2015.12.239](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.239).
- [36] Liu, M.; Jing, D.; Zhou, Z.; Guo, L. Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation. *Nat Commun* 2013, 4, 2278 [doi.10.1038/ncomms3278](https://doi.org/10.1038/ncomms3278).
- [37] Sillen, L.G. *Stability Constants of Metal Ion Complexes, Part I: Inorganic Ligands, Special Publication* (RSC); 17th ed.; Chemical Society: London, 1964;
- [38] Martell, A.E. *Stability Constants of Metal Ion Complexes, Part II: Organic Ligands, Special Publication* (RSC); 17th ed.; Chemical Society: London, 1964;

## **Köszönetnyilvánítás**

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőm, Dr. Fodor Lajos Tanár Úr felé, aki áldozatos munkájával, szakmai segítségével segítette dolgozatom elkészülését. Köszönettel tartozom Dr. Kristófné Dr. Makó Évának az XRD mérések elvégzéséért, valamint Dr. Jakab Miklósnak a SEM-EDS vizsgálatokért. Segítségük nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el. Továbbá szeretném köszönetemet kifejezni a TKP2021-NKTA-21 és a PA-SZR-ösztöndíj-0237/2023 azonosító számú projekteken keresztül nyújtott anyagi támogatásokért.

Pannon Egyetem  
Intézményi Tudományos Diákköri Konferencia  
2024

**Az ionmegoszlás vizsgálata rés, hengeres és üreges pórusokban  
Donnan Nagykanonikus Monte Carlo szimulációkkal**

Készítette: Szarvas János Bernát  
Témavezető: Dr. Boda Dezső egyetemi tanár, Dr. Valiskó Mónika egyetemi docens  
Mérnöki Kar, Természettudományi Központ,  
Komplex Molekuláris Rendszerek Kutatócsoport  
A pályamunka lezárásának dátuma: 2024.



## Kivonat

A dolgozat célja olyan elektrolitok modellezése, amelyek valamilyen pórusos anyagba adszorbeálódnak. A pórus kifejezést itt általánosan értem, azaz a geometria lehet különböző aszerint, hogy milyen szimmetriával rendelkezik a rendszer. Síkgeometria ( $d_c = 1$ ) esetén résről beszélünk, ahol két párhuzamos síkfal határolja a bezárt elektrolitot; hengersizimmetria ( $d_c = 2$ ) esetén pórusról vagy csatornáról beszélünk, amikor egy henger alakú pórus határolja az elektrolitot; gömbszimmetria ( $d_c = 3$ ) esetén üregről beszélünk, amikor egy gömbfelület határolja a rendszert. A pórusok falán töltéseket helyezhetünk el, ezáltal a pórus az ellenionra szelektívvé válik. A pórusban lévő elektrolit termodinamikai egyensúlyban van egy tömbfázisú elektrolittal, aminek a dielektromos állandója ( $\epsilon=80$ ) rögzített. A pórusban az elektrolit egy inhomogén rendszert alkot, ahol a pórusfalak mellett elektrokémiai kettősrétegek alakulnak ki. A pórusban ugyanakkor kisebb lehet a dielektromos állandó, mint a tömbfázisban, emiatt az ionoknak egy szolvatációs energiagátat kell leküzdeniük, amikor bediffundálnak a pórusba. Ennek következtében az ionok koncentrációja kisebb lesz a pórusban, mint a tömbfázisban. Ez tulajdonképpen egy Nernst-féle megoszlás a két részrendszer között. Mivel a pórusban és a tömbfázisban különbözőek az elektromos viszonyok (különböző  $\epsilon$ , töltött fal), az egyensúlyt Donnan egyensúlynak nevezzük. Ez lép fel akkor is, amikor a rendszert egy féligáteresztő membrán választja el egymástól (nem-ozmotikus membránegyensúly).

Az ionokra és a pórusokra egyszerű modelleket alkalmaztam, amelyeket a D-GCMC (Donnan-Grand Canonical Monte Carlo) számítógépes szimulációs módszerrel vizsgáltam.<sup>1</sup> Ezt a módszert témavezetőm és Dirk Gillespie fejlesztette ki tömbfázisra, és az elsők között alkalmaztam inhomogén rendszerekre. Azt találtam, hogy (1) a térrész méretének csökkentésével a térrészben csökkenni fog az anion és a kation koncentrációja, de az anioné jobban (a fal negatívan töltött). (2) A térrész geometriája nagy hatással van az eredményekre, azaz nagyobb dimenzionalitású térrészben erősebb lesz a kettősrétegek átlapolódása és az anionok kizárása, mint a kisebb dimenzionalitású térrészben. Azaz a pórusban erősebb, mint a résben, és az üregben erősebb, mint pórusban. A két effektus ( $\epsilon$  csökkentése és  $d_c$  növelése) külön-külön is javítja az anionok kizárását és a szelektivitást, de együttesen erősítik egymás hatását. Vizsgáltam a 1:1, 2:1 és 3:1 elektrolitok esetén a dimenzionalitás hatásait az ionok megoszlására és a kialakuló elektrokémiai kettősrétegek szerkezetének szerepét a töltésinverzió jelenségére.

---

<sup>1</sup> D. Boda and D. Gillespie. Distribution of ions between different dielectric media: Direct simulation of the Donnan equilibrium in the grand canonical ensemble. *J. Mol. Liq.*, 391:123372, 2023.

# 1. Bevezetés

A megoszlási egyensúlyok alapkérdése az, hogy két részrendszer (pl. két egymással nem elegyedő fázis) között hogyan oszlik meg egy olyan komponens, ami szabadon mozoghat a két részrendszer között. Az egyensúly feltétele ilyenkor az adott komponens kémiai potenciáljainak egyenlősége a két részrendszerben. Ugyanez az alapkérdés abban az esetben is, amikor két oldatot egy féligáteresztő membrán választ el egymástól. Amennyiben a membránon keresztül áthatolni képes komponens az oldószer, akkor ozmotikus membránegyensúlyról, amennyiben egy ionos komponens, akkor nem ozmotikus membránegyensúlyról beszélünk.

Jelen dolgozat célja, hogy modellezési módszerekkel vizsgálja azt a kérdést, hogy egy elektrolit ionjai hogyan oszlanak meg egy homogén tömbfázisú oldat és egy inhomogén rendszer között. A két részrendszer között az inhomogenitás mellett az is egy különbség, hogy a dielektromos állandó különböző lehet a két részrendszerben.

A töltött részecskék, ionok megoszlása a különböző közegekben alapvető fontosságú jelenség. Számos példát sorolhatunk fel, az energiatárolástól (pl. szuperkondenzátorok [1]), a nanotechnológiától (energiaátalakítás [2], víztisztítás [3]) kezdve a biológia, fiziológia területéig (pl. kalcium-mikrodomének a sejtben [4], makromolekulákon belüli üregek, kötőhelyek [5–7], sejtmembránt átfúró ioncsatornák működése [8,9]). Az ionok megoszlásának egyik fő kérdése az, hogy mennyi ion adszorbeálódik egy tömbfázisú elektrolitból olyan környezetekbe, amelyek tulajdonságai sokszor eltérnek a tömbfázis jellemzőitől. A kérdést a membrántechnológiával foglalkozó szakemberek régóta vizsgálják, ugyanis két fázis érintkezésekor nemcsak az oldószer, hanem az oldott anyagok adszorpciója is lejátszódik. Az elektrodialízis olyan membránszeparációs művelet, amelynek hajtóereje az elektromos potenciálkülönbség. A folyamat során az elektromos áram közvetítésére a töltéssel rendelkező ionok, molekulák vezetőképességét használjuk. Ha egy elektrolit oldatot elektromos potenciálkülönbség (feszültség) alá helyezünk, a pozitív ionok a negatív elektród felé vándorolnak, míg az anionok a pozitív elektród felé. Töltéssel nem rendelkező részecskékre nincs hatással ez a hajtóerő, s így a töltött komponensek elválaszthatók a töltéssel nem rendelkezőktől. Az elektromosan töltött membránokat az ionok vándorlásának szabályozására használhatjuk, és kétféle típust különböztethetünk meg: a kationszelektív membránok a pozitív töltésű ionokat engedik át, míg az anion-szelektív membránok a negatívokat. Az ionoknak a töltött membránokon át történő transzportját a Donnan-mechanizmus írja le. Az elektromos potenciálkülönbség és a töltött membránok együttes alkalmazása többféle elrendezésben megvalósítható. Az elektrodialízis és a bipoláris membrán elektrolízis során a szeparáció hajtóereje az elektromos potenciálkülönbség. Dialízis során a transzport nem pórusos membránon keresztül, diffúziós mechanizmussal játszódik le. Elektrolitok szeparációja során, ahol a Donnan-effektus felléphet, Donnan-dialízis, vagy diffúziós dialízis néven ismert az eljárás, ennek során a fellépő transzportot a Nernst-Planck egyenlet írja le.

A dielektromos állandó azt jellemezi, hogy a közeg mennyire képes az ion töltését leárnyékolni, vagy fordítva nézve, az ion azon képességét, hogy mennyire képes polarizálni

a közeget. A dielektrikumok számos okból különbözhetnek egymástól, például az oldószer eltérő lehet a két folyadékfázisban. Ugyanazon oldószer esetén is megváltozik az árnyékolási képesség, ha elektromos térbe helyezzük (dielektromos telítődés). Ez az elektromos tér származhat a felületek funkciós csoportjainak töltéseiből, az elektródok töltéseiből, vagy maguknak az ionoknak a jelenléte okozhatja; a dielektromos állandó kisebb egy tömény elektrolit oldatban, mint egy híg elektrolitban. [10]

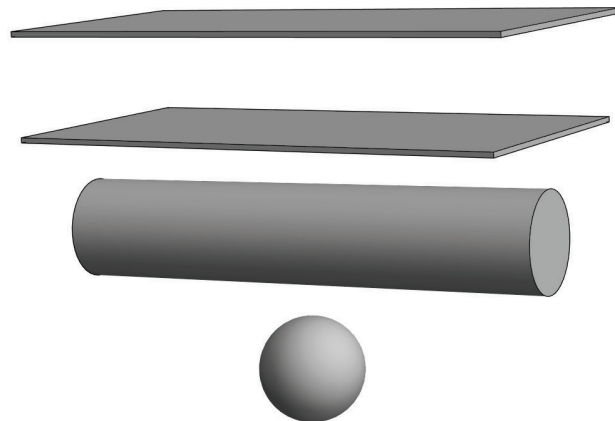
A polimer membránok a tipikus példa arra, amikor egy rendszerben kisebb a dielektromos állandó, mint egy tömbfázisú elektrolitban. Számos munkában megmutatták, hogy az ekkor fellépő dielektromos kizárás az ionkoncentráció csökkenését eredményezi a membránban. [11–19]

A harmadik tényező, ami befolyásolhatja a folyadékok viselkedését, ezzel együtt a dielektromos állandót, a térbeli korlátozottság („*confinement*”). A nanoméretű gömb alakú üregbe zárt víz dielektromos állandójának csökkenését például molekuladinamikai szimulációk segítségével mutatta meg Senapati és Chandra [20]. A térbeli korlátozás alatt a szűk pórusokat, réseket vagy üregeket értjük, ahol is az elektrolit töltött falak közé van zárva. Attól függően, hogy ezek a töltött falak hogyan görbülnek és hogy milyen szimmetriával rendelkezik a rendszer, különféle geometriákat különböztetünk meg (1.1 ábra).

**Tömbfázis** A rendszer homogén a tér mindhárom irányába, térbeli korlátozottság nincs:

$$d_c = 0.$$

**Rés** Az elektrolit két egymással párhuzamos, végtelen fal közé van zárva. A rendszer planáris (sík) geometriával rendelkezik:  $d_c = 1$ .



1.1. ábra. Különböző dimenzionalitással rendelkező geometriák: rés ( $d_c = 1$ ), hengeres pórus ( $d_c = 2$ ) és üreg ( $d_c = 3$ ) vázlat. A hengeres és gömbszimmetriával rendelkező pórusok sugara ( $R$ ) megegyezik a rés rendszer félszélességével.

**Pórus** Az elektrolit egy végtelen hengerbe van zárva. A rendszer hengersizimmetriával rendelkezik:  $d_c = 2$ .

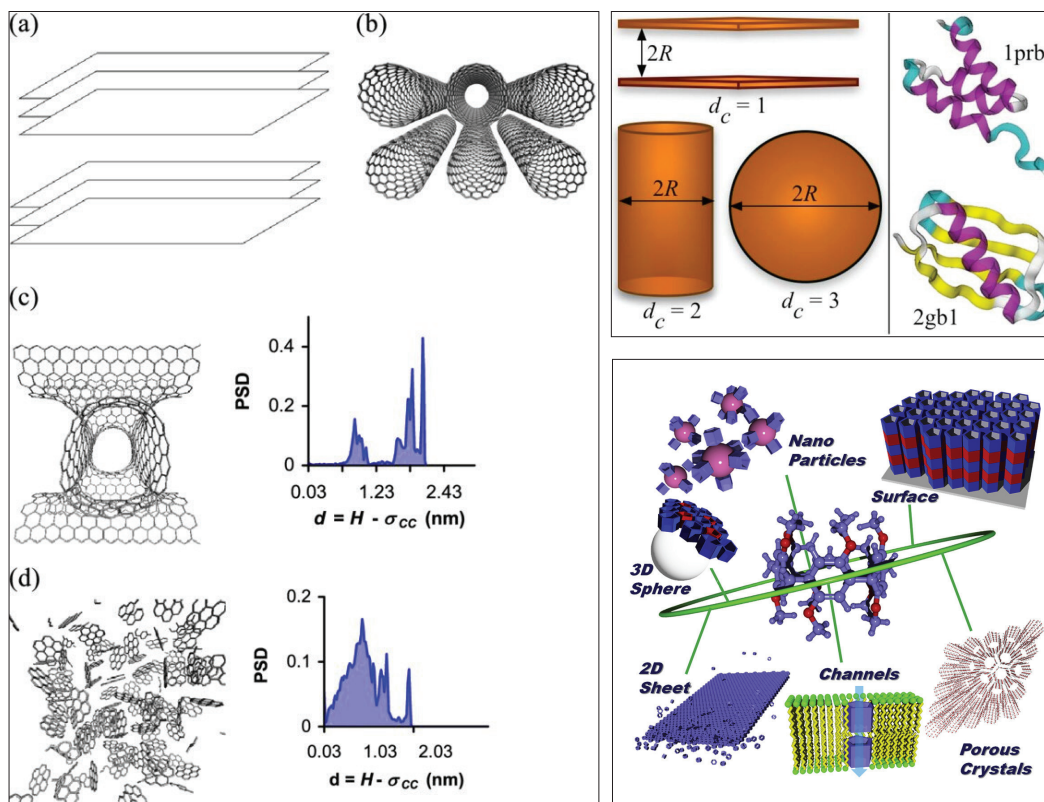
**Üreg** Az elektrolit egy gömbbe van bezárva. A rendszer gömbszimmetriával rendelkezik:  $d_c = 3$ .

Az ilyen és hasonló struktúrák egyre fontosabb szerepet játszanak a nanotechnológiában. Néhány példa a 1.2. ábrán látható. [21–23]

Általánosan Donnan-egyensúlynak nevezhetünk minden olyan egyensúlyt két részrendszer között, ahol a két részrendszer között valamilyen elektromos aszimmetria áll fenn. Ez lehet például az az eset, amikor egy szemipermeábilis membrán egyfajta töltött komponens nem enged át. Ugyanúgy ide tartozik az a két eset is, amit a dolgozatban vizsgálók:

- Míg a tömbfázis homogén, addig az inhomogén rendszerben töltött falak vannak jelen, amelyek ebben a rendszerben töltésszétválást okoznak, azaz a töltött falak mellett elektromos kettősrétegek alakulnak ki (polarizáció).
- A két részrendszerben mások a dielektromos árnyékolási viszonyok, azaz eltérőek a dielektromos állandók.

Donnan-egyensúlyt már sokan tanulmányoztak valamilyen modellezési módszerrel [24]. Barr és Panagiotopoulos [25] például egy Nagykanonikus Monte Carlo (GCMC) szimulációs módszert javasolt, amely egy ilyen rendszer termodinamikai egyensúlyát biztosítja. Egyedi ionbeillesztési/eltávolítási lépéseket valósítottak meg, amelyek lehetővé tették a két tömbfázis közötti elektromos potenciálkülönbség (Donnan-potenciál) kiszámítását. A módszer egy „Grand-Reaction” módszerrel kombinált változata állandó pH [26] mellett szimulálja az ionizációs egyensúlyokat.



1.2. ábra. Bal oldali ábra: Karbon nanostruktúrák  $N_2$  ko-adszorpciójára (a: rés, b: pórus, c: habszerű struktúra) [21]. Jobb-felső: fehérje-struktúrák különböző zárt térrésszel rendelkező geometriái. A bal oldala az ábrának pontosan az ebben a munkában alkalmazott geometriákat mutatja ( $d_c$  a struktúra dimenzionalitása [22]). Jobb-alsó: Pillér[n]arén-ből készült molekuláris nanostruktúrák [23].

Ezekhez a tanulmányokhoz képest Boda és Gillespie [27] eljárása abban jelent újat, hogy megengedi azt, hogy a két részrendszerben eltérő legyen a dielektromos állandó. Ekkor a kémiai potenciálból ki kell vonni azt a szolvatációs energiagátat, ami akkor lép fel, amikor egy iont a nagyobb dielektromos állandójú közegből a kisebb dielektromos állandójú közegbe hozzuk. A Donnan-egyensúly ilyen szimulációja azért előnyös, mert a két részrendszer nem egy szimulációs cella része, csak a kémiai potenciál köti össze őket. Ekkor a két közeg közötti dielektromos határfelület sem lép fel. Ez azért lényeges, mert a dielektromos határfelületen áthaladó ionok numerikus kihívást jelentenek a különböző szimulációs technikák számára, amelynek megoldása lehetséges, de bonyolult és jelentős számítási kapacitást igényel [28], hacsak nem lehet a tükörtöltés módszert használni [19, 29].

A különböző geometriák szimulációjára is van példa a szakirodalomban. Olyan cikket találtunk, ahol a három közül két geometriát hasonlítanak össze (rés és pórus összehasonlítása található például Sánchez-Arellano és munkatársai tanulmányában [30]), de olyat nem találtunk, amelyben szisztematikus módon mind a hármat összehasonlították volna eltérő dielektromos állandók esetén.

## 2. Módszer és modell

### 2.1. Szimulációs módszerek

A molekuláris szimulációs módszerek célja, hogy a statisztikus mechanika alapelveire épülve kiszámítsák a molekulákból/atomokból felépülő sokrészecskés rendszerek makroszkopikus tulajdonságait [31,32]. A mintavételezés módja szerint alapvetően kétféle szimulációs módszert ismerünk. A molekuláris dinamika (MD) módszer a Newton-féle mozgásegyenleteket megoldva a molekulák mozgását számítja ki, ezáltal egy trajektóriát állít elő a fázistérben, amin időátlagot számol. Előnye, hogy a teljes fázistert mintavételezi, van időfüggés, így lehet vele dinamikát szimulálni.

A Monte Carlo (MC) szimulációk csak konfigurációs teret (részecskék pozíciója) mintavételeznek, és alapvetően a részecskék közötti kölcsönhatások szerepéről adnak számot. Hátrányuk, hogy elvileg csak egyensúlyi rendszerek vizsgálatára alkalmasak, időfüggést nem lehet velük vizsgálni. Előnyük, hogy nagyon flexibilis módon lehet velük különféle sokaságokat szimulálni, mert mindegyik fluktuáló állapotjelzőhöz egy MC lépést lehet definiálni. A potenciális energia fluktuációjához tartozó MC lépés során egy részecskét véletlenszerűen elmozdítunk  $r_i$  pozícióból  $r_j$  pozícióba, kiszámítjuk az elmozdítással együtt járó energiaváltozást ( $\Delta U_{ij}$ ), majd ezt a mozgatót

$$p_{ij} = \min \left\{ \exp \left( -\frac{\Delta U_{ij}}{kT} \right) \right\} \quad (2.1)$$

valószínűséggel fogadjuk el, azaz ha  $\Delta U_{ij} < 0$ , akkor mindig elfogadjuk a mozgatót, ha  $\Delta U_{ij} > 0$ , akkor  $p_{ij}$  valószínűséggel fogadjuk el (Metropolis mintavételezés [33]). A fenti egyenletben  $k$  a Boltzmann állandó,  $T$  a hőmérséklet, amit 298,15 K-en rögzítettünk.

A nagykanonikus sokaságon, ahol a rendszer hőmérséklete ( $T$ ) és térfogata ( $V$ ) mellett a komponensek kémiai potenciáljai  $\mu_i$  a független állapotjelzők, a részecskeszámok ( $N_i$ ) fluktuálnak. Ehhez olyan MC mozgatókat definiáltak [34,35], amelyek során egy adott típusú részecskét egy véletlenszerűen választott helyre behelyezünk, vagy egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét eltávolítunk. Ezeket a lépéseket

$$p_{i,\chi} = \frac{N_i! V^\chi}{(N_i + \chi)!} \exp \left( -\frac{\Delta U_i - \chi \mu_i^c}{kT} \right). \quad (2.2)$$

valószínűséggel fogadjuk el, ahol  $x = 1$  behelyezés,  $x = -1$  kivétel esetén,  $N_i$  az adott típusú részecske száma a mozgató előtt,  $\Delta U_i$  a potenciális energia megváltozása,  $\mu_i^c$  pedig a konfigurációs kémiai potenciál, amit a

$$\mu_i^c = kT \ln c_i + \mu_i^{\text{ex}} \quad (2.3)$$

egyenlettel definiálunk, ahol  $c_i$  az ionkoncentráció és  $\mu_i^{\text{ex}}$  a többletkémiai potenciál, ami az ionok közötti kölcsönhatásokat fejezi ki.

## 2.2. Donnan-egyensúly

A továbbiakban a homogén tömbfázist „res” jelöléssel (*reservoir*), az inhomogén rendszert „sys” (*system*) rövidítésekkel használom. A teljes kémiai potenciál a két részrendszerre (sys és res) a következőképpen írható fel:

$$\mu_i^{sys} = \mu_i^{0,sys} + kT \ln c_i^{sys} + \mu_i^{ex,sys} + q_i \phi^{sys} = \mu_i^{0,sys} + \mu_i^{c,sys} + q_i \phi^{sys} \quad (2.4)$$

illetve

$$\mu_i^{res} = \mu_i^{0,res} + kT \ln c_i^{res} + \mu_i^{ex,res} + q_i \phi^{res} = \mu_i^{0,res} + \mu_i^{c,res} + q_i \phi^{res}, \quad (2.5)$$

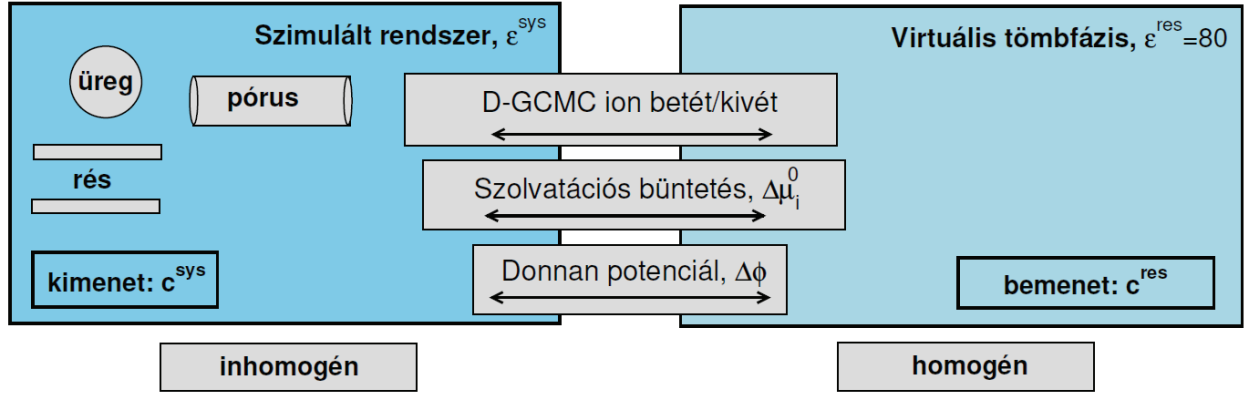
ahol  $q_i$  az ion töltése. A  $\phi^{sys}$  és  $\phi^{res}$  az elektromos potenciálok a megfelelő részrendszerekben,  $\mu_i^{0,sys}$  és  $\mu_i^{0,res}$  tagok pedig tartalmazzák a  $T$ -függő transzlációs tagot (ezek kiesnek), illetve a szolvatációs büntetést, ami az ionnak a környező dielektromos közeggel (oldószerrel) való, más ionok által nem zavart kölcsönhatását írja le. Az egyensúlyt a két rendszer között a kémiai potenciálok egyenlősége definiálja:  $\mu_i^{sys} = \mu_i^{res}$ . Ezek az egyenlőségek és a töltéssemlegesség feltétele határozza meg a Donnan-egyensúlyt:

$$\mu_+^{c,sys} + \Delta\mu_+^0 + q_+ \Delta\phi = \mu_+^{c,res}, \quad (2.6)$$

$$\mu_-^{c,sys} + \Delta\mu_-^0 + q_- \Delta\phi = \mu_-^{c,res}, \quad (2.7)$$

$$\sum_i q_i c_i^{sys} = 0 \quad (2.8)$$

ahol  $\Delta\phi = \phi^{sys} - \phi^{res}$  a Donnan-potenciál és  $\Delta\mu_i^0 = \mu_i^{0,sys} - \mu_i^{0,res}$  pedig a szolvatációs energiagát a sys és a res rendszerek között.



2.1. ábra. Megoszlási egyensúly egy homogén tömbfázis (res, „reservoir”) és egy inhomogén rendszer (sys, „system”) között. Az utóbbi rendszer valamilyen töltött falakkal határolt elektrolit, amelynek a geometriája lehet rés, pórus vagy üreg. Ezt a rendszert szimuláljuk. Ez a rendszer a kémiai potenciálok egyenlősége révén egyensúlyban van a tömbfázissal. A két részrendszerben különböző lehet a dielektromos állandó ( $\epsilon^{sys}$  és  $\epsilon^{res}$ ), ezért közöttük egy solvatációs energiagát áll fenn, amit az ionoknak le kell küzdeniük, amikor átlépnek a nagyobb dielektromos állandójú közegből ( $\epsilon^{res}$ ) a kisebb dielektromos állandójú közegbe ( $\epsilon^{sys}$ ). A két részrendszer között az egyensúlyt az ionok cseréje biztosítja. A D-GCMC szimulációban ez az ioncsere úgy megy végbe, hogy a szimulált rendszerbe véletlenszerűen behelyezünk ionokat, illetve véletlenszerűen eltávolítunk belőle. Az elfogadási kritériumban jelenik meg a tömbfázis kémiai potenciálja. Mivel a rendszer és a tömbfázis elektromosan különböző lehet (pl. a töltött falak jelenléte miatt), egy Donnan (elektromos) potenciál is megjelenik a két rendszer között, ami a szimulált rendszer töltésszemlegességét biztosítja. A szimuláció alapvető kimenete a koncentráció értéke az inhomogén rendszerben ( $c^{sys}$ ). Ennek és az eredeti, a tömbfázisbeli koncentrációnak az arányát ( $c^{sys}/c^{res}$ ) megoszlási hányadosnak definiálhatjuk.

Az egyenletrendszer három egyenletet és három ismeretlent tartalmaz:  $c_+^{sys}$ ,  $c_-^{sys}$ , és  $\Delta\phi$ .

### 2.3. Donnan Nagykanonikus Monte Carlo

Boda és Gillespie tömbfázisú elektrolitokra fejlesztették ki a Donnan Nagykanonikus Monte Carlo (D-GCMC) módszert, amelynek az alapötlete a következő (2.1. ábra). Hajtsunk végre egy GCMC szimulációt a sys rendszerre úgy, hogy a 2.6. és 2.7. egyenletekből kifejezzük a

$$\mu_i^{c,sys} = \mu_i^{c,res} - [\Delta\mu_i^0 + q_i\Delta\phi], \quad (2.9)$$

konfigurációs potenciálokat és azokat használjuk a 2.2. egyenletben:

$$p_{i,\chi} = \frac{N_i!V^\chi}{(N_i + \chi)!} \exp\left(-\frac{\Delta U_i - \chi [\mu_i^{c,res} - \Delta\mu_i^0 - q_i\Delta\phi]}{kT}\right). \quad (2.10)$$

Az eljárás tehát a következő:

1. Adjuk meg a tömbfázis (res) koncentrációit:  $\{c_i^{\text{res}}\}$
2. Számítsuk ki a többlet-  $\{\mu_i^{\text{ex,res}}\}$  és azokból a konfigurációs kémiai potenciálokat:  $\{\mu_i^{\text{c,res}} = \mu_i^{\text{ex,res}} + kT \ln c_i^{\text{res}}\}$  Az egy előírt koncentrációhoz tartozó többlet kémiai potenciál meghatározására a Malasics és mtsai által kifejlesztett Adaptív GCMC [36] módszert használtam.
3. Használjuk ezeket a kémiai potenciálokat a D-GCMC elfogadási kritériumában (Eq. 2.10), és vonjuk le a szolvatációs büntetést  $\Delta\mu_i^0$  és a Donnan-potenciállal való kölcsönhatást  $q_i\Delta\phi$ . A szimuláció a szimulált rendszer koncentrációit adja meg:  $\{c_i^{\text{sys}}\}$
4. A bemenetként használt Donnan-potenciál (kezdetben általában zérus) nem feltétlenül ad töltéssemleges rendszert. Ezért egy külső ciklusra van szükség ahhoz, hogy megtaláljuk azt a  $\Delta\phi$  értéket, amely  $\sum_i q_i c_i^{\text{sys}} = 0$  töltéssemlegességi feltétel teljesülését biztosítja.

Fontos hangsúlyozni, hogy a fenti módszer arra az esetre vonatkozik, amikor egyedi ionokat helyezünk be a rendszerbe, vagy távolítunk el a rendszerből. Ekkor az ionok száma egymástól függetlenül fluktuál, és amennyiben a Donnan potenciált nem a helyes értékre állítjuk be, akkor a teljes rendszer nem feltétlenül lesz töltéssemleges. Létezik az ionokra vonatkozó GCMC szimulációknak egy olyan változata (voltaképpen ez az eredeti változat, egyedi ionbehelyezéseket Boda és munkatársai kezdték el használni 2010-ben [36]), amikor semleges ioncsoportokat (1:1 elektrolit esetén egy ionpárt: egy kationt és egy aniont) mozgatunk. Ekkor a töltéssemlegesség a szimuláció minden pillanatában teljesül, a Donnan potenciál meghatározására viszont nincs kézenfekvő lehetőség. Az 1:1-es esetekben a dolgozatban részre az utóbbi módszert (ionpárok mozgatása), míg pórusra és üregre egyedi ionmozgatásokat fogok alkalmazni. A rés esetében a 2:1-es és 3:1-es esetekben neutrális csoportokat helyezünk be és veszünk ki a rendszerből (azaz adott esetnek megfelelően vagy egy kétszeresen pozitív töltésű kationt és két egyszeresen negatív aniont helyezünk be a rendszerbe, vagy pedig egy háromszorosan pozitív kationt és három darab egyszeresen negatív aniont.) Betét/kivét történik a rendszerből, a pórus és üreg esetekben pedig egyedi ionmozgatásokat végzünk és vizsgáljuk a változást.

## 2.4. A szolvatációs tag

A tömbfázis szolvatációs tagját a Born-elmélet [37] alapján a következőképpen lehet megbecsülni:

$$\mu_i^{0,\text{res}} = \frac{q_i^2}{8\pi\epsilon_0 R_i} \left( \frac{1}{\epsilon^{\text{res}}} - 1 \right). \quad (2.11)$$

Hasonló egyenlet érvényes a  $\mu_i^{0,\text{sys}}$ -ra is, amelyben  $\epsilon^{\text{sys}}$  szerepel. Ez egy  $R_i$  sugarú, gömb alakú, a középpontjában  $q_i$  töltéssel rendelkező buboréknak a dielektromos állandóval jellemzett kontinuumba való behelyezésének elektrosztatikus energiaváltozásából kapható meg. Az ionnak a  $\epsilon^{\text{res}}$  közegből a  $\epsilon^{\text{sys}}$  közegbe történő mozgatásának szolvatációs büntetése a kettő különbsége:

$$\Delta\mu_i^0 = \frac{q_i^2}{8\pi\epsilon_0 R_i} \left( \frac{1}{\epsilon^{\text{sys}}} - \frac{1}{\epsilon^{\text{res}}} \right). \quad (2.12)$$

Látható, hogy amennyiben  $\epsilon^{\text{sys}} < \epsilon^{\text{res}}$ , ez egy pozitív tag. A kisebb dielektromos állandójú közegben az „ion nem érzi olyan jól magát”, ezért az oda való áthelyezéshez egy energiabüntetést kell az ionnak „fizetnie”.

Fontos hangsúlyozni, hogy a Born-egyenletben  $R_i$  nem feltétlenül kell, hogy az ionsugarat jelentse. Ez lehet egy illeszthető paraméter, amit abból kapunk, hogy a Born-energiát kísérleti szolvatációs szabadentalpia értékekhez illesztjük. Ekkor ezt a távolság dimenziójú mennyiséget Born-sugárnak nevezzük, és  $R_i^B$  -vel jelöljük.

A dolgozatban mindazonáltal én a következő pontban megadott  $R_i$  értéket fogom használni a Born-egyenletben.

## 2.5. Elektrolit és pórusok modellje

Az elektrolit ionjait merevgömbökként modellezzük, amelyek középpontjában pontszerű töltések vannak, ez az elektrolitok „primitív” modellje (PM). A gömbök nem lapolódhatnak. Az ionok közötti kölcsönhatás a rendszerben

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{for } r < R_i + R_j \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon^{\text{sys}}} \frac{q_i q_j}{r} & \text{for } r \geq R_i + R_j \end{cases}, \quad (2.13)$$

ahol  $R_i$  és  $R_j$  az  $i$  és  $j$  típusú ion ionrádiuszai,  $\epsilon_0$  a vákuum permittivitása,  $r$  pedig az ionok középpontjai közötti távolság. Ebben a dolgozatban az egyszerűség kedvéért minden ionnak ugyanaz a sugara:  $R_i = 0.15 \text{ \AA}$ .

Az elektrolitot bezáró („*confinement*”) falakat merev falakkal modellezzük, azaz egy ion átlapolódása egy ilyen fallal tiltott. A különböző geometriák esetén a rendszer bizonyos dimenziókban homogén, míg másokban véges, falakkal határolt:

**Tömbfázis** A rendszer mindhárom dimenzióban homogén, amit periodikus határfeltételekkel veszünk figyelembe. Ez azt jelenti, hogy a szimulációs cellánk replikáival periodikusan „kitöltjük a teret”, és ha egy ion ebből a központi cellából kilép, akkor a periodikus párja a másik oldalon belép.

**Síkgeometria** A rendszer a határoló sík falakra merőlegesen zárt, míg az azokkal párhuzamos dimenziókban homogén. Abban a két dimenzióban periodikus határfeltételt alkalmazok.

**Pórus** A rendszert egy végtelen henger határolja, így a henger szimmetriatengelyére merőlegesen a rendszer véges és zárt. A szimmetriatengellyel párhuzamos dimenzióban homogén a rendszer. Abban a dimenzióban periodikus határfeltételt alkalmazok.

**Üreg** A rendszer mindhárom dimenzióban zárt, egy véges gömbön belül. Periodikus határfeltétel alkalmazására nincs szükség.

A falakra  $\sigma$  homogén eloszlású töltéssűrűséget vittem fel. A rés esetében ezt

$$u_{\text{slit}} = -\frac{1}{2\epsilon_0 q_i \sigma |z|} \quad (2.14)$$

potenciállal vettem figyelembe, ahol  $z$  a fal és a  $q_i$  ion távolsága. Pórus esetén a falra egy finom beosztású háló középpontjaiban helyezkednek el frakcionális ponttöltések, hogy a megfelelő  $\sigma$  töltéssűrűséget kapjuk, majd a póruson belül a potenciált illesztettem. Üregben ez a potenciál állandó:

$$u_{\text{cavity}} = \frac{q_i \sigma}{\epsilon_0}. \quad (2.15)$$

### 3. Eredmények

Mivel a síkgeometriára 1:1 ion arányú elektrolitokra rendelkezem a legtöbb eredménnyel, erre a geometriára és ionarányra mutatok be először egy részletes analízist, majd a különböző geometriák hatását tárgyalom, helyette végül pedig a multivalens esetre vonatkozó eredményeket bocsátom az olvasó elé. Ezt az is indokolja, hogy erre a geometriára rendelkezünk sűrűségfüggvény elméleti (DFT) eredményekkel, amelyeket Dirk Gillespienek köszönhetünk.

A szimulációk elsődleges eredménye a koncentrácioprofil, amelyeket a rés-geometria esetében a síkokra merőleges  $z$ -koordináta (a rés közepe az origóban van), a pórus esetében a tengelytől való távolság ( $r$ ), míg az üreg esetében a középponttól való távolság ( $r$ ) függvényében fogok ábrázolni. A szimuláció ugyancsak szolgáltatja a kationok és anionok átlagos számát a pórusban,  $N_+$  és  $N_-$ . Ezekből számolom a kationszelektivitást

$$S_+ = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}, \quad (3.1)$$

ami egy 0 és 1 közötti szám: 0 esetében a rendszer tökéletesen nem-szelektív, míg 1 esetén tökéletesen kation-szelektív.

Sokféle alkalmazáshoz szükséges az, hogy a nanopórusok minél inkább szelektívek legyenek. Az elektrokinetikus jelenségek esetében az ionok és a víz mozgása jobban csatolódik, ha az anionok minél inkább kiszorulnak a rendszerből. A hatékony energiakonverzióhoz ez szükséges. [2]. A nanopórusok szenzorként való alkalmazásához is szükséges a szelektivitás [38]. A kationszelektivitás tehát egy olyan szám, ami jól jellemzi a rendszer működését.

#### 3.1. Eredmények 1:1 elektrolitra

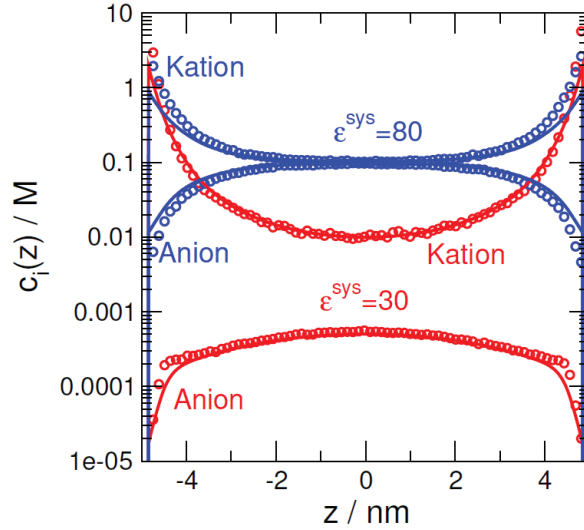
##### 3.1.1. A módszer tesztelése rés-geometrián

Az előző fejezetben bemutatott szimulációs módszert a részletes vizsgálatok előtt teszteltük; DFT [39, 40] számítások eredményeivel hasonlítottuk össze. Az eredmények a [3.1. ábrán](#) láthatók, folytonos vonallal a DFT eredményeket, szimbólumokkal a D-GCMC koncentrácioprofilokat ábrázoltuk. A vizsgált résrendszer  $H = 2R = 10$  nm szélességű, felületi töltéssűrűsége  $-0.1$  C/nm<sup>2</sup>. Az elektrolit modell 1:1 típusú,  $c = 0.1$  M koncentrációjú elektrolit, ahol a kation és anion átmérője egyaránt 0.3 nm. A virtuális tömbfázis dielektromos állandóját állandó értéken tartottuk  $\epsilon = 80$ , míg a szimulált rendszerben változtattuk a dielektromos állandó értékét.

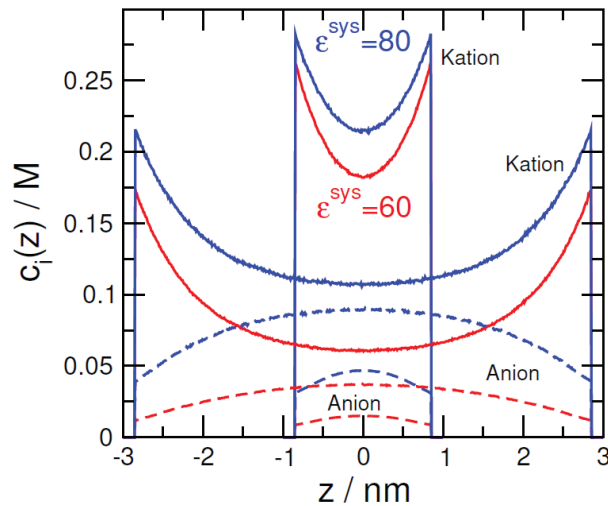
Abban az esetben, amikor a virtuális tömbfázis és a vizsgált rendszer dielektromos állandója megegyezik (kékkel jelölt görbék), a rés közepén kialakul a tömbfázis, azaz a kation- és anionkoncentráció megegyezik ( $c = 0.1$  M). A negatívan töltött falhoz közeledve a kation

és anionprofilok egyre jobban szétválnak. A vizsgált rendszer dielektromos állandójának csökkentésével (piros görbék) a résben már nem tud kialakulni tömbfázis, az ionprofilok szétválnak a résen belül is.

A dielektromos állandó csökkenésével mind a kation- és az anionkoncentráció csökken a pórusban a solvatációs energiagát miatt. Az anionkoncentráció azonban jobban



3.1. ábra. Negatívan töltött ( $\sigma = -0.1 \text{ C/nm}^2$ ) résszerű pórusban az anion és kation koncentrációprofilok a szimulált rendszerben különböző dielektromos állandók mellett.  $c = 0.1 \text{ M}$ , 1:1 típusú elektrolit, ahol a  $R_i = 0.15 \text{ nm}$ . A pórus szélessége  $H = 2R = 10 \text{ nm}$ . A szimbólumok D- GCMC eredmények, míg a vonalak Dirk Gillespie DFT számításai.



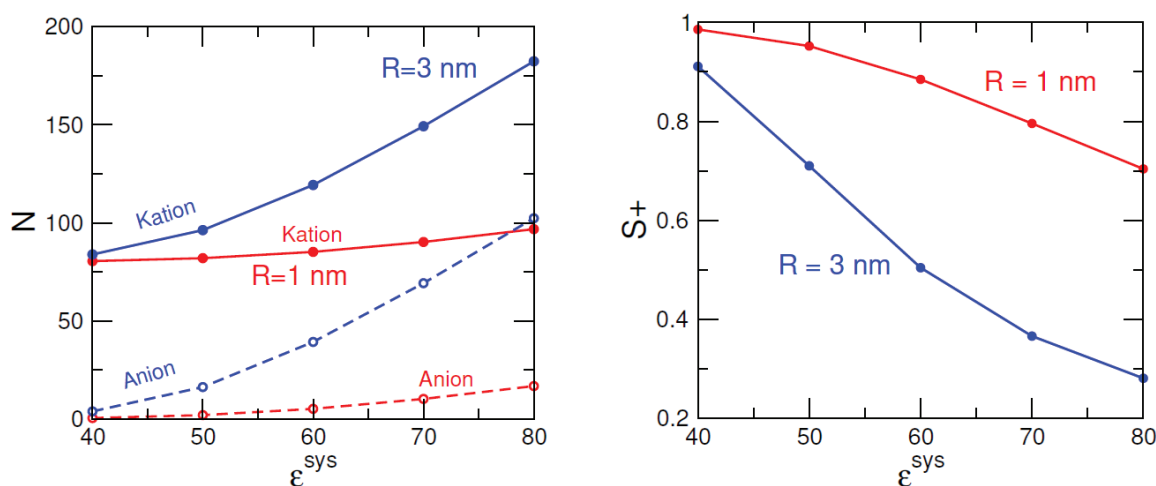
3.2. ábra. A rés szélességének ( $H = 2R$ ) hatása a koncentrációprofilokra két különböző dielektromos állandó mellett (kék:  $\epsilon^{\text{sys}} = 80$ , piros:  $\epsilon^{\text{sys}} = 60$ ). Folytonos vonal: kation, szaggatott vonal: anion. Két különböző résszélességre mutatom a görbéket:  $R = 1$  és  $R = 3 \text{ nm}$ .  $\sigma = -0.1 \text{ e/nm}^2$ ,  $c = 0.1 \text{ M}$ .

csökken (figyeljünk a koncentráció-tengely logaritmikus ábrázolására), azaz kiszorulnak a résszerű pórusból az anionok. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a rendszer egyre inkább kationszelektív válik, azaz  $\epsilon$  csökkentése a szelektivitást növeli. A DFT és D-GCMC eredmények nagyon jól egyeznek egymással, így a szimulációs módszerünk validálja a DFT elmélettel kapott eredményeket, de fordítva is működik a dolog: a két különböző módszerrel kapott eredmények egyezése miatt mindkét módszerben jobban megbízhatunk.

### 3.1.2. A rés szélességének hatása

A rés szélességének változtatása jelentősen befolyásolja a póruson belüli ionmegoszlást, ezt a 3.2 ábra szemlélteti. A  $H$  csökkentésével az anionok még jobban kiszorulnak a pórusból, egyre kationszelektívebbé válik a rendszer. Ezt a hatást az  $\epsilon$  csökkentése még inkább felerősíti az anionok fokozott kiszorításával. A rés szélességének csökkentése és a rendszer dielektromos állandójának csökkentése együttesen növeli a szelektivitást.

A 3.3. ábra bal oldali paneljén az ionok száma látható  $\epsilon^{\text{sys}}$  függvényében két különböző szélességű résre. A kationok és anionok számának különbsége állandó ( $\sigma = -0.1 \text{ e/nm}^2$ ), és mindkettő csökken, ahogy  $\epsilon^{\text{sys}}$  csökken. Mivel az anionok száma gyakorlatilag zérushoz tart, a szelektivitás jelentősen nő  $\epsilon^{\text{sys}}$  csökkenésével, ahogy azt a 3.3. ábra jobb oldali panelje mutatja. Ha a rés elég széles, akkor a résben kialakulhat a tömbfázis, azaz a cella közepén a kation- és anionkoncentráció közel azonos, ez értelemszerűen kevésbé szelektív rendszert eredményez.



3.3. ábra. Bal oldali panel: ionok száma  $\epsilon^{\text{sys}}$  függvényében két különböző szélességű pórusra ( $R=1$  és  $3 \text{ nm}$ ). Jobb oldali panel: a rés szelektivitása  $\epsilon^{\text{sys}}$  függvényében.  $\sigma = -0.1 \text{ e/nm}^2$ ,  $c=0.1 \text{ M}$ .

A negatívan töltött pórus szűkítésével a kationszelektivitás drasztikusan megnő az anionok kiszorulásának köszönhetően.

A pórusok kationszelektivitásának a rendszerparaméterektől való függése jól szemléltethető a skálázási megközelítés alkalmazásával, ami Sarkadi Zsófia munkája a kutatócsoportban. [41–43] Eszerint a szelektivitás jó közelítéssel egyértelműen, szigorúan monoton módon

függ a

$$Du = -\frac{\sigma 8\pi l_B \lambda_D^2}{eR}, \quad (3.2)$$

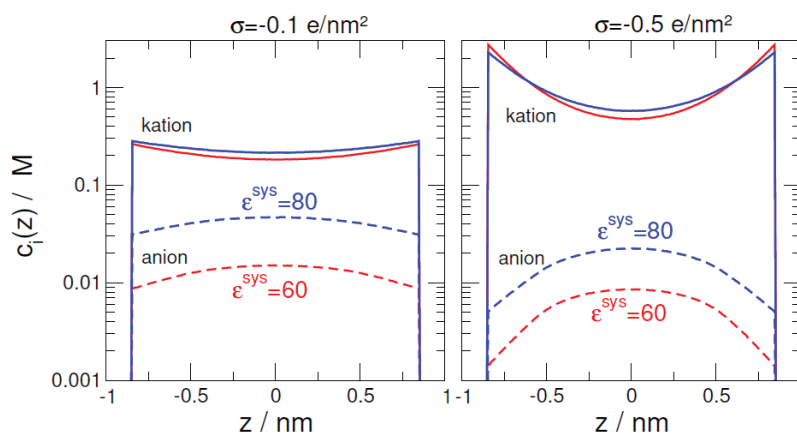
skalázási paramétertől (Dukhin szám), ahol

$$\lambda_D = \left( \frac{2ce^2}{\epsilon_0 \epsilon^{\text{sys}} kT} \right)^{-1/2}, \quad (3.3)$$

a Debye-féle árnyékolási hossz  $1:1$  elektrolitra,  $l_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon^{\text{sys}}kT$  a Bjerrum hossz. Látszik, hogy ha kisebb  $R$ , akkor nagyobb a Dukhin szám, és nagyobb a szelektivitás is. A szelektivitás végső soron attól függ, hogy a kettősrétegek mennyire lapolódnak át a pórus közepén. Ezt a  $\lambda_D/R$  arány határozza meg. Kiseb koncentráció esetén nagyobb a  $\lambda_D$ , azaz szélesebb a kettősréteg, tehát erősebb a szelektivitás is.

### 3.1.3. A felületi töltéssűrűség hatása

A felületi töltéssűrűség ( $\sigma$ ) hatásáról az alábbi következtetéseket vontam le: a  $\sigma$  értékének növelése ugyanúgy elősegíti az ionok szétválását mint az  $R$  és az  $\epsilon$  csökkentése. A 3.4. ábrán a koncentrácioprofilokon láthatjuk az  $\epsilon=40, 60$  és  $80$  esetén milyen hatása van a felületi töltéssűrűség ötszörösére történő növelésének. A nagyobb  $\sigma$  azt jelenti,

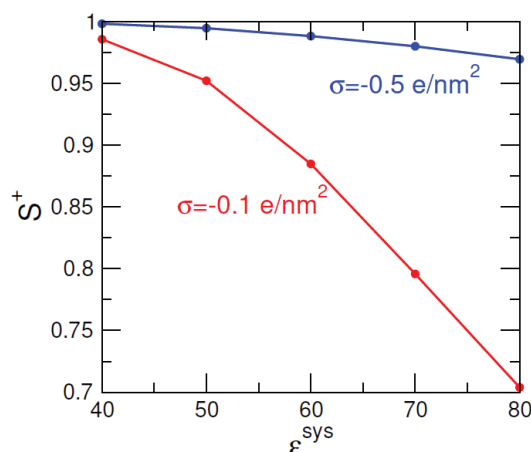


3.4. ábra. Résszerű pórusban a felületi töltéssűrűség ( $\sigma$ ) hatása a koncentrácioprofilokra két dielektromos állandó érték (kék és piros görbék) mellett. A bal és jobb oldali panel  $\sigma = -0.1$  és  $-0.5 \text{ e/nm}^2$  felületi töltéssűrűségekre vonatkozik.  $R = 1 \text{ nm}$ ,  $c = 0.1 \text{ M}$ .

hogy több negatív töltés lesz a résszerű pórus felületén, ami az anionokat jobban kizárja, és a fal, mint töltött felület mellett a kationkoncentráció jelentősen növekszik. Ez a kationszelektivitásnak kedvez.

A 3.5. ábra is jól demonstrálja a  $\sigma$ -nak ezt a hatását. Nagyobb  $\sigma$  értéknél nagyobb a kationszelektivitás. Ez a 3.2. egyenletből is látható, a Dukhin szám ugyanis egyenesen arányos  $\sigma$ -val.

A résszerű pórusokra kapott eredmények ilyen részletes bemutatásának az a célja, hogy



3.5. ábra. A szelektivitás résszerű pórusban a dielektromos állandó függvényében  $R = 1 \text{ nm}$ ,  $c = 0.1 \text{ M}$  mellett,  $\sigma = -0.1$  és  $-0.5 \text{ e/nm}^2$  esetén

a változtatott három paraméter ( $\epsilon$ , a  $\sigma$  és  $R$ ) hatásait külön külön is értelmezni tudjuk, így a pórus szelektivitására levont ok-okozati következtetéseink helytállóak legyenek a következő fejezetben bemutatandó eredmények előtt, ahol a pórusok geometriája változik, azaz rés, hengeres pórus és üreg esetén vizsgáljuk az ionmegoszlást. Tehát a 3 változó hatásáról összefoglalva résszerű pórusban a következőket mondhatjuk el: a résszélesség növelése csökkenti a kationszelektivitást, az  $\epsilon$  csökkentése növeli a szelektivitást, míg a  $\sigma$  növelése elősegíti az ionok megoszlását, ezzel együtt növeli a szelektivitást.

### 3.1.4. A dimenzionalitás hatása: különböző geometriájú pórusokba történő ionmegoszlás

A különböző pórusokban az elektrolit oldat inhomogén rendszert alkot, ahol a töltött falak mellett elektrokémiai kettősrétegek alakulnak ki. Ezek szerkezetét befolyásolják a rendszer paraméterei, mint a rendszer geometriája, a pórusban a dielektromos állandó értéke, a pórus mérete, a pórus falán lévő felületi töltéssűrűség és az elektrolit koncentrációja.

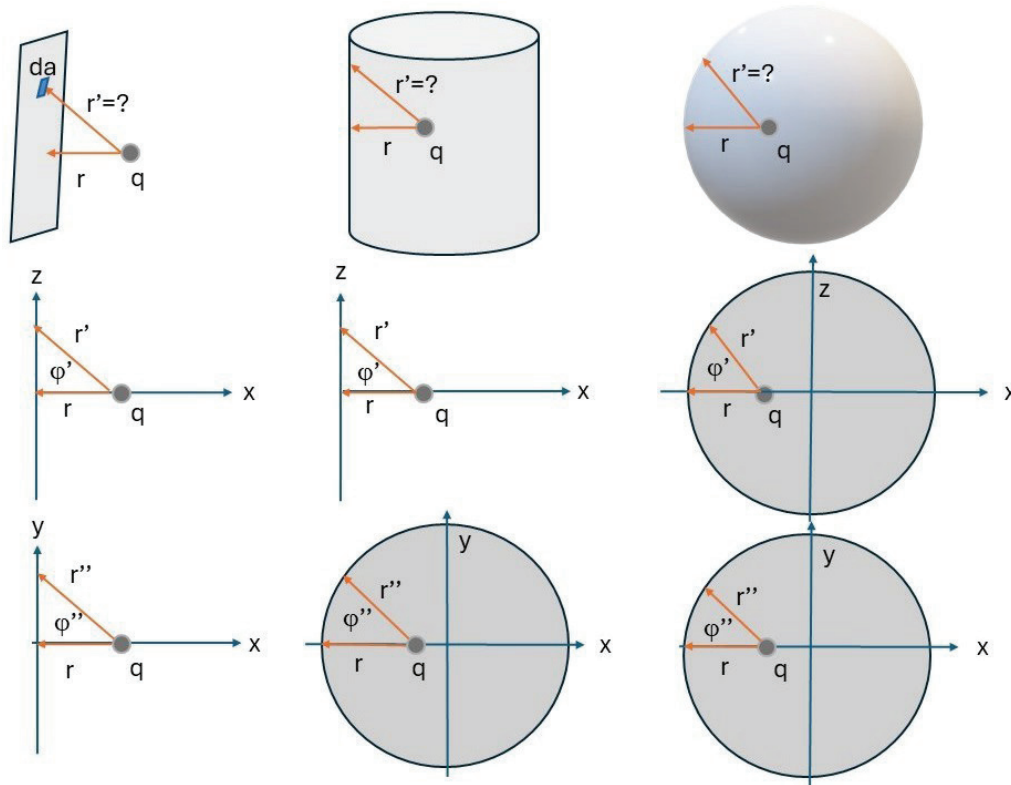
A 3.6 ábra szemlélteti a háromféle geometria közötti különbségeket. A különbség abban áll, hogy mekkora az adott geometria dimenzionalitása, azaz hogy a tér hány dimenziójában „görbül rá” az elektrolitra az őt körülvevő fal. Az ábrán a háromféle geometria látható balról jobbra.

Vegyünk egy iont ( $q$ ) a faltól merőlegesen  $r$  távolságra. A kettősréteg szerkezetét az befolyásolja, hogy ez az ion mennyire érzi azt a  $da$  felületelemet (és a rajta lévő felületi töltést), amit valamilyen  $\phi'$  vagy  $\phi''$  szög alatt „lát”. Ha az  $x$  koordináta jelöli most a faltól való merőleges távolságot, akkor ezek a  $r'$  és  $r''$  távolságok a Pitagorasz-tételből következnek a  $z$  és  $y$  dimenziókban (bal oldali oszlop).

A pórus esetén (középső oszlop)  $z$  dimenzióban továbbra is „sík” a fal (az  $r'$  távolság ugyanaz, mint a rés esetében), de az  $x, y$  síkban a fal „ráhajlik” az ionra, azaz az  $r''$  távolság kisebb lesz, mint a rés esetén.

Az üreg esetében (jobb oldali oszlop) minden dimenzióban „ráhajlik” a fal az ionra, azaz

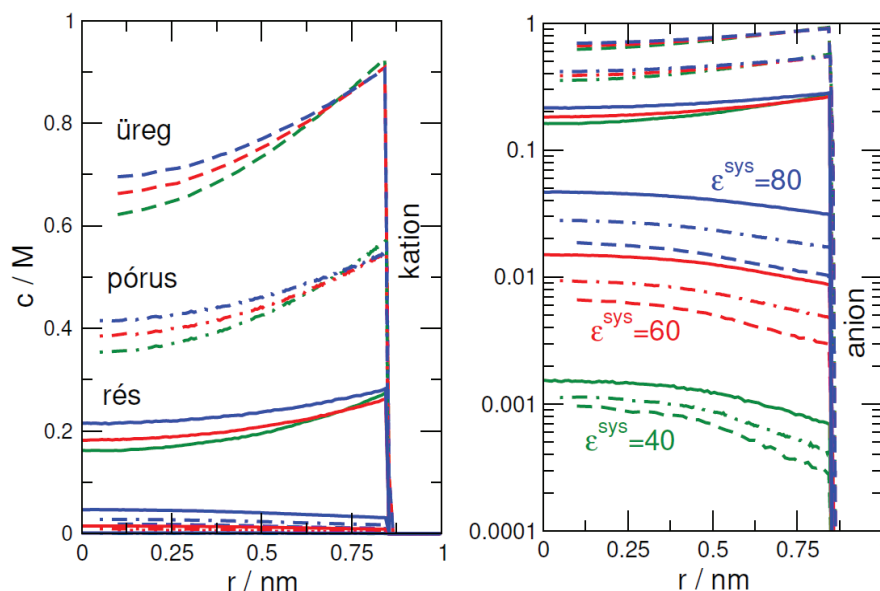
mind az  $r'$ , mind az  $r''$  távolság kisebb lesz, mint a rés esetén. A nagyobb dimenzionalitású geometria esetén tehát egy ion erősebb vonzást tapasztal a töltött fal részéről. Emiatt erősebb lesz az ellenionok (kationok) felhalmozódása és az anionok kizárása. A dimenzionalitás növekedése tehát várakozásaink szerint kedvez a kationszelektivitásnak. Eredményeink alátámasztják ezt a feltételezést (3.7. ábra). A bal és a jobb oldali panel ugyanazokat az eredményeket mutatja, de a bal oldali lineáris skálán, míg a jobb oldali logaritmikusan. A bal oldali panel így a kationprofilok, míg a jobb oldali panel az anionprofilok szemléltetésére alkalmas.



3.6. ábra. A dimenzionalitás szemléltetése különböző geometriák esetén annak alapján, hogy a különböző görbült felületek milyen elektrosztatikus hatást fejtenek ki egy ionra. Vegyünk egy iont ( $q$ ) a faltól merőlegesen  $r$  távolságra. Az ion  $\phi'$  vagy  $\phi''$  szögek alatt „látja” a  $da$  felületelemet (és a rajta lévő felületi töltést), és  $r'$  és  $r''$  távolságokban van tőle. A rés esetén mindkét dimenzióban ( $z$  és  $y$ ) sík fal határolja az iont. A pórus esetén (középső oszlop)  $z$  dimenzióban továbbra is „sík” a fal (az  $r'$  távolság ugyanaz, mint a rés esetében), de az  $x, y$  síkban az  $r''$  távolság kisebb lesz, mint a rés esetén. Az üreg esetében (jobb oldali oszlop) minden dimenzióban kisebb lesz az  $r'$  és  $r''$  távolság, mint a rés esetén.

Ahogy azt korábban is láttuk a résre, a dielektromos állandó csökkentésével a kation- és anionprofilok is lejjebb tolnának, de az anionprofilok jobban. A geometriától úgy függenek a profilok, hogy az üregben nagyobbak a kationkoncentrációk, mint a pórusban, és a pórusban nagyobbak, mint résben. Ez amiatt van, amit a 3.6. ábrán elemeztem. A nagyobb dimenzionalitású pórusban a töltött fal mintegy „ráhajlik” az ionra, és így a fal töltések jobban ki tudják fejteni a hatásukat. Emiatt a rendelkezésre álló hely is kisebb a nagyobb dimenzionalitású pórusban, ami szintén a kationkoncentrációk növekedésének irányába hat.

Az anionkoncentrációkra az ellenkező viselkedés igaz, azaz üregben kisebbek az anionkoncentrációk, mint a pórusban, és a pórusban kisebbek, mint résben. Érdekes módon a kation- és anionprofilok különbözőképpen csoportosulnak. A kationprofilok kevésbé függenek a dielektromos állandótól. A különböző geometriák sokkal jobban befolyásolják azt, hogy mennyire válnak szét.



3.7. ábra. A rés, a pórus és az üreg (különböző vonaltípusok) koncentrációprofiljai különböző dielektromos állandókra (különböző színek). A bal oldali panel lineáris, míg a jobb oldali panel logaritmusos skálán mutatja ugyanazokat az eredményeket.  $c = 0.1 M$ ,  $\sigma = -0.1 e/nm^2$ ,  $R = 1 nm$ .

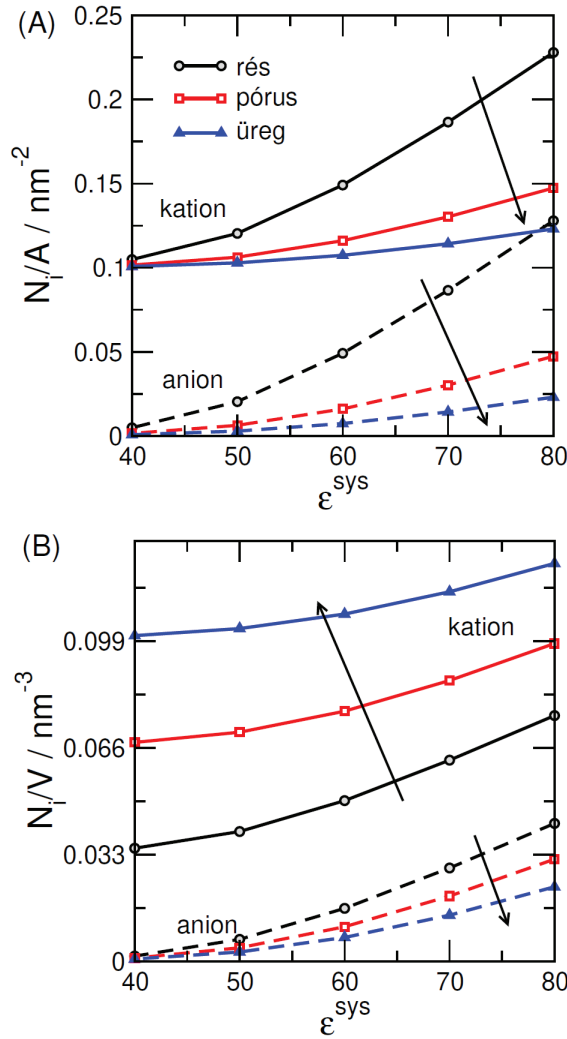
Ez amiatt van, hogy a kation- koncentrációk nagyok, és a rendelkezésre álló hely nagysága jobban befolyásolja a lokális koncentrációjukat.

Az anionok esetében ez fordítva van. A különböző geometriához tartozó profilok csoportosulnak egybe és inkább a dielektromos állandók választják szét az anion profilokat.

A 3.8 ábra a felületegységre (A ábra) és térfogategységre (B ábra) normalizált részecskeszámokat mutatja a három vizsgált geometria esetén az  $\epsilon^{sys}$  függvényében. A különböző színek a különböző geometriáknak felelnek meg.

Rés geometria esetén a felület  $A = 2L^2$ , míg a térfogat  $V = 2RL^2$ ; hengeres pórus esetén  $A = 2R\pi L$  és  $V = R^2\pi L$ , míg üreg esetén  $A = 4\pi R^2$  és  $V = 4\pi R^3/3$ , ahol  $L$  a szimulációs cella hossza abban az irányban, ahol a rendszer homogén. A felületegységre eső részecskeszámok (A ábra) esetén látható, hogy a kation és anion értékek különbsége állandó, mivel a felületi töltéssűrűség állandó  $\sigma = -0.1 e/nm^2$ . Ahogy  $\epsilon^{sys}$  csökken, a részecskeszámok is csökkennek mindkét ion esetén a solvatációs büntetésnek köszönhetően (Eq. 2.12). Az anionok száma gyakorlatilag nullává válik  $\epsilon^{sys} \rightarrow 40$  esetben, és a pórus egyre katonszelektívebbé válik  $\epsilon^{sys}$  csökkenésével. Az  $N_i/A$  értékek csökkennek a dimenzionalitás növekedésével, mert egyre kevesebb hely áll az ionok rendelkezésére.

Ezt a megállapítást támasztja alá az ábra B része, ahol a térfogattal normalizálunk. A kationok sűrűsége nagyobb dimenzionalitású geometriák esetén nagyobb.

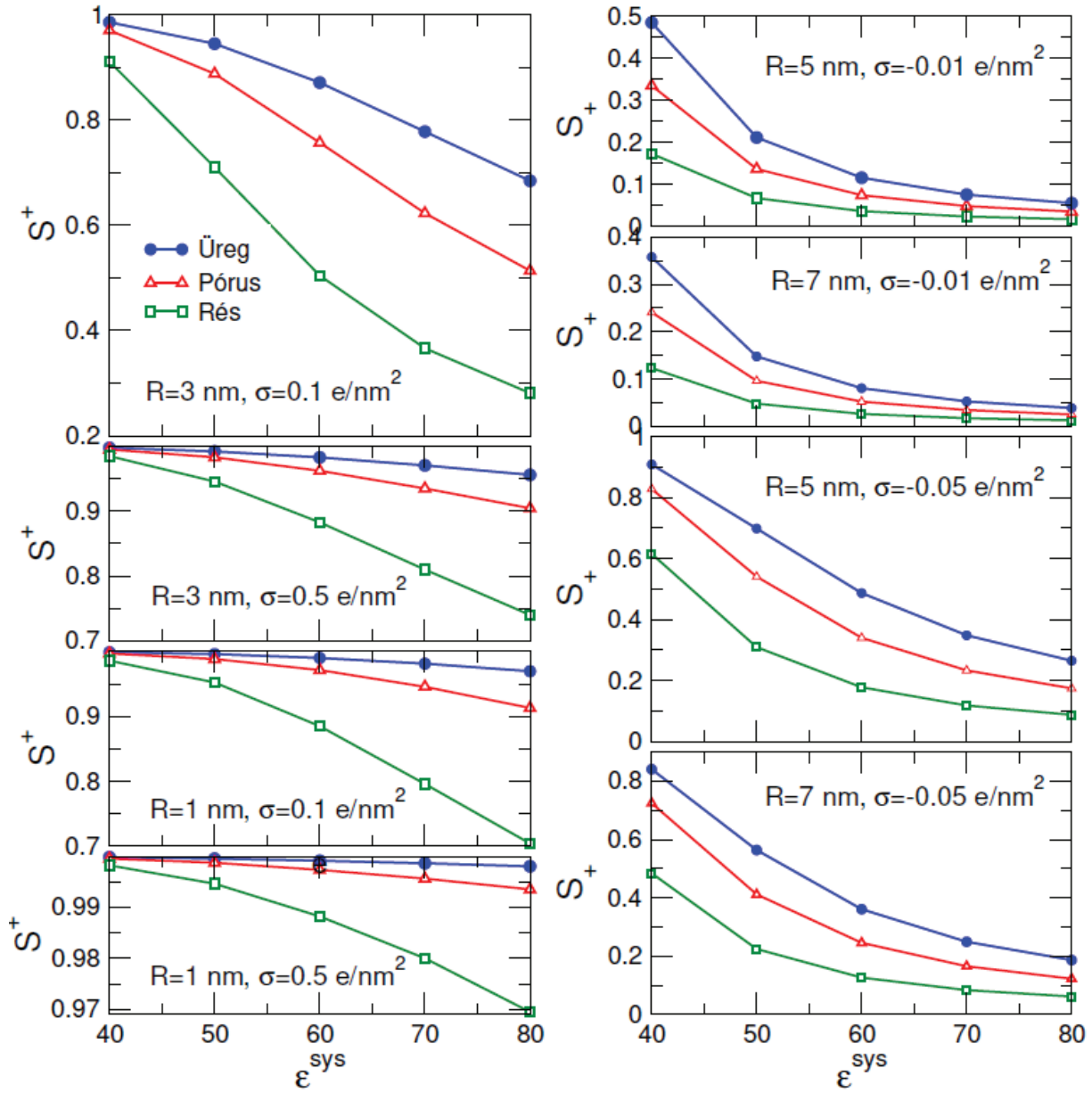


3.8. ábra. Az ionok számának sokaságátlaga a különböző dimenzionalitású geometriák esetén (eltérő színekkel jelölve) a rendszer dielektromos állandójának függvényében  $R=3$  nm pórusugár esetén. A kationok száma folytonos vonallal, az anionok száma szaggatott vonallal jelölve. Az A és B ábra a felület  $A$  ill. térfogategységre  $V$  normalizált részecskeszámokat mutatja. A felületi töltéssűrűség értéke:  $\sigma = -0.1 \text{ e/nm}^2$ , az elektrolit koncentrációja  $c_i^{\text{res}} = 0.1 \text{ M}$ .

A tökéletes anionkizárás határesetében ( $\epsilon^{\text{sys}} \rightarrow 40$ ), a kationok sűrűsége a pórusban kétszer akkora, mint rész geometria esetén, és háromszorosa üreg esetében. Ez úgy érthető meg, ha feltételezzük, hogy az anionkizárás tökéletes, így a felületi töltést,  $|\sigma|A$ , csak a minimális számú kation semlegesíti,  $\bar{c}_+Ve$  ahol  $A$  a  $\sigma$  töltéssűrűséget hordozó fal területe,  $V$  a bezárt régió térfogata, és  $\bar{c}_+$  az átlagos kationkoncentráció. Ekkor  $|\sigma|A = \bar{c}_+Ve$  és így

$$\bar{c}_+ = \frac{|\sigma|}{e} \frac{A}{V}. \quad (3.4)$$

A különböző geometriákra vonatkozó  $A$  és  $V$  értékeket behelyettesítve megkapjuk, hogy



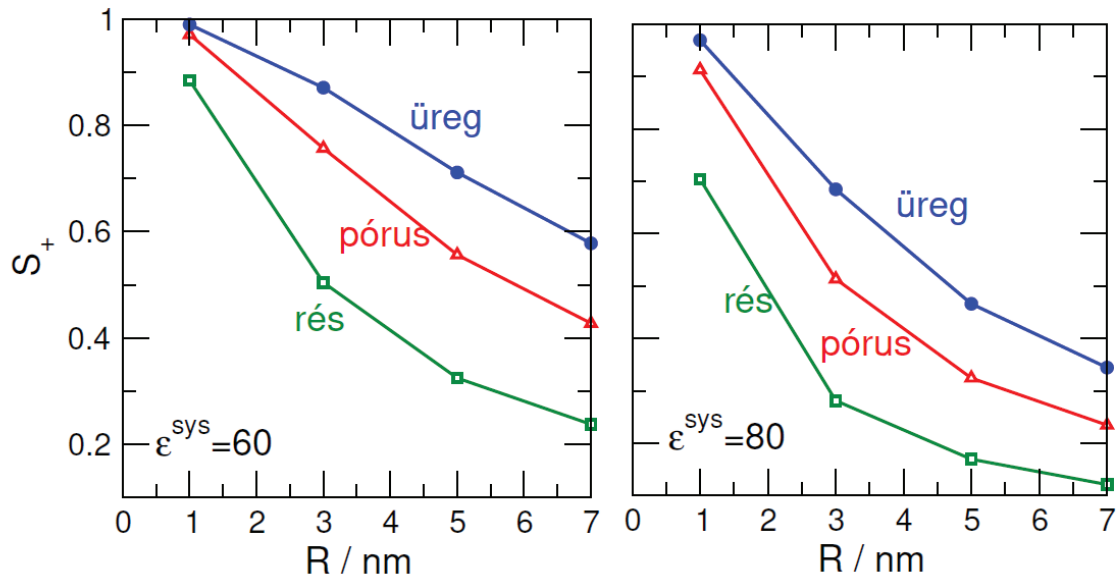
3.9. ábra. Szelektivitási görbék a dielektromos állandó függvényében különböző pórus méretekre és felületi töltéssűrűségekre. A bal oldali ábra  $R = 1$  és  $R = 3$  nm-re mutatja az eredményeket, míg a jobb oldali ábra  $R = 5$  és  $R = 7$  nm-re. A különböző színek a különböző geometriáknak felelnek meg. A bal oldali ábrán a kisebb pórusméretekhez nagyobb felületi töltéssűrűségeket használok, ez az ábra tehát a szelektív esetet reprezentálja, míg a jobb oldali ábrán a nagyobb pórusméretekhez kisebb felületi töltéssűrűségeket használok, ez az ábra tehát a kevésbé szelektív esetet reprezentálja.  
 $c = 0.1 M$ .

$\bar{c}_+$  arányos  $d_c$  értékkel:

$$\bar{c}_+ = \frac{|\sigma|}{e} \frac{d_c}{R}. \quad (3.5)$$

Ez az egyszerű levezetés megmagyarázza a [3.7. ábrán](#) látható kationprofilok és a [3.8B ábrán](#) látható átlagos sűrűségek viselkedését. A problémát a felületi energetika és a görbület szempontjából is meg lehet közelíteni. [44]

A szelektivitási görbéket a dielektromos állandó függvényében a [3.9. ábra](#) mutatja. A bal oldali ábra  $R = 1$  és  $R = 3$  nm-re mutatja az eredményeket, míg a jobb oldali ábra



3.10. ábra. A szelektivitás a pórus sugarának a függvényében  $\epsilon^{\text{sys}} = 80$  (jobb oldali panel) és  $\epsilon^{\text{sys}} = 60$  (bal oldali panel) dielektromos állandókra.

A különböző színek a különböző geometriáknak felelnek meg.  $\sigma = -0.1e/nm^2$  és  $c = 0.1$  M

$R=5$  és  $R=7$  nm-re. A különböző színek a különböző geometriáknak felelnek meg (kék: üreg, piros: pórus, zöld: rés). A bal oldali ábrán a kisebb pórusméretekhez nagyobb felületi töltéssűrűségeket használok, ez az ábra tehát a szelektív esetet reprezentálja. A jobb oldali ábra ezzel szemben a kevésbé szelektív esetet mutatja, amikor nagyobb pórusugárhoz kisebb  $\sigma$ -t választottam.

A görbék minden esetben azt a trendet követik, hogy (1) az üreghez tartozó szelektivitások nagyobbak, mint a pórushoz tartozó szelektivitások, amik nagyobbak, mint a réshez tartozó szelektivitások, és (2) a szelektivitás minden esetben nő  $\epsilon^{\text{sys}}$  csökkentésével. A görbék alakját nézve az látszik, hogy nagy szelektivitások esetén a függvény alulról konkáv, míg kis szelektivitások esetén alulról konvex. Ez azért van, mert a teljes  $\epsilon^{\text{sys}}$  tartományra szigmoid alakú görbét kapnánk, hasonlóan Sarkadi Zsófia munkáihoz.

A szelektivitás pórus-sugártól való függését mutatja a [3.10. ábra](#). A pórus sugarának növekedésével csökken a szelektivitás, mivel szélesebb pórus esetén a kettősrétegek kevésbé lapolódnak át a pórus közepén. Ez összhangban van a skálázási elmélettel. [41–43] A görbék alakja is a [3.8. ábrához](#) hasonlóan szigmoid alakot sejtet.

### 3.2. Eredmények multivalens elektrolitokra

Ebben a fejezetben tárgyalom a multivalens eseteket, azaz azokat az elektrolitokat, ahol a kation kétszeresen vagy háromszorosan pozitívan töltött, az anion pedig az előző fejezethez hasonlóan egyszeresen negatívan töltött. Bár sokféle változóval végeztünk számításokat ( $\epsilon^{sys}$ ,  $\sigma$ ,  $R$ ), alapvetően ugyanazon jelenségeket tapasztaltuk, mint az 1:1 esetben. Ezért itt az  $R = 3$  nm,  $\sigma = -0.1$  e/nm<sup>2</sup> és  $c = 0.1$  M esetre vonatkozóan mutatom be a legtöbb eredményt.

A legfontosabb különbség a monovalens és multivalens esetek között az, hogy a multivalens kationok erősebben korrelálnak mind a negatívan töltött fallal, mind az anionokkal, mint a monovalens kationok. Ennek egyik megnyilvánulási formája a töltésinverzió jelensége. Ez 2:1 vagy 3:1 elektrolit oldat és nagy felületi töltéssűrűség esetén lép fel, amikor a multivalens kationok erősen vonzódnak a negatívan töltött falhoz, úgymond „túltöltik” azt, ami miatt a fal virtuálisan pozitívan töltöttnek mutatkozik. Ez az ellenionok (kationok) rétegén túl egy második aniontöbblet réteget eredményez, ami a potenciálprofilban is megmutatkozik. Ezt a jelenséget nevezzük töltésinverziónak.

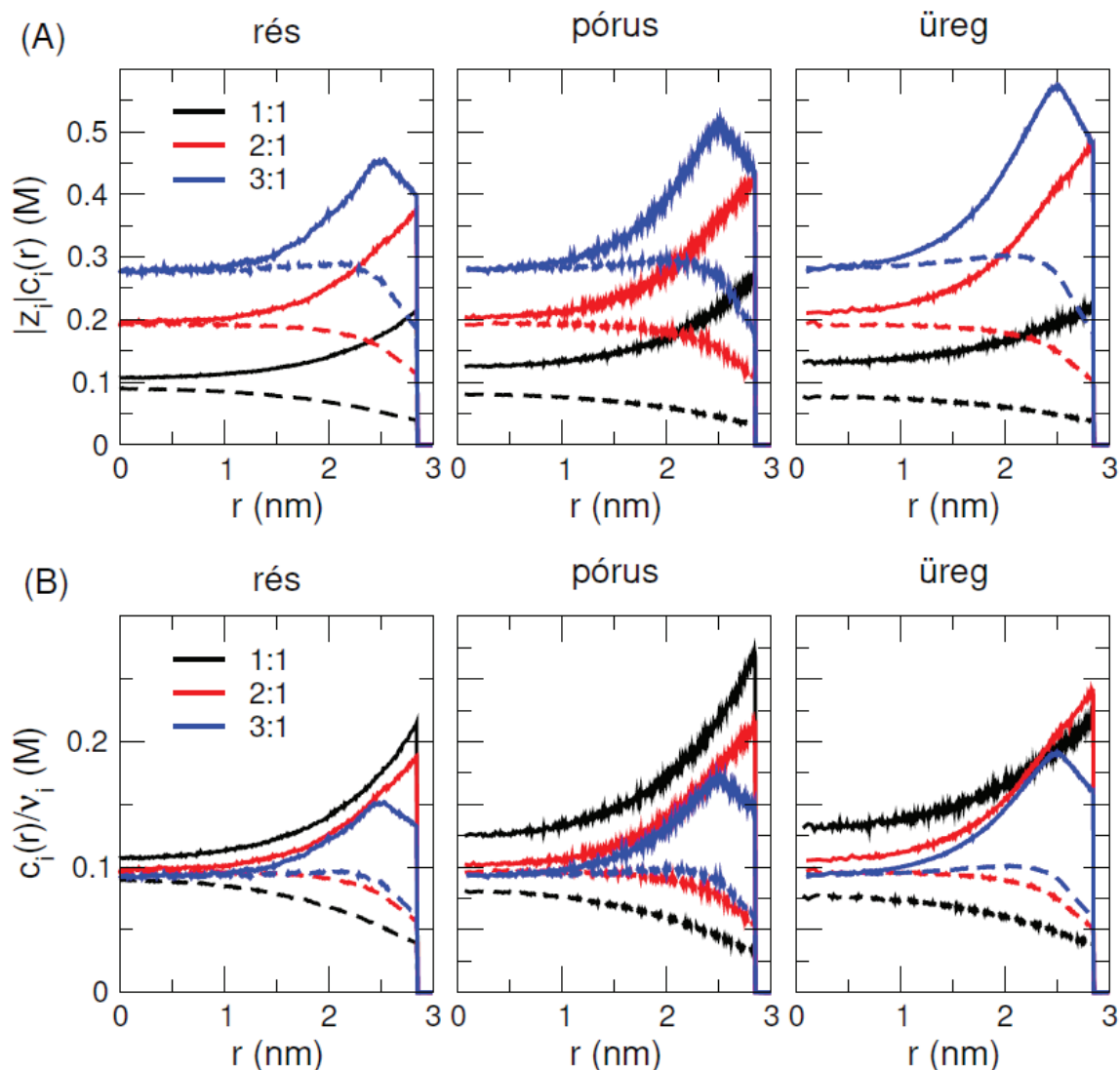
A másik fontos jelenség az „anionszivárgás”, ami akkor lép fel, amikor a kationok erősebben hatnak kölcsön az anionokkal, mint a falon lévő töltésekkel (moderált  $\sigma$ ). Ekkor a kationok mintegy „beviszik” magukkal az anionokat a pórusba, ezzel csökkentve a kationszelektivitást.

Az általunk vizsgált rendszerekben a  $\sigma = -0.1$  e/nm<sup>2</sup> felületi töltéssűrűség érték esetén inkább az utóbbi jelenséggel találkozunk. (Az összehasonlíthatóság kedvéért az előző fejezetben bemutatott 1:1 elektrolitra kapott eredményeket ennek a fejezetnek az ábráin is feltüntettem.) A [3.11A ábra](#) a töltésszámokkal szorzott koncentrációprofilokat mutatja. Ennek az ábrázolásmódnak az az előnye, hogy a töltéseket. A kation- és anionprofilok különbsége ugyanis a töltésprofil adja, a két görbe közötti terület tehát a  $\sigma$  fal töltéssel hozható kapcsolatba. Látható, hogy a 2:1 rendszerben a profilok a 0.2 M, míg a 3:1-es rendszerben a 0.3 M értékhez közelítenek a pórus közepén ( $r=0$ ). Ennek a magyarázata egyszerűen az, hogy a divalens kationok kétszer, a trivalens kationok háromszor annyi töltést szolgáltatnak, az anionok koncentrációja pedig ehhez igazodik.

A [3.11B](#) ábra a sztöchiometriai együtthatóval osztott koncentrációprofilokat mutatja. Ennek az ábrázolásmódnak az az előnye, hogy a kation- és az anionprofilok ugyanahhoz az értékhez tartanak a pórus közepén ( $r=0$ ) a különböző elektrolitokra (már amennyiben kialakul a pórus közepén egy tömbfázis), így összehasonlíthatóvá válnak. A sztöchiometriai együttható az anionra 2 a 2:1-es rendszerben, míg 3 a 3:1-es rendszerben  $\nu_- = z_+$  és  $\nu_+ = |z_-|$  töltésemlegesség feltétele miatt).

Megfigyelhetjük, hogy az 1 :1 elektrolittól a 3 :1 elektrolit felé haladva egyre inkább kialakul a tömbfázis: a multivalens elektrolitokra kisebb a Debye-féle árnyékolási hossz, és így a kettősrétegek vastagsága. A multivalens kationok jobban vonzódnak a töltött falhoz.

Azt is megfigyelhetjük, hogy az 1:1 rendszertől a 3:1 rendszer felé haladva az anionprofilok nőnek, azaz anionszivárgás alakul ki. Ennek az a magyarázata, hogy a multivalens kationok erősen korrelálnak az anionokkal, és így mintegy „becipelik” őket magukkal a pórusba. Az anionszivárgás miatt romlik a kationszelektivitás a multivalens rendszerekben.



3.11. ábra. (A) A töltésszámokkal szorzott koncentrációprofilok. (B) A sztöchiometriai együtthatókkal osztott koncentrációprofilok. A különböző panelek a különböző geometriákra vonatkozó eredményeket mutatják, egy panelen belül pedig a különböző elektrolitokra vonatkozó eredmények találhatók. Paraméterek:  $R = 3 \text{ nm}$ ,  $\epsilon^{sys} = 80$ ,  $\sigma = -0.1 \text{ e/nm}^2$  és  $c^{res} = 0.1 \text{ M}$ .

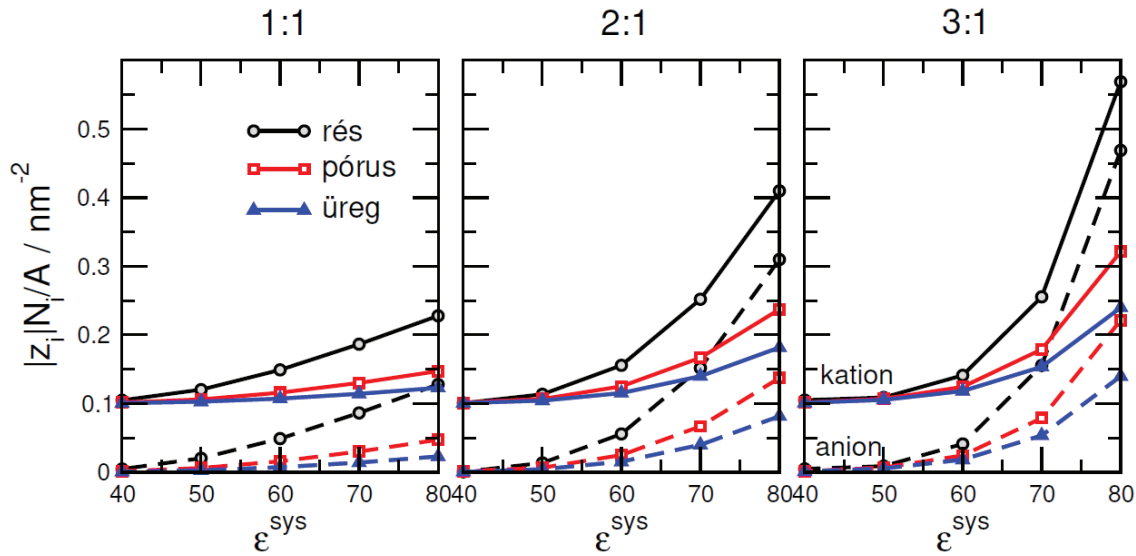
A 3.12. és 3.13. ábrák hasonlóak a 3.8. ábrához: a pórus felületével illetve a pórus térfogatával normalizált átlagos részecskeszámot mutatják azzal a különbséggel, hogy itt szorzunk a töltésszámok abszolút értékével. Az ábrák diszkussziója hasonló a 3.8. ábrához, ezért itt a különböző elektrolitok közötti különbségekre koncentrálok. Mivel a töltésszámmal szorzunk, teljes anionkizárás esetén a  $z_+ N_+ / A$  értékek a  $0.1 \text{ e/nm}^2$  értékhez tartanak, azaz a kationok semlegesítik a felületi töltést.

Az 1:1 elektrolitoktól a 3:1 elektrolitok felé haladva mind a kationok, mind az anionok száma nő. Ennek oka a profilok diszkussziójánál már említett anionszivárgás, amit viszont a multivalens kationok és az anionok közötti erős korreláció okoz.

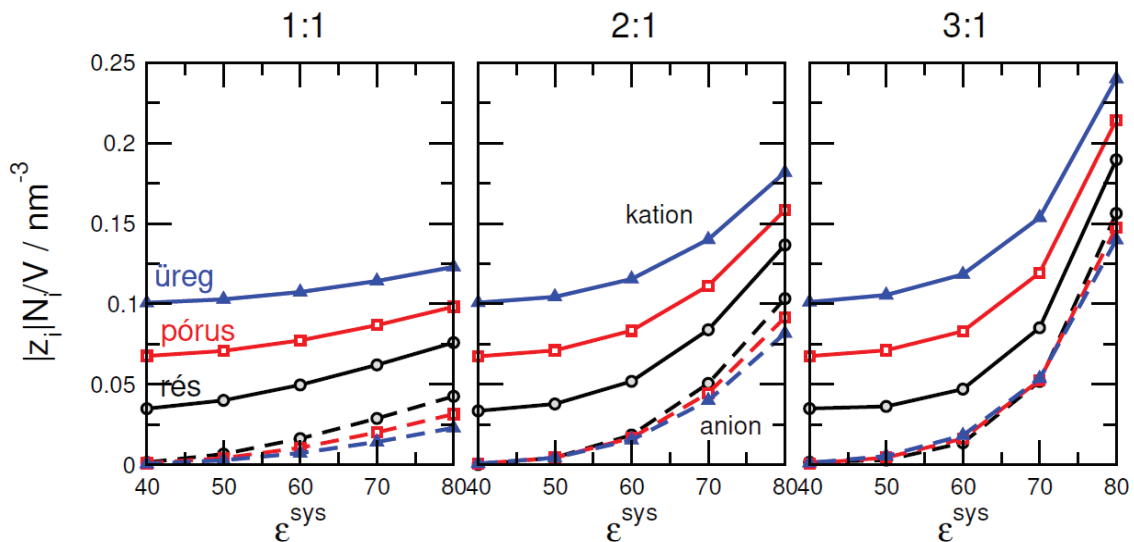
Multivalens ionok esetén a  $\bar{c}_+$  és a  $d_c$  közötti összefüggés módosul, mivel most  $z_+ \bar{c}_+ V e$  számú kation semlegesíti a  $\sigma$  töltéssűrűséget.

Ekkor

$$\bar{c}_+ = \frac{|\sigma|}{z_+ e} \frac{A}{V}. \quad (3.6)$$



3.12. ábra. Az ionok számának sokaságátlaga a különböző dimenzionalitású geometriák (eltérő színekkel jelölve) és ionarányok esetén (eltérő panelek) a rendszer dielektromos állandójának függvényében. A kationok száma folytonos vonallal, az anionok száma szaggatott vonallal jelölve. Az ábra a felülettel ( $A$ ) normalizált, illetve a töltésszám abszolút értékével szorzott részecskeszámokat mutatja. Paraméterek:  $R=3 \text{ nm}$ ,  $\sigma = -0.1 \text{ e/nm}^2$ ,  $c_+^{res} = 0.1 \text{ M}$ .

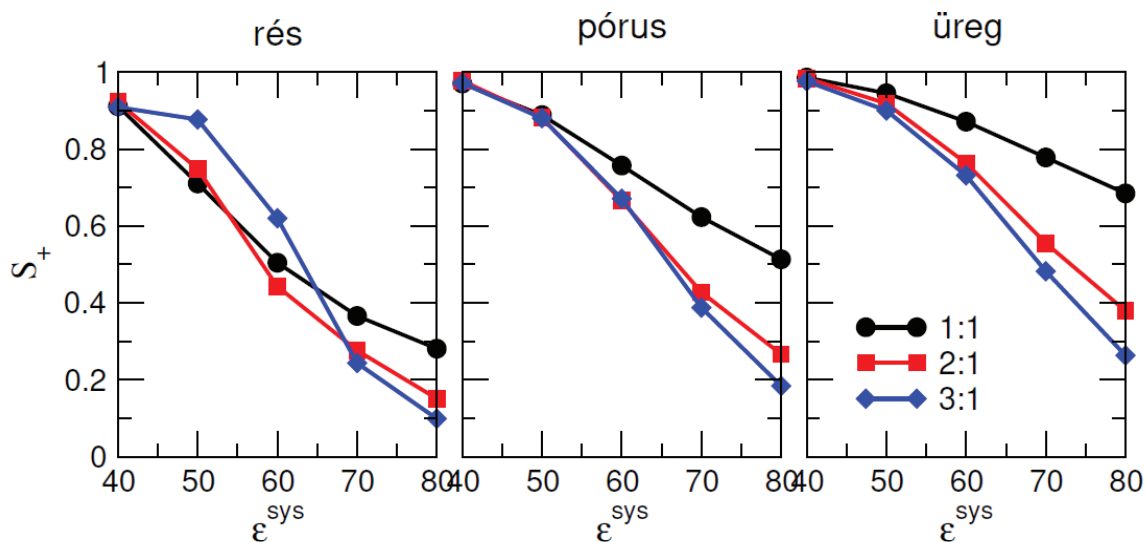


3.13. ábra. Az ionok számának sokaságátlaga a különböző dimenzionalitású geometriák (eltérő színekkel jelölve) és ionarányok esetén (eltérő panelek) a rendszer dielektromos állandójának függvényében. A kationok száma folytonos vonallal, az anionok száma szaggatott vonallal jelölve. Az ábra a térfogattal ( $V$ ) normalizált, illetve a töltésszám abszolút értékével szorzott részecskeszámokat mutatja. Paraméterek:  $R=3 \text{ nm}$ ,  $\sigma = -0.1 \text{ e/nm}^2$ ,  $c_+^{res} = 0.1 \text{ M}$ .

és

$$\bar{c}_+ = \frac{|\sigma| d_c}{z_+ e R}. \quad (3.7)$$

A [3.13 ábrán](#) tehát ennek megfelelően az  $\epsilon \rightarrow 40$  határesetben az átlagos kationsűrűségek a  $d_c$ -k (1:2:3) arányában skálázódnak.



3.14. ábra. A kationszelektivitás a különböző dimenzionalitású geometriák (különböző panelek) és ionarányok (különböző színek) esetén a rendszer dielektromos állandójának függvényében.

A [3.14 ábra](#) a szelektivitásokat mutatja a dielektromos állandó függvényében. Mindegyik geometriára érvényes, hogy a kation töltésének növekedésével csökken a szelektivitás az anionszivárgás miatt. A rés esetén a 3:1 görbe viselkedése különös, amire eddig nem találtunk magyarázatot.

## 4. Összefoglalás

Dolgozatomban azt vizsgáltam, hogy milyen mértékben adszorbeálódnak a kationok és az anionok különböző geometriájú (rés, hengeres pórus, gömbszerű üreg) töltött pórusokba egy adott koncentrációjú ( $c^{\text{res}} = 0.1 \text{ M}$ ) és dielektromos állandójú ( $\epsilon^{\text{res}} = 80$ ) tömbfázisból. A pórusok negatív töltése miatt ezek az inhomogén rendszerek kationszelektívek. Arra voltam kíváncsi, hogy ez a kationszelektivitás hogyan változik, ha

- lecsökkentem az inhomogén pórusos rendszer dielektromos állandóját ( $\epsilon^{\text{sys}}$ ),
- megváltoztattam a pórus dimenzionalitását ( $d_c$ ), azaz változtattam a geometriát rés, a hengeres pórus, és a gömbszerű üreg között,
- megnövelem a kationok töltését ( $z_+ = 1, 2, 3$ ).

Azt találtam, hogy mind  $\epsilon^{\text{sys}}$  csökkentése, mind a dimenzionalitás növelése (rés  $\rightarrow$  pórus  $\rightarrow$  üreg;  $d_c = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ) a kationszelektivitás növekedésének irányába hat, azonban a kationok töltésének növelése anionszivárgást eredményez.

Dolgozatom folytatásaként szeretném megvizsgálni, hogy viselkednek a fent leírt elektrolitok az ionátmérő változtatásával, valamint hogy ha a falon változtatom a töltések eloszlását, azaz ha a fali töltéseket nem egyenletesen osztatom el, hanem lokalizálva.

## 6. Irodalomjegyzék

- [1] P. Simon and Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 7(11):845–854, 2008.
- [2] D. Gillespie. High energy conversion efficiency in nanofluidic channels. *Nano Lett.*, 12(3):1410–1416, 2012.
- [3] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Mayes. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185):301–310, 2008.
- [4] J. Cartailier, Z. Schuss, and D. Holcman. Analysis of the Poisson-Nernst-Planck equation in a ball for modeling the voltage-current relation in neurobiological microdomains. *Phys. D: Nonlinear Phenome.*, 339:39–48, 2017.
- [5] W. Rocchia, E. Alexov, and B. Honig. Extending the applicability of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation: Multiple dielectric constants and multivalent ions. *J. Phys. Chem. B*, 105(28):6507–6514, 2001.
- [6] D. Boda, M. Valiskó, D. Henderson, D. Gillespie, B. Eisenberg, and M. K. Gilson. Ions and inhibitors in the binding site of HIV protease: Comparison of monte carlo simulations and the linearized poisson-boltzmann theory. *Biophys. J.*, 96(4):1293–1306, 2009.
- [7] K. Immadisetty, B. Sun, and P. M. Kekenos-Huskey. Structural changes beyond the EF-hand contribute to apparent calcium binding affinities: Insights from parvalbumins. *J. Phys. Chem. B*, 125(24):6390–6405, 2021.
- [8] W. Nonner, L. Catacuzzeno, and B. Eisenberg. Binding and selectivity in L-type calcium channels: A mean spherical approximation. *Biophys. J.*, 79(4):1976–1992, 2000.
- [9] D. Boda, D. Henderson, and D. Gillespie. The role of solvation in the binding selectivity of the L-type calcium channel. *J. Chem. Phys.*, 139(5):055103, 2013.
- [10] M. Valiskó and D. Boda. Unraveling the behavior of the individual ionic activity coefficients on the basis of the balance of ion-ion and ion-water interactions. *J. Phys. Chem. B*, 119(4):1546–1557, 2015.
- [11] H. Zhang and G. M. Geise. Modeling the water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymer membranes. *J. Membr. Sci.*, 520:790–800, 2016.
- [12] A. Yaroshchuk, M. L. Bruening, and E. Zholkovskiy. Modelling nanofiltration of electrolyte solutions. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 268:39–63, 2019.
- [13] K. Chang, H. Luo, and G. M. Geise. Water content, relative permittivity, and ion sorption properties of polymers for membrane desalination. *J. Membrane Sci.*, 574:24–32, 2019.
- [14] A. E Yaroshchuk. Dielectric exclusion of ions from membranes. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 85(2–3):193–230, 2000.
- [15] E. S. Zofchak, Z. Zhang, N. Marioni, T. J. Duncan, H. S. Sachar, A. Chamseddine, B. D. Freeman, and V. Ganesan. Cation–ligand interactions dictate salt partitioning and diffusivity in ligand-functionalized polymer membranes. *Macromolecules*, 55(6):2260–2270, 2022.

- [16] V. Freger. Dielectric exclusion, an éminence grise. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 319:102972, 2023.
- [17] S. M. Bannon and G. M. Geise. Application of the Born model to describe salt partitioning in hydrated polymers. *ACS Macro Lett.*, 13(5):515–520, 2024.
- [18] S. M. Bannon and G. M. Geise. Influence of donnan and dielectric exclusion on ion sorption in sulfonated polysulfones. *J. Membr. Sci.*, 694:122396, 2024.
- [19] A. Szymczyk and P. Fievet. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. *J. Membr. Sci.*, 252(1–2):77–88, 2005.
- [20] S. Senapati and A. Chandra. Dielectric constant of water confined in a nanocavity. *J. Phys. Chem. B*, 105(22):5106–5109, 2001.
- [21] V. Kumar and F. Rodríguez-Reinoso. Co-adsorption of  $N_2$  in the presence of  $CH_4$  within carbon nanospaces: evidence from molecular simulations. *Nanotechnology*, 24(3):035401, 2012.
- [22] J. Mittal and R. B. Best. Thermodynamics and kinetics of protein folding under confinement. *PNAS*, 105(51):20233–20238, 2008.
- [23] N. Song, T. Kakuta, T.-a. Yamagishi, Y.-W. Yang, and T. Ogoshi. Molecular-scale porous materials based on pillar[n]arenes. *Chem*, 4(9):2029–2053, 2018.
- [24] G. Chen. Donnan equilibrium revisited: Coupling between ion concentrations, osmotic pressure, and donnan potential. *J. Micromech. Mol. Phys.*, 07(02):127–134, 2022.
- [25] S. A. Barr and A. Z. Panagiotopoulos. Grand-canonical Monte Carlo method for Donnan equilibria. *Phys. Rev. E*, 86(1), 2012.
- [26] J. Landsgesell, P. Hebbeker, O. Rud, R. Lunkad, P. Košován, and C. Holm. Grandreaction method for simulations of ionization equilibria coupled to ion partitioning. *Macromolecules*, 53(8):3007–3020, 2020.
- [27] D. Boda and D. Gillespie. Distribution of ions between different dielectric media: Direct simulation of the Donnan equilibrium in the grand canonical ensemble. *J. Mol. Liq.*, 391:123372, 2023.
- [28] D. Boda, D. Henderson, B. Eisenberg, and D. Gillespie. A method for treating the passage of a charged hard sphere ion as it passes through a sharp dielectric boundary. *J. Chem. Phys.*, 135(6):064105, 2011.
- [29] D. Boda, T. Varga, D. Henderson, D. D. Busath, W. Nonner, D. Gillespie, and B. Eisenberg. Monte Carlo simulation study of a system with a dielectric boundary: Application to calcium channel selectivity. *Mol. Simulation*, 30(2-3):89–96, 2004.
- [30] E. Sánchez-Arellano, W. Olivares, M. Lozada-Cassou, and F. Jiménez-Ángeles. Electrokinetic properties of monovalent electrolytes confined in charged nanopores: Effect of geometry and ionic short-range correlations. *J. Colloid Interf. Sci.*, 330(2):474–482, 2009.
- [31] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, New York, 1987.

- [32] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulations*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [33] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equations of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [34] D.J. Adams. Chemical potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods. *Mol. Phys.*, 28(5):1241–1252, 1974.
- [35] G. E. Norman and V. S. Filinov. Investigations of phase transitions by a Monte-Carlo method. *High Temperature (USSR)*, 7:216–222, 1969.
- [36] A. Malasics and D. Boda. An efficient iterative grand canonical monte carlo algorithm to determine individual ionic chemical potentials in electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 132(24):244103, 2010.
- [37] M. Born. Volumen und hydrationswärme der ionen. *Z. Phys.*, 1:45–48, 1920.
- [38] E. Mádai, M. Valiskó, A. Dallos, and D. Boda. Simulation of a model nanopore sensor: Ion competition underlines device behavior. *J. Chem. Phys.*, 147(24):244702, 2017.
- [39] D. Gillespie, W. Nonner, and R. S. Eisenberg. Coupling Poisson-Nernst-Planck and density functional theory to calculate ion flux. *J. Phys. Condens. Matter*, 14(46):12129–12145, 2002.
- [40] D. Gillespie, W. Nonner, and R. S. Eisenberg. Density functional theory of charged, hard-sphere fluids. *Phys. Rev. E*, 68(3):031503, 2003.
- [41] Zs. Sarkadi, D. Fertig, Z. Ható, M. Valiskó, and D. Boda. From nanotubes to nanoholes: scaling of selectivity in uniformly charged nanopores through the Dukhin number for 1:1 electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 154(15):154704, 2021.
- [42] Zs. Sarkadi, D. Fertig, M. Valiskó, and D. Boda. The Dukhin number as a scaling parameter for selectivity in the infinitely long nanopore limit: extension to multivalent electrolytes. *J. Mol. Liq.*, 357:119072, 2022.
- [43] Zs. Sarkadi, Z. Ható, M. Valiskó, and D. Boda. Scaling for selectivity in finite nanopores for 1:1 electrolytes: the dependence of predictability of device behavior on system parameters. *J. Mol. Liq.*, 387:122571, 2023.
- [44] J. Groenewold. Surface free energy of electrolytes near curved interfaces. *J. Chem. Phys.*, 107(22):9668–9676, 1997.

## **Köszönetnyilvánítás**

Köszönöm Dr. Dirk Gillespienek, hogy a rés-szerű pórusra vonatkozó DFT eredményeket rendelkezésemre bocsátotta. Köszönöm témavezetőimnek, Dr. Valiskó Mónikának és Dr. Boda Dezsőnek mind a szakmai, mind a lelki támogatást, amit a dolgozat elkészítése során kaptam tőlük. Továbbá köszönöm Dr. Sarkadi Zsófia Juditnak és Dr. Ható Zoltánnak, hogy mindig bátran fordulhattam hozzájuk ha valamilyen technikai problémába ütköztem.

