

Diss. B 801

VANÁDIUMPENTOXID INFRAVÖRÖS SZINKÉPÉNEK TANULMÁNYOZÁSA,
KÜLÖNÖS TEKINTETTEL A KATALITIKUS TULAJDONSÁGOKRA

Doktori disszertáció

Koós Margit
tanársegéd

Szeged

1972



Diss. B 801



Tartalomjegyzék

Oldal

I. Bevezetés	1
II. Általános áttekintés	4
1. Heterogén katalízis általános elméletéről	4
2. Felvezető katalizátorok	17
3. Kísérleti módszerek	30
a. Hővezetési mérővel	31
b. Elektromágneses mérővel	31
c. Elektromágneses mérővel	32
d. Mágneses mérővel	33
e. Elektromágneses mérővel	33
f. Intravörös mérési módszerek	34
4. A V^{20}_5 katalitikus tulajdonságairól	45
III. Kísérleti eredmények	67
5. Minták készítése	67
6. Intravörös spektrumok felvétele	73
7. Mérési eredmények	86
IV. Eredmények értékelése	111
V. Összefoglalás	118
Írodalom	122

I. BEVEZETÉS

A vizsgálatunk anyagául szolgáló vanádiumpentoxid (V_2O_5) számos, iparilag jelentős termék előállításánál szerepel katalizátorként. Az általa katalizált oxidációs folyamatok gyakorlati kivitelezése a legtöbb esetben megoldottnak tekinthető, ugyanakkor azonban nagyrészt tisztázatlanok a katalízis során lejátszódó fizikai-kémiai részfolyamatok. A vanádiumpentoxid fizikai tulajdonságainak vizsgálatakor sok olyan adatot nyerhetünk, amelyekből következtetni lehet az említett reakciók részleteire. Így pl. a V_2O_5 molekula vegyértékrezgéseinek infravörös spektroszkópiai módszerrel való tanulmányozása alapján a kristályrácsbeli oxigénnek a katalízisben betöltött szerepére vonhatunk le érdekes következtetéseket. Ilyen céllal vizsgáltuk mi is a V_2O_5 infravörös spektrumát, az eredményekről ebben a disszertációban szeretnénk beszámolni. Mértük KBr-ba

ágyazott, különböző szemcseméretű V_2O_5 transzmisszióját és vizsgáltuk a szemcseméretnek az abszorpciós sávok helyzetére gyakorolt befolyását. A $KBr + V_2O_5$ tableták rétegvastagságát állandó értéken tartva és növelve a fény útjában lévő V_2O_5 mennyiségét, vizsgáltuk az abszorpciós sávok intenzitás viszonyait. Kapcsolatot kerestünk a V_2O_5 kristályrácsában lévő, különböző helyzetű oxigén atomok katalitikus aktivitása és a vegyértékrezgések között.

A disszertáció II. részében azokat a fontosabb irodalmi vonatkozásokat ismertetjük, amelyek a leírásra kerülő kísérleti eredmények és következtetések megértését elősegítik és megfelelő megvilágításba helyezik. Foglalkozunk a heterogén katalízis általános elméletével és a félvezető katalizátorokkal, majd rövid áttekintést adunk a katalizátorok vizsgálatára alkalmas kísérleti módszerekről. Egy kissé részletesebben számolunk be a V_2O_5 katalitikus tulajdonságairól. A III. részben a kísérleti eredményeket közöljük, ill. itt ismertetjük az infravörös spektrumok felvételére használt mérőkészüléket. A IV. részben a kísérleti eredmények értékelésével foglalkozunk.

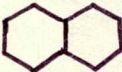
A disszertációban leírt vizsgálatok csak egy ré-

szét képezik - a V_2O_5 katalitikus folyamatainak a fel-
derítésére vonatkozó - távolabbi célkitűzéseink meg-
valósításának.

II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1. A heterogén katalízis általános elméletéről

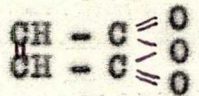
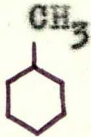
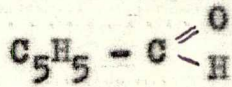
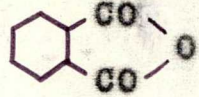
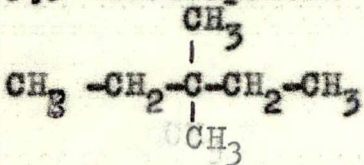
A katalitikus folyamatokban részt vevő reakciópartnerek (reagáló anyag vagy anyagok és a katalizátor) fázisállapotának megfelelően homogén és heterogén katalízisről beszélhetünk. A homogén katalízis esetén a reagáló anyag és a katalizátor azonos fázisállapotú, míg heterogén katalízisnél különböző. Ipari szempontból elsősorban a heterogén katalizációs folyamatok a nagyobb jelentőségűek, különösen ha a modern vegyipar alapanyag-termelését tekintjük. Például heterogén katalitikus folyamatok útján állítanak elő olyan fontos alapanyagokat, mint: a formaldehid, a maleinsav, az acetaldehid, az akrolein, a ftálsavanhidrid, a glicxál. Mivel az említett folyamatokban a vanádiumpentoxid (V_2O_5) széleskörűen alkalmazott és sok esetben nélkülözhetetlen katalizátor, érthetővé válik az a fontos szerep, amelyre a vizsgálatunk anyagául szolgáló V_2O_5 szert tett. Az 1.1. táblázatban felsoroljuk azokra a legfontosabb heterogén katalitikus folyamatokra jellemző adatokat, amelyekben a V_2O_5 katalizátorként szerepel. A táblázat második

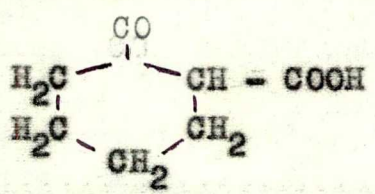
Katali- zátor	Vivó- anyag	Reakció hőmérsék- lete /°C/	Oxidálandó anyag	Alapvető termékek
V_2O_5	-	400	benzol (C_6H_6) 	maleinsav $\begin{array}{c} CH - COOH \\ \\ CH - COOH \end{array}$
V_2O_5	-	500	naftalin 	ftálsavanhidrid 
V_2O_5	azbeszt	400	etilén $H_2C = CH_2$	formaldehid $H - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ acetaldehid $H_3C - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ savak
V_2O_5	azbeszt	400	etilén $H_2C = CH_2$	formaldehid $H - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ acetaldehid $H_3C - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ maleinsav $\begin{array}{c} CH - COOH \\ \\ CH - COOH \end{array}$ fumársav $\begin{array}{c} HOOC - CH \\ \\ HC - COOH \end{array}$ benzaldehid $C_6H_5 - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$

1.1. táblázat

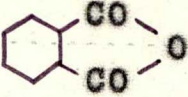
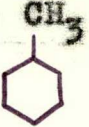
Katali- zátor	Vivó- anyag	Reakció hőmérsék- lete /°C/	Oxidálendő anyag	Alapvető termékek
V_2O_5	-	400-500	1,3 butadién $H_2C = CH - CH = CH_2$	maleinsav, formaldehid glioxal $\begin{array}{c} C \equiv O \\ \\ C \equiv O \\ \\ H \\ \\ H \end{array}$
V_2O_5	-	400-500	1,3 butadién $H_2C = CH - CH = CH_2$	ecetsav CH_3COOH , formaldehid metilakrolein $/CH_2 = CH - CHO/$
V_2O_5	-	400	bután $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	malein és ecetsav, formaldehid formaldehid, CO , CO_2 és H_2O glioxal $\begin{array}{c} C \equiv O \\ \\ C \equiv O \\ \\ H \\ \\ H \end{array}$
V_2O_5	-	400-500	1- és 2 butén $CH_3 - CH = C - CH_2$	malein és ecetsav, acetaldehid formaldehid metilvinilketon $CH_3 - \underset{\overset{O}{ }}{C} - CH = CH_2$

1.1. táblázat folytatása

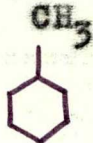
Katalizátor	Vivőanyag	Reakció hőmérséklete /°C/	Oxidálandó anyag	Alapvető termékek
V ₂ O ₅	azbeszt	400	benzol (C ₆ H ₆)	malein anhidrid 
V ₂ O ₅	azbeszt	300	toluol 	benzaldehyd 
V ₂ O ₅	-	450	naftalin 	ftálsavanhidrid 
V ₂ O ₅	azbeszt	172-700	metán CH ₄	CO ₂ és H ₂ O
V ₂ O ₅	azbeszt	400	3,3 dimetilpentán 	CO ₂ , H ₂ O és aldehid nyomok

Katali- zátor	Vivő anyag	Reakció hőmérsék- lete /°C/	Oxidáló anyag	Alapvető termékek
V_2O_5	-	350-500	2- pentén $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$ trimetil etilén $\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ C = C \\ / \quad \diagdown \\ CH_3 \quad H \end{array}$ heptán $CH_3 - (CH_2)_5 - CH_3$ amilén $CH_3 - (CH_2)_2 - CH = CH_2$	malein sav $\begin{array}{c} CH - COOH \\ \\ CH - COOH \end{array}$ aldehidek, savak
V_2O_5	penza	350-400	ciklohexén 	maleinsav

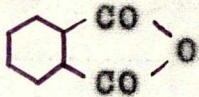
1.1. táblázat folytatása

Katali- zátor	Vivő- anyag	Reakció hőmérsék- let /°C/	Oxidáló anyag	Alapvető termék ^{ek}
V_2O_5	pemza	400-450	benzol 	maleinsavenhidrid $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array}$
V_2O_5	pemza	290-420	naftalin 	ftálsaven- hidrid  maleinsav $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{COOH} \\ \parallel \\ \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$
V_2O_5	pemza	500	metán CH_4	CO_2 és H_2O
V_2O_5	szilika- gél	380-460	toluol 	benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$ maleinsav $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{COOH} \\ \parallel \\ \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$

1.1. táblázat folytatása

Katali- zátor	Vivő- anyag	Reakció hőmérsék- let /°C/	Oxidáló anyag	Alapvető termékek
V_2O_5	azbeszt	425	fenantrén 	fenantrénkinon (fenantrakinon) $C_{14}H_8O_2$
V_2O_5	szilika- gél	400-500	naftalin 	naftakinon ftálsav anhidrid, CO_2 és H_2O
V_2O_5	azbeszt	400-500	propilén $CH_2 = CH - CH_3$	formaldehid CO_2 és H_2O $H - C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$
V_2O_5	azbeszt	400	toluol 	benzaldehyd benzoésav $C_6H_5 - CHO$ $C_6H_5 - COOH$
V_2O_5	pemza	400	fenantrén 	fenantrakinon $C_{14}H_8O_2$

1.1.táblázat folytatása

Katali- zátor	Vivó- anyag	Reakció hőmérsék- let /°C/	Oxidáló anyag		Alapvető termékek	
V_2O_5	pemza	400	naftalin		ftálsavenhidrid	
			toluol		benzoésav	$C_6H_5 - COOH$

1.1. téblázat folytatása

oszlopában az adott katalitikus folyamatoknál fontos szerepet játszó katalizátor hordozók neveit tüntettük fel, ezeknek a szerepére később fogunk visszatérni. A harmadik oszlopban a reakció szempontjából optimális hőmérsékleti értékeket adtuk meg, az ötödik oszlopban pedig a legfontosabb reakciótermékek neveit és azok tapasztalati, illetve szerkezeti képleteit soroltuk fel. Az 1.1. táblázat ötödik oszlopában közölt reakciótermékek közül a legfontosabbakhoz tartozó felhasználási területekről ad felvilágosítást a következő 1.2. táblázat.

1.2. táblázat

Reakciótermékek	Felhasználási területek
acetaldehid	gyógyszeripar (altató előállítása) műanyagipar (műkaucsuk gyártása) DDT - gyártás
benzaldehid	szappangyártás (illatosító anyag) gyógyászat, festékipar (színezé- kek előállítása)
benzoesav	konzervipar (tartósító szer) gumiipar, festékipar (színezékek készítése)

1.2. táblázat folytatása

Reakciótermékek	Felhasználási területek
ecetsav	gyógyszeripar (aszpirin, antipirin, fenacetin előállítása) acetát selyem gyártása, színezékek pácok készítése, műanyagipar
formaldehid	bőr ipar (cserző anyagok előállítása) festékipar, gumiipar, műanyagipar (fenoplasztok, aminoplasztok, novolak, galalit, alkid gyanták gyártása), benzin finomítása, mezőgazdaság (vetőmagcsávázás)
glioxál	műanyagok és szintetikus fehérjeshálak előállítása, textilipar (szövetek gyártása)
akrolein	műanyagipar, lakkipar (lakkgyanták készítése), könnygáz, riasztógáz
naftokinon	gyógyászat (vérzékenység-csökkentés, K-vitamin hatású), műanyagipar (mü-gumi és poliésztergyanták előállítása)
ftálsavanhidrid	festékipar (rodamin, indigó, eozin színezékek előállítása), műanyagipar (vinilgyanták, alkidgyanták készítése), mezőgazdaság (pác és csávaanyagok készítése), rakétaüzemanyagban adalékanyag

1.2. táblázat folytatása

Reakciótermékek	Felhasználási területek
maleinsav	festékipar, gyomirtószer- gyártása

A továbbiakban egy rövid és általános áttekintő képet kívánunk adni a fenti okok miatt bennünket közelebb-ről érdeklő heterogén katalízisről.

A heterogén katalitikus folyamatoknál általában a következő elemi lépések játszódnak le:

1. A folyékony vagy gáz halmazállapotú reagáló anyag molekuláinak transzportja a szilárd halmazállapotú katalizátor felületéhez.
2. A felületre került molekulák kémiai adszorpciója.
3. A katalizátor felületén kemisorbeálódott molekulák között a katalizátor által elősegített katalitikus reakció lejátszódása.
4. A reakciótermékek deszorpciója.
5. A reakciótermékek eltávolítása a katalizátor felületéről.

Az 1. és 5. lépésben a folyékony vagy gázfázisban lévő anyag transzportja megy végbe diffúzió útján. Ami

a diffúzióhoz és a reakció lefolyásához (3. lépés) szükséges időtartamokat illeti, a következőket mondhatjuk. A diffúzióhoz szükséges időtartam nagyságát többféleképpen csökkenthetjük. Az egyik mód az, hogy a folyékony vagy gáz halmazállapotú közeg keverése útján lerövidítjük a diffúziós uthosszt. A másik eljárás pedig az, hogy a folyékony vagy gázfázis térfogategységére jutó katalizátorfelületet megnöveljük, azaz a diszperzitást fokozzuk (ez természetesen ugyancsak a diffúziós uthossz lerövidítését jelenti). Az ilyen nagy fajlagos felülettel bíró katalizátorok rendszerint úgy készülnek, hogy a katalizátoranyagot pórusos szerkezetű "hordozóra" viszik fel. Ezek a katalizátorhordozók befolyásolják a katalitikus folyamatokat, például megfelelő kiválasztás útján elérhető, hogy növelik a katalizátor aktivitását, azaz promotorokként viselkednek. Tekintettel arra, hogy a diffúzió sebessége általában jóval kisebb, mint a katalitikus reakció sebessége, másrészt kívánatos, hogy a katalitikus folyamatok minél rövidebb idő alatt végbemenjenek, ezért a fenti két módszer valamelyikével növelni kell a diffúzió sebességét, vagyis el kell érni, hogy az egész folyamat sebességét a katalitikus reakció sebessége határozza meg.

A 2. lépésben a reakciópartnerek kémiai adszorpciója, vagy röviden kemisorpciója megy végbe a katalizátor felületén, amelynek eredménye, hogy vegyület képződik. A kemisorpció létrejöttében alapvető szerepük van az ún. aktiv centrumoknak, amelyek keletkezését a katalizátor felületén található rácshibáknak és szennyezéseknek tulajdoníthatjuk. A vegyületképződés során az elektronelmélet szerint a felülettel "erős" (n-kötés vagy akceptorkötés, illetve p-kötés vagy donorkötés) és "gyenge" kötés alakul ki. Az erős n-kötés létrehozásában a kristályrács szabad elektronja vesz részt, amelyet az adszorbeált részecske befog, az erős p-kötés ugy jön létre, hogy az adszorbeált részecske egy szabad elektronlyukat befog. A gyenge kemisorpciónál a kemisorbeált részecske elektromosan semleges marad, a részecske és a rács közötti kötés a kristályrács szabad elektronjai vagy lyukai nélkül jön létre. Az erős és gyenge kötés kialakulásának mechanizmusát itt nem fogjuk részletesen tárgyalni, csupán arra kívánunk rámutatni, hogy a kristályrács elektronjai és lyukai milyen fontos tényezői a kemisorpciónak és ezzel együtt a katalízisnek. A kémiai folyamatokban a kemisorbeált részecskékkel egyenrangú partnerként vesznek részt és szabad vegyértékként szerepelhetnek. A

kemisorbeált részecskék vegyértékkötéseit felszakíthatják és ezen kötések rovására lekötődhetnek.

A kemisorpció folyamat eredményeként a reakciópartnerek a felületen gyök, iongyök alakban vannak jelen, illetve a felülettel lekötött vegyértékű képződeményt alkotnak. Az átmeneti termékek közül a gyök és az iongyök igen reakcióképesek, azaz ilyen módon lehetővé válik a katalitikus reakció lejátszódása a felületen (3. lépés).

A kémiai folyamat során keletkezett terméknek a katalizátor felületéről való elszakításához, deszorpciójához (4. lépés) szükséges energia a katalízis hőmérsékletén biztosítva van.

2. Félvezető katalizátorok

Az 1. pontban a heterogén katalízist csak főbb vonásaiban jellemeztük és nem foglalkoztunk részletesebben olyan fontos kérdésekkel, hogy milyen anyagokat alkalmaznak leggyakrabban katalizátorként, milyen kapcsolat van ezen anyagok katalitikus viselkedése és egyéb tulajdonságai között. Ebben a pontban az említett kérdéseket kö-

zelebbről vizsgáljuk meg.

Az ipari gyártások során megvalósuló heterogén katalitikus folyamatokban a legelterjedtebben félvezető katalizátorokat alkalmaznak. Ennek illusztrálására a szénhidrogének oxidációjakor számbajöhető néhány fontos katalizátort soroljuk fel: NiCr_2O_4 , MnO_2 , V_2O_5 , MnCr_2O_4 , CuCr_2O_4 , $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , CoO , NiO , ZnCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , $\text{CoCr}_2\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{O}_4$, CoCr_2O_4 , $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, $\text{CuAl}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, $n\text{Ag}_2\text{O} - \text{MnO}_2$, $n\text{CoO}m\text{MnO}_2$, CuO , CdO , Bi_2O_3 , Nb_2O_3 , $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + \text{ZnO}$, WO_3 . A fémes anyagu katalizátorok fontossági sorrendben csak a félvezetők után következnek. A félvezetők szerepe azonban még a fémes katalizátoroknál is megnyilvánul, különösen ha arra gondolunk, hogy a fémek felületén keletkező oxid vagy nitrid bevonat, amely többatomos vastagságu réteget képez, szintén félvezető tulajdonságokkal rendelkezik.

A gyakorlatban felhasználásra kerülő félvezető katalizátorok általában a következő módon csoportosíthatók:

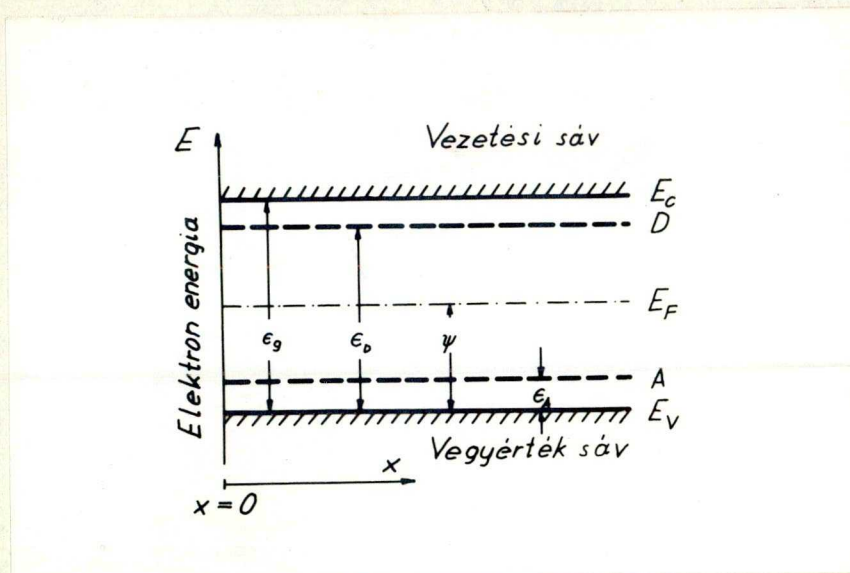
- a) Egyszerű félvezető katalizátorok. Ide tartoznak a különböző fémek oxidjai, például: rézoxid, cinkoxid, nikkeloxid, alumíniumoxid, molibdénoxid, magnéziumoxid, mangánoxid, krómoxid, stb.
- b) Összetett félvezető katalizátorok. Ebbe a csoportba

tartoznak a ferritek, a kromátok és más spinellek, például: mangánferrit, kobaltkromát, rézaluminát.

- c) Keverék katalizátorok. Ide sorolhatjuk a különböző félvezető anyagból készült szilárd keverékeket, amelyek a katalízis feltételeinél átalakulnak szilárd oldatokká, vagy pedig egy sokfázisú rendszernek megfelelő állapotban maradnak, mint például a V_2O_5 és a MoO_3 vagy a CuO és a Cr_2O_3 különböző százalékos összetételű keverékei.

Az 1. pontban már említettük, hogy a félvezető felületén és belsejében lejátszódó elektronfolyamatoknak a katalízis szempontjából alapvető szerepük van. A félvezetők katalizátor-sajátságait elsősorban az elektronok energiaállapota határozza meg. Az elektronok energiaállapotának jellemzésére felhasználhatjuk a 2.1. ábrán látható sávsémát, amelynél a felület tulajdonságait most még nem vettük figyelembe. Az ábrán az x tengely a kristályba befelé irányul és merőleges az adszorbeáló felületre, amely az $x = 0$ síkban fekszik; a függőleges tengelyen az energiát mértük fel. E_g a tilos sáv szélességét jelenti, E_v -vel a vegyértéksáv legfelső energiaszintjét, E_c -vel a vezetési sáv legalsó energiaszintjét jelöltük. E_F a Fermi-nívó, az akceptornívó, a donornívó. A félvezető kristály felületén az elektron- vagy lyuk-

-koncentrációt, a Fermi-nívó helyzete határozza meg. Az energiasémában visszatükröződik az a változás, amely a



2.1. ábra

felületen bekövetkezik a gáz- vagy folyadékrészecskék kemiszorpciójakor. Ha a felülethez gyengén kötött részecske a szabad elektronra vonatkozóan affinitással rendelkezik, akkor lokalizált akceptorszintet hoz létre (2.1. ábrán az A-val jelölt szint), ha pedig a lyukra vonatkozóan rendelkezik affinitással, akkor lokalizált donorszintet (2.1. ábrán a D-val jelölt szint). Általános esetben mind a kétféle nívó megjelenik. A nívók a tilos sávban foglalnak helyet és helyzetük a tilos sávban a kemiszorbeált részecske természetétől függ. Egy elektron megjelenése a lokalizált akceptorszinten arról

tanuskodik, hogy a kemisorbeált részecske egy gyenge felületi kötésből erős akceptorkötésbe került, a donorszintről egy elektron eltávozásával a részecske egy gyenge felületi kötésből erős donorkötésbe ment át. A kemisorpció különböző formáinak relatív gyakoriságát és így a kemisorbeált részecskék reakcióképességét a Fermi-nívó helyzete határozza meg. Minden olyan tényező, amely a Fermi-nívó helyzetét befolyásolja, hatással van a katalitikus folyamatra.

A katalizátorként szereplő félvezető felülete az ideális kristályfelülethez jelentős mértékben eltér, amit a felületen jelenlévő makroszkópikus és mikroszkópikus szerkezeti hibák okoznak. Itt most csak a mikroszkópikus szerkezeti hibákkal foglalkozunk, amelyekhez a felületen lévő üres helyek, idegen atomok, rácsközi saját atomok, stb. tartoznak. A felületi hibahelyek a felület adszorpció és katalitikus sajátságaira kétféleképpen gyakorolhatnak befolyást:

egyrészt a Fermi-nívón keresztül, amelynek helyzete a hibahelyek minőségétől és koncentrációjától függ, ez viszont befolyásolja a felület adszorpcióképességét és katalitikus aktivitását;

másrészt a hibahelyeknek az adszorpció és katalitikus folyamatokban való közvetlen részvételén keresztül, mint-

hogy a hibahelyek a kemisorpcióban az adszorpciós centrumok szerepét tölthetik be.

Ha a hibák a felületen nem egyenletesen oszlanak el, akkor a Fermi-nívó helyzete az energiasávokhoz viszonyítva felületrészenként változik. A heterogén katalízis szempontjából ez azt jelenti, hogy az azonos kemisorbeált részecskék különböző tulajdonságuk lesznek ezeken a helyeken.

A félvezető adszorpcióképességét, katalitikus aktivitását és szelektivitását a térfogatban található szennyezések is befolyásolják azáltal, hogy megváltoztatják a Fermi-nívó helyzetét. A szennyezésen nemcsak a rácsba beépült kémiaiilag idegen atomokat értjük, hanem minden olyan helyi hibát, amely megbontja a rács szigorú periodikus szerkezetét (például vakanciák, intersticiális atomok, diszlokációk). A hibahelyek akceptor- vagy donor-jellegűek lehetnek, azaz a rács szabad elektronjaival vagy szabad lyukaival szemben befogó centrumokként viselkednek. A szabad elektron- vagy lyukkonzentráció változása a sáv szerkezetet módosítja és így a heterogén katalízis elemi lépéseire hatással van.

A kemisorpció erős formájának a jelenléte a felületen azt eredményezi, hogy a félvezető felülete feltöltődik, aminek következtében a felületen az energia-

nek, hanem a tiltott sávba is. A nem egyensúlyi viszonyokat mutató 2.2.a. ábrán a felületen, a tiltott sávnak a vegyértékkötési sávhoz közelebb eső részében (akceptor típusu felületi állapotok) diszkrét energianívóit tüntettük fel. Az ábrán E_v a valenciasáv legfelső energiaszintjét, az E_c a vezetési sáv legalsó energiaszintjét, az E_F pedig a Fermi-nívó energiaszintjét jelöli. ϵ_d -vel a donor nivónak a vezetési sáv legalsó szintjétől való távolságát jelöltük. A χ az elektronok affinitása, $\bar{\Phi}_0$ az az energiaintervallum, amely fölött az n-típusú félvezető felületi állapotai a semleges állapotban be vannak töltve. A felületi állapotok a félvezető felületén kb. 10^{-7} cm vastagságú rétegben keletkeznek, és eredetüket tekintve kétfélék lehetnek:

- a. ideális kristályon maga a periodicitás megszűnése, amelyet a kristály véges mérete miatt a határfelületek fellépése okoz, létrehozhat felületi állapotokat (Tamm-féle állapotok),
- b. a felület hibahelyei, adszorbeált idegen atomok szintén felületi állapotok kialakulását eredményezik.

A 2.2.b. ábrán mutatjuk be az egyensúlyi helyzet beállása utáni energiaviszonyokat, illetve a felületen fel-

lépő potenciálkorlátot. Az akceptor típusu felületi állapotokat az egyensúlyi helyzet beállása után a félvezető belsejéből származó elektronok elfoglalják, aminek eredményeként a felület negatív töltésű lesz. Ezzel egyidejűleg a félvezető térfogata a felület szomszédságában számértékileg ugyanekkora pozitív töltést nyer, mivel ebből a tartományból hiányoznak az elektronok. A pozitív töltés folytonos eloszlású és lokalizált egy λ_0 vastagságú tartományon belül. E töltés azt eredményezi, hogy az energiasávok a felületi rétegben elhajlanak (akceptor típusu felületi állapotok esetén felfelé) és egy potenciálkorlát létesül. Egyensúly esetén ennek a korlátnak a magassága eV_D . A V_D -t diffúziós potenciálnak nevezzük és a λ_0 tartományt tértöltési tartománynak (vagy zárórétegnek), amely kb. $10^{-5} - 10^{-4}$ cm vastag.

A felület és a félvezető elektromosan semleges része közötti λ_0 vastagságú réteg dűrván két részre osztható:

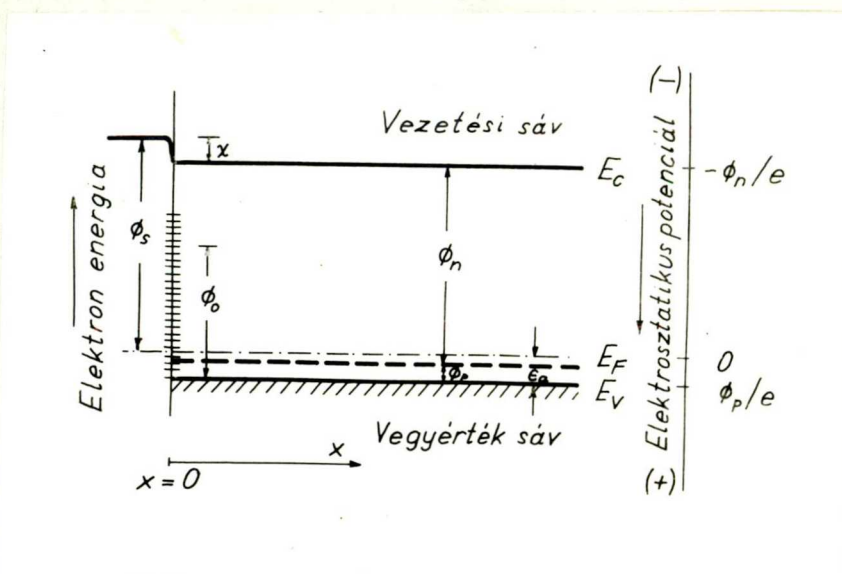
- a) a felülethez közeli rétegre, ahol minden donort ionizáltak lehet tekinteni (kimerülési tartomány),
- b) a kimerülési tartományt követő rétegre, amelyben a donoroknak tulajdonítható pozitív tértöltést rész-

ben kompenzálják a vezetési sáv alacsonyabb szintjein lévő elektronok (reserv tartomány).

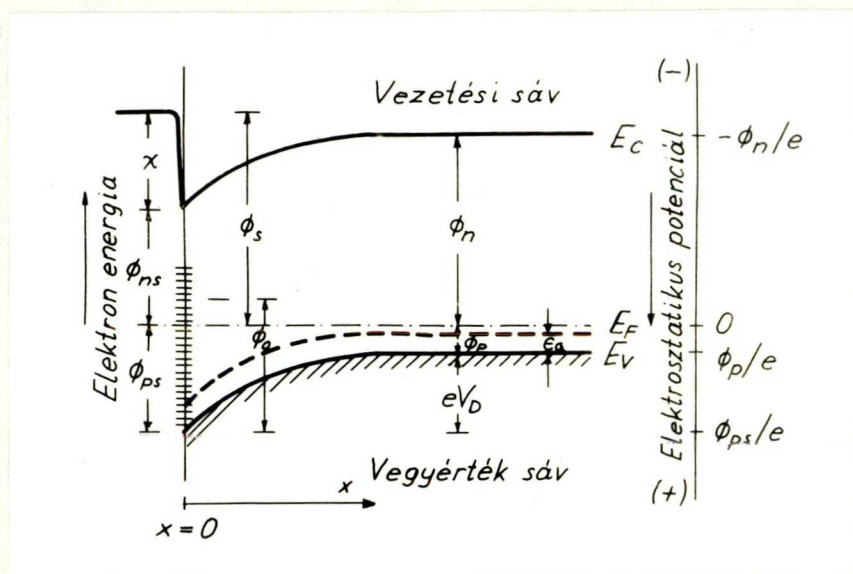
Donor típusu felületi állapotok esetén is kialakulhat ilyen felületi korlát, amellyel részletesebben nem foglalkozunk, csak a sávsémát adjuk meg a 2.3.a. és 2.3.b. ábrákon. A jelölések hasonlóak mint a 2.2. a-b. ábrán.

A felületi korlát magasságának és vastagságának meghatározása a Poisson-egyenletből lehetséges, amelynek alakja esetünkben a következő:

$$\frac{d^2 V}{d x^2} = - \frac{4 \pi q}{\kappa} \quad (2,1)$$



2.3.a. ábra



2.3.b. ábra

ahol ρ a felületi töltéssűrűséget jelenti, κ pedig a dielektromos konstanst. Feltételezve, hogy az ionizált donorc centrumok eloszlása homogén és elég nagy a koncentrációjuk ahhoz, hogy folytonos tértöltést vehessünk tekintetbe, továbbá ha $eV_D \gg kT$ (amely esetben a rezerv tartomány elhanyagolható), akkor

$$\rho = e N_d \quad x < \lambda_0 \quad \text{esetén és} \quad (2,2)$$

$$\rho = 0 \quad x < \lambda_0 \quad \text{esetén,}$$

ahol N_d a donorok koncentrációja. A Poisson-egyenlet integrálásával kapjuk:

$$V(x) = \left(\frac{4\pi e N_d}{\kappa} \right) \left(\lambda_o x - \frac{1}{2} x^2 \right) + konst. \quad (2,3)$$

Az $x = 0$ -nál $V(0) = -\frac{\Phi_{ns}}{e}$ és
 az $x = \lambda_o$ -nál $V(\lambda_o) = -\frac{\Phi_n}{e}$, ezért

$$V(x) = \left(\frac{4\pi e N_d}{\kappa} \right) \left(\lambda_o x - \frac{1}{2} x^2 \right) - \frac{\Phi_{ns}}{e} \quad (2,4a)$$

és

$$\frac{\Phi_{ns} - \Phi_n}{e} = V_D = \frac{2\pi e N_d}{\kappa} \lambda_o^2 \quad (2,4b)$$

A λ_o és V_D kapcsolatára még egy egyenletet kapunk a következő módon. Legyen $D_s(E)$ a felületi nívók száma felület és térfogategységenként. Feltételezve, hogy a D_s konstans és mindegyik felületi nívó két ellentétes spinű elektront fogadhat be, akkor a tiszta negatív töltés:

$$|Q_S| = 2eD_s \left[\Phi_p - eV_D - \Phi_o \right] = eN_d \lambda_o \quad (2,5)$$

A V_D -re vonatkozó összefüggés ekkor a következő alakú lesz:

$$V_D = \frac{\Phi_p - \Phi_o}{e} - N_d \frac{\lambda_o}{2eD_s} \quad (2,6)$$

A szennyezési centrumok teljes ionizációját feltételezve, a töltéssűrűség:

$$Q = e N_d \left[1 - e^{-\frac{\Phi_D + eV(x)}{kT}} \right] \quad (2,7)$$

A Poisson-egyenletbe ezt a töltéssűrűséget helyettesítve, megkapjuk $V(x)$ -t az x függvényeként (a 2.2b. és 2.3.b. ábrák az $eV(x)$ változását mutatják az x függvényeként).

A heterogén katalizishez használt, felületi állapotokkal rendelkező vagy nem rendelkező félvezető katalizátor felületi viszonyai a kemisorpció során megváltoznak, és a felületen végeredményben vagy donor vagy akceptor típusú felületi állapotok lesznek jelen. Az előbbieken mondottakkal megegyezésben sávelhajlás jön létre és a félvezető felületén megváltozik a Fermi-nívónak a sávszélekhez viszonyított helyzete, ami viszont, mint azt korábban említettük, a katalizis menetét befolyásolja.

A félvezető katalizátorokban lejátszódó elektron-folyamatoknak és a félvezető anyag katalitikus tulajdonságainak (katalitikus aktivitás, adszorpcióképesség, szelektivitás) ilyen szoros kapcsolata lehetővé teszi a fizikai módszereknek a felhasználását a katalizis kutatásban, amelyre vonatkozóan a következő pontban részletesebb tájékoztatást fogunk adni.

3. Kisérleti módszerek

A heterogén katalitikus folyamatok reakciómechanizmusának felderítése és e folyamatok megfelelő módon történő irányítása mind az elmélet, mind pedig a gyakorlat (elsősorban az iparban a gyártási folyamatok gazdaságossága) szempontjából nagyon fontos feladat. Az előző pontokban már beszéltünk arról, hogy a katalízis során lejátszódó kémiai folyamatoknál milyen fontos szerepe van a szilárd katalizátor felületi rétegének, illetve felületi állapotának. Ismeretes, hogy a szilárd anyag felületi tulajdonságát egyrészt az anyag térfogati tulajdonsága, másrészt a felülettel érintkezésben lévő folyadék vagy gázközeg, továbbá a felületi szennyezések minősége határozza meg. Ezekről, a felület fizikai és kémiai állapotát megszabó tényezőkről (a kristály szerkezetéről, a töltéshordozók típusáról és koncentrációjáról, az oxidáció és szennyezettség mértékéről stb.) különböző fizikai módszerek alkalmazása útján nyerhetünk felvilágosítást. A következőkben röviden megemlítjük a félvezető katalizátor anyagok vizsgálatára gyakran alkalmazott fizikai módszereket. Egy kissé rész-

letesebben tárgyaljuk a bennünket közelebbről érintő optikai módszert, illetve az ezzel kapcsolatos meggon-
dolásokat.

a. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

Ismeretes, hogy a röntgendiffrakciós vizsgálatok során készült röntgendiagrammon az interferenciák száma, a megfelelő reflexiós szögek értékei és az intenzitási viszonyok kristályos anyagokként változnak, és jellemzőek arra a kristályos anyagra, amelyről a röntgenfelvétel készült. A röntgendiagrammok lehetővé teszik, hogy következtessünk a kristályban lévő atomelrendezésre, illetve hogy meghatározzuk a megfelelő rácsállandókat. Az első pontban említettük, hogy a katalizátorokat poritják a nagy felület biztosítása érdekében. A porított anyagban előforduló szemcsék kristályfajtánként változó alakkal és mérettel rendelkeznek. A röntgenvizsgálatok segítségével elvégezhető a szemcsék átlagos méretének a meghatározása is.

b. Elektronmikroszkópos vizsgálatok

A katalizátorok vizsgálati módszerei közül az elektronmikroszkópos vizsgálatok adják a legközvetlenebb betekintést az anyag szerkezetébe, mivel itt vi-

zuális képet kapunk azokról a szerkezeti sajátságokról, amelyekre más mérések adataiból csak következtetni tudunk. Az elektronmikroszkópos módszer a kész katalizátorok és az üres hordozók tanulmányozására egyaránt használható. Közvetlen vizsgálatra csak olyan anyagok alkalmasak, amelyeknek a szemcsemérete $1\ \mu$ alatt van. A legtöbb katalizátoranyagnál a nagy diszperzitásfok miatt ez a követelmény biztosítva van. Az ilyen szemcsékről az elektronmikroszkópban árnyképet kapunk és ennek alapján a szemcse alakját és méreteit meg tudjuk határozni. Ha a szemcsék mérete különböző, akkor megfelelő számú mérési adatból megállapíthatjuk a szemcsenagyság statisztikus eloszlását. A hordozók belső szerkezetének megismerése a belőlük készített vékony metszetek átvilágítása útján lehetséges. A katalizátor használata közben bekövetkező morfológiai változások nyomankövetésére az elektronmikroszkópos módszer nagyon hasznosnak bizonyult.

c. Elektrondiffrakciós vizsgálatok

A röntgendiffrakcióhoz hasonlóan az elektrondiffrakciós vizsgálat is alkalmas arra, hogy a kristályszerkezetben bekövetkező változásokat megállapítsuk.

Az elektrondiffrakciós felvételek elsősorban a felületi rétegről adnak felvilágosítást, így ez a módszer a felületen lejátszódó folyamatok vizsgálata szempontjából bir nagyobb jelentőséggel.

d. Mágneses tulajdonságokon alapuló módszerek

A heterogén katalizissal kapcsolatos vizsgálatok során számos esetben megfigyelték, hogy a gyakorlatban alkalmazott legfontosabb katalizátorok között sok különleges mágneses tulajdonsággal rendelkező anyag van. Ez lehetővé teszi, hogy a katalizátoranyagokon végzett különböző mágneses mérések eredményeit felhasználjuk a reakciómechanizmus tisztázására. A mágneses módszerek főleg azoknál a katalizátorként használt elemeknél és vegyületeknél alkalmazhatók, amelyek vagy paramágnesesek, vagy pedig ferromágnesesek. A paramágneses szuszceptibilitás hőmérsékletfüggésének meghatározása útján az aktív alkatrész oxidációs fokára és diszperzításfokára tudunk következtetni. A termomágneses analízis révén a ferromágneses komponens azonosítása és a sebességi folyamatok megállapítása lehetséges.

e. Elektromos tulajdonságokon alapuló módszerek

A félvezetők elektronszerkezete és katalitikus ha-

tása közötti összefüggések megállapításához a katalizátorok elektromos tulajdonságait feltáró különböző elektromos mérések alapvető szerepet játszanak. A félvezetők elektromos tulajdonságainak jellemzésére elsősorban az elektromos vezetőképesség, a Hall-koefficiens és a termoelektromotoros erő mérése szolgál. Ezekből a vizsgálatokból felvilágosítást kaphatunk pl. a vezetési típusáról, a töltéshordozók koncentrációjáról, fajtájáról, mozgékonyágáról. Ezeknek a mennyiségeknek az ismerete a reakciómechanizmus tisztázása szempontjából elengedhetetlenül szükséges. Elektromos mérések útján következtethetünk a félvezető hibahelyszerkezetére, továbbá különböző ismert szennyezéseknek a félvezető katalitikus tulajdonságát befolyásoló szerepére.

f. Infravörös mérési módszerek

Az infravörös abszorpciós vizsgálatokkal egy kis részletesebben foglalkozunk, mivel kísérleteinkben ezt a módszert használtuk fel a heterogén katalitikus folyamatokban igen gyakran alkalmazott V_2O_5 katalizátor tanulmányozására.

Az infravörös spektroszkópia sokáig elsősorban a szerves kémiai kutatások kiegészítője volt, azonban

az utóbbi évtizedekben egyre szélesebb területeken nyert alkalmazást. Az infravörös spektrumtartományban jelentkező molekulaszpektrumok szerkezetfelderítést, valamint kvalitatív és kvantitatív analízist tesznek lehetővé, amely a katalizátorok vizsgálata szempontjából is alapvető fontossága.

Az infravörös szinképek az elnyelő közeg molekuláinak rezgési és forgási energiaállapotairól adnak felvilágosítást; az infravörös spektroszkópia szempontjából a molekulák belső mozgása tehát a rotáció és a vibráció a lényeges. A molekulák rotációs állapotának megváltozásából származó szinképvonalak a mikrohullámok tartományában, illetve a távoli infravörös tartományban jelentkeznek ($25\ \mu$ felett), ezt a szinképet tiszta rotációs szinképnek nevezik. A rezgési szinkép vonalai a rövidebb hullámhosszu tartományban $2\ \mu$ és $25\ \mu$ között, a közeli infravörös tartományban jelennek meg. A molekulák rezgési állapotának a megváltozása együttjár a forgási állapotának megváltozásával is, így a közeli infravörös spektrumtartományban észlelt szinképek a rotációs állapot megváltozásának tulajdonítható finom szerkezettel rendelkeznek.

A gáz halmazállapotú anyagok spektrumában a finom szerkezet jól megfigyelhető. A folyékony és szilárd halmazállapotú anyagok infravörös spektrumában ez a finom szerkezet nem észlelhető (mivel a molekulák rotációja akadályozva van), ekkor a tiszta rezgési spektrumot kapjuk.

A molekulák vibrációs és rotációs energiaállapotának a megváltozása nem mehet végbe tetszőleges, hanem csak diszkrét energiaértékekkel. A spektrumban az egyes elnyelési sávok úgy keletkeznek, hogy az elnyelt infravörös sugárzással gerjesztett molekula egy-egy kvantált rezgési, illetve forgási energiaállapotából a legmélyebb energiaállapotba (alapállapotba) kerül.

A szinképek értelmezéséhez molekulamodelleket szoktak felhasználni. A két atomos molekulák tiszta rotációs szinképére vonatkozóan a kísérleti tapasztalattal jó egyezést mutató megállapításokat kapunk a merev rotátor, illetve a molekulán belüli változó magtávolságot feltételező finomított modell, a nem merev rotátor segítségével. Itt említjük meg az izotópia effektusnak a szinképre gyakorolt hatását. Ha a molekula egyik atomját izotópjával cseréljük ki, akkor ez megváltoztatja a molekula tehetetlenségi

nyomatékát, illetve a rotációs állapotát, ami a rotációs sávok kis eltolódását, illetve a rotációs szintek eltolódását eredményezi. Az eltolódás mér-

tékét a modell alapján számítani lehet.

A közeli infravörös tartományban jelentkező rezgési rotációs szintek durva szerkezetének értelmezésére a harmonikus, illetve az anharmonikus oszcillátor modellje alkalmazható. A spektrum finomszerkezetét a forgási állapotok megváltozásának az eredménye, amelyekre az előzőekben mondtak érvényesek.

A többatomos molekulák esetében a kísérleti eredményeket értelmező megfelelő modell kialakítása már

nehézebb feladatot jelent. Például az NH_3 és a H_2O

molekulák infravörös spektruma a szimmetrikus és a szimmetrikus pörgettyű, mint modell segítségével értelmezhető. A jelen vizsgálatunk többatomos moleku-

lának, a szilárd halmazállapotú V_2O_5 -nek a közeli in-

fravörös spektrumtartományban jelentkező szintképeivel

kapcsolatosak. A nyert kísérleti eredményeink értékelésénél szükség lesz a többatomos molekulák lehetséges rez-

géseire vonatkozó eredményekre, éppen ezért egészen

vázlatoosan, illetve szemléletesen tárgyaljuk azokat

A többatomos molekulák rezgési lehetséges szintjein

valtozatosak, azonban a sokféle rezgési mód vissza-

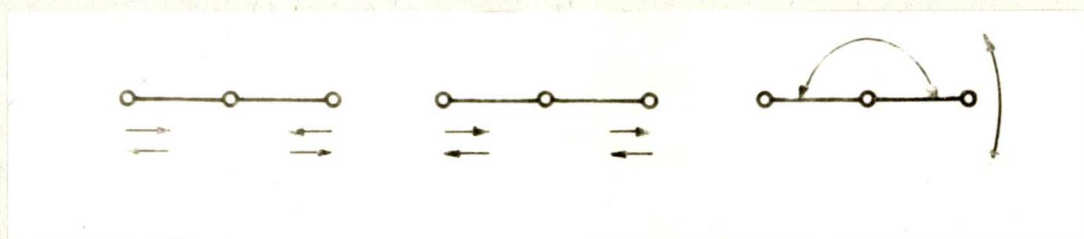
vezethető korlátolt számú un. normálrezgésre. A normálrezgések számának meghatározása a következő módon történik:

- 1) megállapítjuk a többatomos molekula szimmetriaosztályát;
- 2) a molekula atomjait csoportokba osztjuk oly módon, hogy egy atomcsoportot azok az egyenértékű atomok alkotnak, amelyek egyikén elvégezve a megfelelő szimmetriaosztályhoz tartozó valamely szimmetriaműveletet, az atomcsoport atomjainak valamelyikével fedésbe kerül;
- 3) megállapítjuk, hogy az egyes atomcsoportoknak hány szabadsági foka van a különböző speciesekben (speciesek: azoknak a normálfrekvenciáknak a csoportja, amelyek minden egyes, a szimmetriaosztályban előforduló szimmetriaművelettel szemben egyformán viselkednek);
- 4) megállapítjuk a nem valódi rezgések számát (nem valódi rezgéseknek azokat nevezzük, amelyek rotációt okoznak valamely térirány körül, vagy translációt eredményeznek valamelyik térirányba);
- 5) végül megnézzük, hogy melyik speciesek aktívak az infravörös spektrumtartományban (olyan rezgéseknek a gerjesztése eredményez fényelnyelést az infravö-

rös spektrumtartományban, amelyekkel az elektromos dipólusmomentum megváltozása jár együtt).

A szinképben megjelenő abszorpciós maximumoknak megfelelő frekvenciák (illetve a molekula alapfrekvenciái) egy-egy normálrezgési mód gerjesztésének felelnek meg. A normálrezgésekhez tartozó sávokon kívül az infravörös szinképben gyenge, ún. felharmonikus sávok is megfigyelhetők, amelyek az alaprezgéshez képest kétszeres, háromszoros, N-szeres frekvenciával jelentkeznak (amennyiben a molekula N atomból áll). Az alapsávok hullámszámának az összege és különbsége az ún. kombinációs sávokat hozza létre.

Az egyszerűbb molekulákat vizsgálva, megállapítható, hogy bizonyos rezgésekben egy-egy kötés megnyulik (megváltozik a vegyértékhossz), más rezgések esetén viszont a molekula meghajlik egy kötés mentén (valamely két kötés által bezárt szög deformálódik). Ennek alapján beszélhetünk vegyérték- és deformációs rezgésekről. A 3.1. ábrán vázlatos képet adtunk meg ezekről a rezgésekről. Megjegyezzük, hogy a normálrezgések rendszerint nem tisztán vegyérték- vagy deformációs rezgések. A deformációs rezgéseknek több változata van (ha a végcsoport kettőnél több atomból áll):



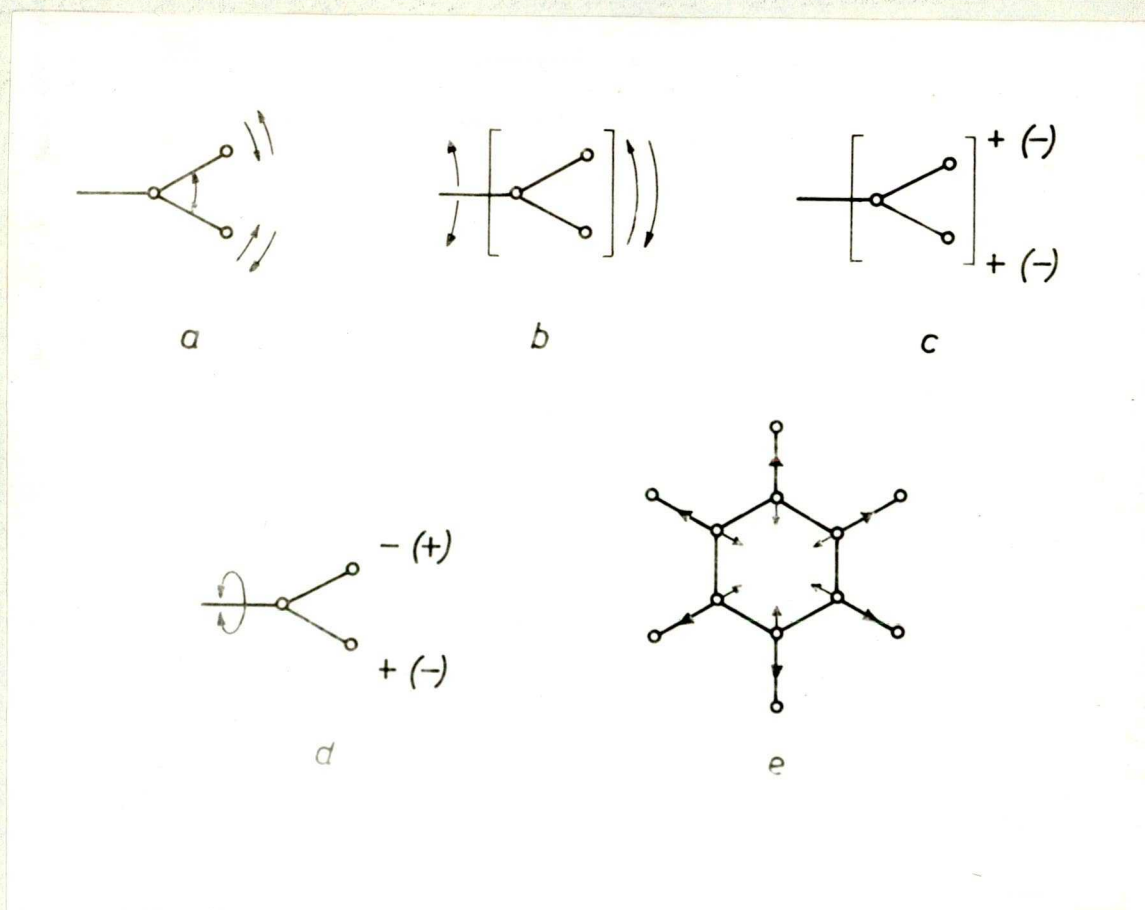
szimmetrikus antiszimmetrikus deformációs
vegyértékrezgések rezgés
(stretching vibration) (bending vibration)

3.1. ábra

- a) a kötésre merőleges vegyértékszögváltozással járó rezgés (deformation vibration);
- b) lengő rezgés; amelynél a teljes funkciós csoport belső deformáció nélkül végzi a rezgést, miközben a csoportot a molekulatörzshöz összekötő vegyértékkötés változik, és az egész rezgés a molekula síkjában zajlik le (wagging vibration);
- c) lengő rezgés; amely ugyanolyan mint a b)-ben leírt rezgés, azzal a különbséggel, hogy a teljes rezgés a molekula síkjára merőlegesen történik (rocking vibration),
- d) torziós rezgés; a teljes végcsoport torziós rezgése a molekulatörzshöz kapcsolódó vegyértékkötés mentén megy végbe (twisting vibration);

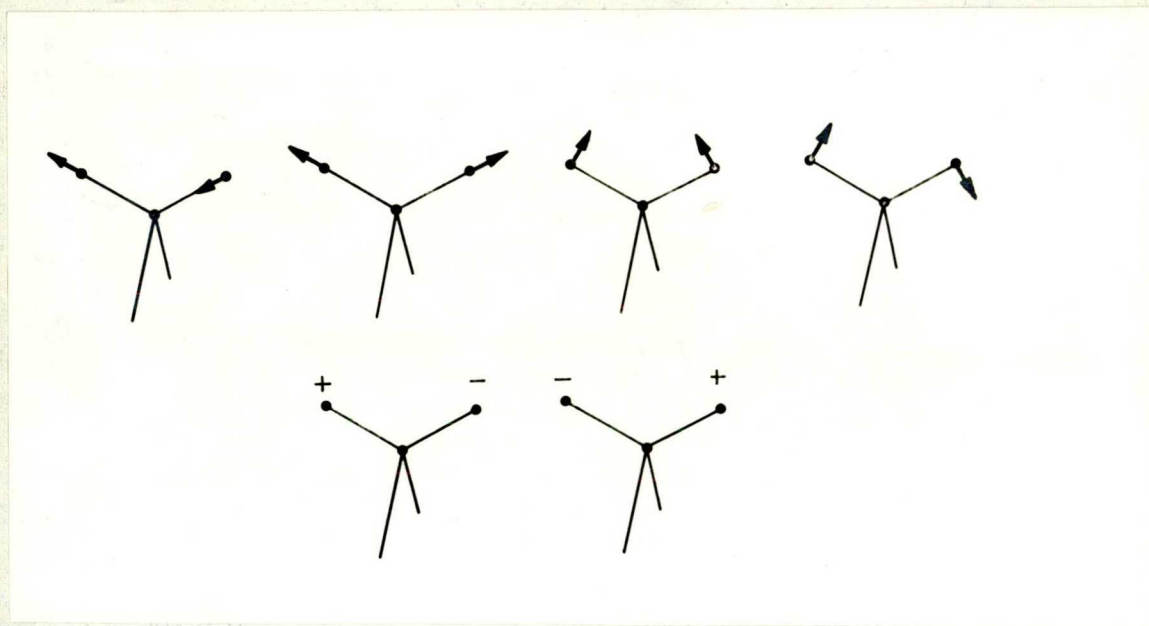
e) lélegző rezgés; csak a gyűrűs kötésekben fordul elő, az összes gyűrűs vegyértékkötés egyidejű periodikus nyulásából és zsugorodásából áll (breathing vibration).

Az itt felsorolt rezgések vázlatos képét ugyanilyen betűkkel jelölve a 3.2. ábrán mutatjuk be.



3.2. ábra

Az egyszerűbb esetet képviselő széndioxid molekulában egy szimmetrikus és egy antiszimmetrikus vegyértékrezgés, továbbá egy ún. elfajult deformációs rezgés fordul elő. Az XY_2 általános képlettel jellemzett molekuláknál (ahol X az előbbi példában a C-nek, Y_2 pedig az O_2 -nek felel meg) ugyanilyen típusú normálrezgések keletkeznek. A szerves molekulákban gyakran előforduló metilén végcsoportnál már figyelembe kell venni a többatomos végcsoportokra jellemző különböző deformációs rezgéseket is. A 3.3. ábrán a metilén vég-



3.3. ábra

csoport rezgéseit mutatjuk be vázlatosan. A nem lineáris XY_2 csoportokra (tetszőleges X és Y esetében: $-NH_2$, $-SO_2$, $-NO_2$, $-CCl_2$, SiH_2) a 3.2. ábrán megadott hat rezgési mód jellemző.

Az összetett molekulák normálrezgéseiben sok atom vesz részt, ami a rezgési spektrum értelmezését megnehezíti. Jelentős mértékben egyszerűsíti a problémát a karakterisztikus kötési- és csoport frekvenciák létezése. Hasonló kötések tartalmazó molekulákban karakterisztikus frekvenciák lépnek fel, amelyek nagymértékben függetlenek a molekula többi részeitől. A karakterisztikus frekvenciák főleg a hidrogén kötései és a kettős kötések esetén fordulnak elő. Az előbbi esetben a rezgés úgy tekinthető, mintha a hidrogén végtelen tömegű molekulához képest végezne rezgéseket, azaz a frekvencia csak a kötés módjától függ, a hidrogénnel kapcsolt molekula tömegétől nem. A rezgés frekvenciája a kötés erősségére lesz jellemző. Például a telített szénhidrogének CH-vegyérték-rezgései 3050 cm^{-1} és 2720 cm^{-1} hullámszám tartományban abszorbeálódnak és a megjelenő abszorpciós sávok nagyon intenzívek. A második esetben a kettős kötés erőssége lényegesen eltér a molekulában lévő egyes kötés erősségétől, így a különböző normálrezgésekben a molekula többi ré-

sze csak igen kevésbé befolyásolja magára a kettős kötésre jellemző frekvenciát. A frekvencia a kötés-erősségtől függ, tehát jellemző az illető kettős kötésre. Ha a molekula egyéb szerkezeti sajátossága befolyással van a kettős kötés erősségére, akkor a frekvencia értéke megváltozik. Általában a karakterisztikus kötési frekvencia akkor tartja meg eredeti értékét egy molekulában, ha lényegesen eltér a molekula többi frekvenciáitól. A kettős kötést tartalmazó $C = C$, $C = O$ és $N = O$ csoportok vegyértékrezgéseinek megfelelő karakterisztikus kötési frekvenciák az $1690 - 1655\text{ cm}^{-1}$, $1550 - 1900\text{ cm}^{-1}$ és $1690 - 1580\text{ cm}^{-1}$ hullámhossz-tartományba esnek. A vizsgálatunk tárgyát képező V_2O_5 esetében is jelentkezik a $V = O$ kötéshez tartozó karakterisztikus frekvencia, amelyről a IV. fejezetben lesz bővebben szó.

Speciális atomcsoportoknak, gyűrűrendszereknek is karakterisztikus frekvenciái lehetnek. A karakterisztikus csoportfrekvenciák azonban nem szigorúan állandók, hanem kis mértékben függenek a molekulában lévő többi atom fajtájától és helyzetétől. Az elmondottakból világos, hogy bizonyos szinképsávoknak az infravörös spektrumban való megjelenéséből egy-egy atomcsoport, illetve kötésmód jelenlétére következtethetünk a vizsgált molekulában.

A V_2O_5 infravörös szinképének felvételét, illetve a szinkép értelmezésével kapcsolatos kérdéseket konkrétan a III. és IV. részben írjuk le.

4. A V_2O_5 katalitikus tulajdonságairól

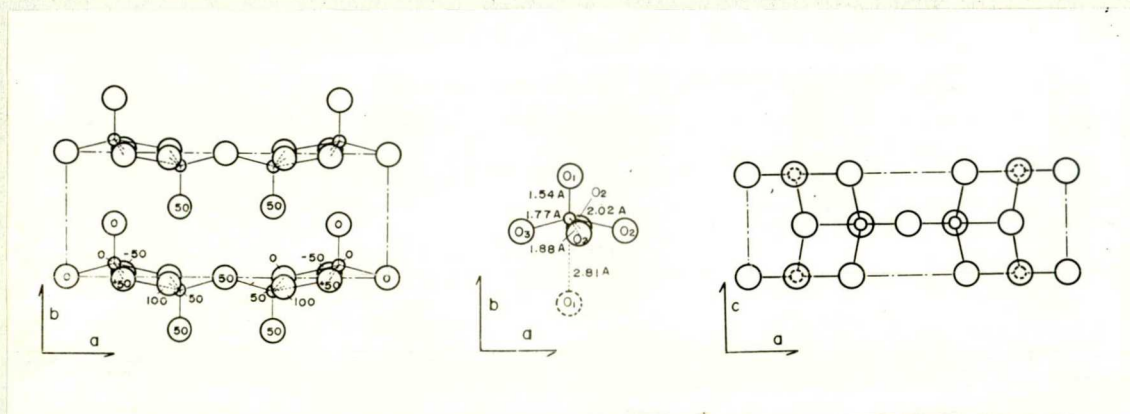
A V_2O_5 -nak, mint katalizátor anyagnak a fontosságára az 1.-2. pontokban többször is rámutattunk, és néhány alkalmazási területét az 1.1. táblázatban már ismertettük. Ebben a pontban az a célunk, hogy rövid áttekintést adjunk a V_2O_5 katalitikus, továbbá az ezzel összefüggő más tulajdonságairól. Egy kissé részletesebben számolunk be azokról az irodalmi eredményekről, amelyekhez a mi vizsgálataink is szorosabban kapcsolódnak.

A gyakorlatban alkalmazott katalizátorok vagy tisztán V_2O_5 -öt tartalmaznak, vagy az aktivitás növelése érdekében más oxidokkal kevert V_2O_5 -ből állnak. Az utóbbiak az ún. keverékkatalizátorok, amelyekben másodikként leggyakrabban MoO_3 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , Li_2O , és Rb_2O szerepelnek. A katalízis jó hatásfoka szempontjából lényeges a nagy felület, éppen ezért a

vanádiumpentoxid katalizátorok is finom szemcséjű por alakjában kerülnek felhasználásra. Hordozóként, amelynek szerepét már az 1. pontban tisztáztuk, azbesztet és pemzát használnak.

Ha a fent említett keverékkatalizátorok bármelyikét is tekintjük, annak viselkedését meghatározó módon befolyásolja magának a V_2O_5 -nak a tulajdonsága. Nézzük meg tehát először az erre vonatkozó eredményeket.

A V_2O_5 szerkezete. A vanádiumpentoxid a rombos kristályrendszerbe tartozik, a tércsoport szempontjából pedig a $Pmm (D_{2h}^{13})$ tércsoportba sorolható. BACHMANN /1/ és BYSTRÖM /2/ vizsgálatai szerint egy kiválasztott vanádium atomot körülvevő szerkezeti poliédert mint torzult trigonális bipiramist kell tekinteni, amely az oxigénnek a vanádium atom körüli ötös konfigurációjának felel meg. Szemléletes képet a szerkezetre vonatkozóan a 4.1. ábra ad meg.



4.1. ábra

A V_2O_5 elektromos és mágneses tulajdonságai. A V_2O_5 elektromos szempontból a félvezető anyagokra jellemző viselkedést mutat; ellenállásának hőmérsékleti tényezője negatív és viszonylag nagy termoelektromotoros erővel rendelkezik. Elektromos vezetőképességének hőmérsékletfüggése a $\sigma \sim \exp(-E_d/kT)$ összefüggéssel jellemezhető, ahol E_d az un. aktivációs energia, k pedig a Boltzmann-állandó.

A V_2O_5 elektromos vezetőképességének a hőmérséklettel való változását sokan vizsgálták /3-6/. A mérésekből kiderült, hogy az $\ln \sigma \sim f(1/T)$ függvényt széles hőmérsékleti intervallumban közel azonos meredekségű egyenesek ábrázolják. Mint ismeretes, ezeknek az egyeneseknek a meredekségeiből kiszámítható az E_d aktivációs energia. Egykristályos mintákon végzett vezetőképességi vizsgálatok alapján a három kristálytani tengely irányában a σ értékét különbözőnek találták.

PATRINA és munkatársai /4/ megvizsgálták a sztöchiometrikus összetételnek, valamint a különböző gázatmoszféráknak a vezetőképességre gyakorolt hatását és arra a megállapításra jutottak, hogy a vezetőképesség jellege nem változott, nagyságában is csak alacsonyabb hőmérsékleteken észlelhető jelentősebb változás.

Az α termoelektromotoros erőre vonatkozó vizsgál-

latokból kiderült, hogy a V_2O_5 elektronvezetést mutat (n-típusú félvezető). Azt is tapasztalták, hogy a termoelektromotoros erő oxidációs behatásokra erősebben reagál, mint az elektromos vezetőképesség. Megjegyezzük, hogy az termoelektromotoros erő hőmérsékletfüggésére vonatkozó eredmények nem egyöntetűek.

Ami a V_2O_5 vezetési mechanizmusát illeti, VOLZSENSZKIJ /7/ és ALLERSMA /8/ vizsgálatai alapján a következőket mondhatjuk. A V_2O_5 könnyen veszít oxigénatomot és folyamatosan megváltozik az összetétele. Minden oxigén atom, amely eltávozott a V_2O_5 -ből, vakanciát és két elektront létesít. Az elektronok lokalizációjának két lehetősége van. Az elektronokat V^{5+} ionok befoghatják és két V^{4+} ion keletkezik, vagy pedig egy V^{5+} ion fogja be mindkét elektront és egy V^{3+} ionná alakul. Az utóbbi folyamatnak azonban kicsi a valószínűsége. Az elektronparamágneses rezonancia (EPR) módszerével végrehajtott vizsgálatok megerősítették a V^{4+} és V^{3+} ionok jelenlétét a V_2O_5 -ban.

KOSUGE és munkatársai /9/ szerint a V_2O_5 diamágneses tulajdonsága, a hőmérséklettől független mágneses érzékenységgel rendelkezik. Ezzel szemben TOURKY és munkatársai /10/ az érzékenység bonyolult hőmérsékleti függését állapították meg 298 - 773°K hőmérsékleti

tartományban. A V_2O_5 paramágnességét teljes egészében a V^{4+} ionoknak lehet tulajdonítani, amelyek nem nagy mennyiségben ugyan, de jelen vannak a kristályrácsban. KLEMM és munkatársai /11/ megállapították, hogy a V_2O_5 paramágnessége hőmérséklettől független.

A V_2O_5 optikai tulajdonságai. A vanádiumpentoxidra vonatkozó optikai vizsgálatok többségét egykristályos mintákon, illetve az egykristályból készített porokon hajtották végre. A V_2O_5 rombos rendszerben kristályosodik, tehát optikailag anizotrop és kettős törést mutat. A három (a, b, c) kristálytani tengely irányában a főtörésmutatók értékei GLAZURIN /12/ mérései alapján: $n_g = 2,84$, $n_m = 2,53$, és $n_p = 1,986$ a $\lambda = 0,5893$ μ hullámhossz értéknél. A V_2O_5 egykristályok optikai abszorpcióját $0,4 \mu - 8 \mu$ -ig terjedő hullámhossz-tartományban, polarizálatlan fényben BOROS /5/ vizsgálta és minimális átbocsátóképességet a $0,70 \mu$, $1,03 \mu$, $1,53 \mu$ és $3,1 \mu$ hullámhosszaknál kapott. HEVESI /13/ és KENNY /14/ az alapabszorpció ék alakját tanulmányozták poláros fény segítségével. Meghatározták az abszorpciókoefficiensek értékeit az alapabszorpció tartományban, továbbá a tiltott sáv szélességeket. Hevesi /13/ szerint a tiltott sáv szélesség értékei szobahőmérsékleten a következők: $E_g^{\parallel} = 2,30$ eV és az $E_g^{\perp} = 2,32$ eV,



ahol a $\parallel$ és a $\perp$ jelölés arra utal, hogy a lineárisan poláros fény $\underline{E}$ vektora a $\underline{c}$, illetve az $\underline{a}$ kristálytani tengelyekkel párhuzamos. A V_2O_5 transzmissziós és reflexiós spektrumát polarizált fényben, egészen 25 μ -ig a /15/ dolgozat szerzői adják meg. A V_2O_5 minimális transzmissziójára vonatkozó eredményeiket a 4.1. táblázatban foglaltuk össze.

4.1. táblázat

A V_2O_5 minimális transzmissziójának megfelelő hullámhosszértékek (μ)		
$E \parallel a$	$E \parallel b$	$E \parallel c$
0,83		
1,00	2,94	2,00
5,0	4,95	5,85
5,09	5,07	6,56
5,46	6,00	
7,7		8,25
8,67		9,17
10,0		
10,15		9,6
12,5		
15		

A V_2O_5 tulajdonságainak e rövid és közel sem teljes áttekintése után a heterogén katalízisre vonatkozó vizsgálatokkal és azok eredményeivel foglalkozunk. A 3. pontban ismertettük azokat a fizikai módszereket, amelyekkel a katalizátorok tanulmányozhatók. Az egyes szerzők heterogén katalízisre vonatkozó munkáit a felhasznált módszerek szerint fogjuk tárgyalni.

A V_2O_5 katalitikus tulajdonságai

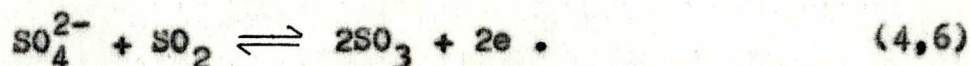
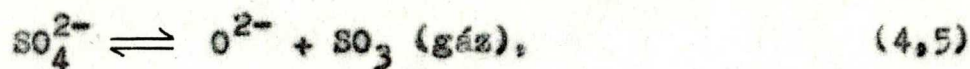
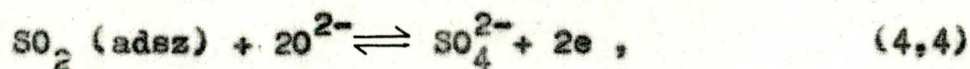
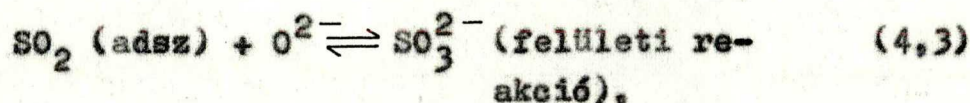
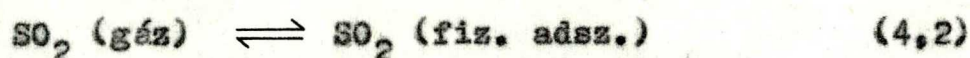
Az egyik legismertebb heterogén katalitikus folyamat, amelyben a V_2O_5 a katalizátor, a kéndioxid oxidációja. BUTTLER /6/ abból a célból, hogy e folyamat hatásmechanizmusát tisztázza, elektromos vezetőképességi méréseket végzett oxigén, kéndioxid és a kettő keverésével előállított gázatmoszférákban. Az evakuált V_2O_5 felületre oxigént bocsátva, a vezetőképesség csökkenését figyelte meg. A kapott eredményt kvalitatíve úgy értelmezte, hogy a felületen az oxigén az



egyenletnek megfelelően kemisorbeálódik, és az így keletkezett oxigén ion bediffundál a térfogati részbe. Arra vonatkozóan, hogy az elektronokat a V_2O_5 kvázi-

szabad elektronjai szolgáltatnák, nem mond határozott véleményt a szerző.

A kéndioxid atmoszféra a vezetőképesség növekedését eredményezte, amelynek mértéke függött a felület evakuálási fokától. A jelenség magyarázatára többféle elképzelést is találunk a közleményben. Így pl. a kéndioxid kationosan kötődhet a felülethez, miközben elektronokat ad át a katalizátornak, tehát a felületen kemisorbeálódik. A folyamat végbemehet a kéndioxid fizikai adszorpciójával is, amely adszorpciót követő felületi reakciók eredményeképpen a szilárd testnek elektronok adódnak át. Ez utóbbi elképzeléshez kapcsolódó következő reakciósémát javasolja a szerző:



A mérésekből nem tudták eldönteni, hogy az adszorpció melyik formája (fizikai vagy kémiai) következett be, csupán azt, hogy vagy az adszorpció során vagy pedig

az azt követő folyamatokban az alapanyag felületi tartományának elektronok adódnak át, amelyek azután pl. a (4,1) folyamat elektronszükségletét fedezni tudják.

CLARK és BERETS /16/ poralaku V_2O_5 minták elektromos tulajdonságainak (a vezetőképességnek és a termoelektromotoros erőnek) a hőmérséklettől való függését tanulmányozták 1,3 % xilolt tartalmazó levegőáramban. Méréseik alapján a xilolnak a V_2O_5 felületén bekövetkező oxidációjára vontak le néhány következtetést.

Az oxigén kemisorpcióját a (4,1) egyenletnek megfelelően képzelik el és feltételezik, hogy az oxigén ionoknak a felületen való keletkezése megváltoztatja a vezetési elektronok, valamint a rácsdefektusokban lokalizált elektronok koncentrációját. A xilol pozitív töltésű ionként kemisorbeálódik, miközben a felületnek elektront ad át. A xilol a katalizátorban defektusokat (vakanciákat) hozhat létre azért, hogy az oxidációjához a vanádiumpentoxid rácsából elvonja az oxigént. Ezzel az elképzeléssel nem látszik összhangban az említett szerzőknek az a későbbi eredménye, hogy a vakanciahelyek koncentrációja az oxigénnyomás $(-1/2)$ -ik hatványával (azaz $p_{O_2}^{-1/2}$ -nel) arányosan változik. Hasonló törvényszerűséget állapított meg a defektusok

koncentrációja és a kéndioxid nyomása között KRICSEVSZKAJA /17/ is. Megjegyezzük, hogy Buttler, aki szintén a kéndioxidnak a katalitikus oxidációját vizsgálta V_2O_5 -ön, nem kapott a /17/ irodalomban leírtakkal megegyező eredményt.

Ismeretes, hogy a V_2O_5 katalitikus aktivitásának növelésére kis mennyiségű K_2SO_4 -t szoktak szennyezésként alkalmazni. A káliumszulfátnak a vanádiumpentoxid fajlagos ellenállására és a termoelektromotoros erejére gyakorolt hatása nem elhanyagolható, ami viszont lehetővé teszi, hogy a K_2SO_4 szerepére elektromos mérésekkel következtessünk. SURNEV és munkatársai /18/ 0,01 mol/g K_2SO_4 -t tartalmazó minták ellenállását és termoelektromotoros erejét mérték a hőmérséklet függvényében, és kísérleti eredményeik alapján a következőket állapították meg. A káliumszulfát 400°C -on kezd bediffundálni a V_2O_5 rácsába donor nivókat képezve a vezetési sáv alatt. A vizsgált hőmérsékleti tartományban, amely a katalízis hőmérsékletét is magában foglalja, ezek a nivók teljesen ionizáltak, tehát a káliumszulfát a vezetési sávban lévő elektronok koncentrációját megnöveli. Az előbb említett szerzők beszámolnak még az SO_2 és oxigén atmoszférákban végrehajtott

elektromos vizsgálataikról is. Az SO_2 és O_2 keveréke 1 torr nyomásnál az α termoelektromotoros erő növekedését okozza, ami valószínűen az oxigénnek a V_2O_5 rácsába való bediffundálásával kapcsolatos. Tiszta SO_2 ilyen változást nem hoz létre, hasonló a helyzet a levegő és a kéndioxid keverékében is közönséges nyomáson.

A szénhidrogének katalitikus oxidációja a legtöbb esetben keverékkatalizátorokon történik, amelyeknek a fázisösszetétele és így katalitikus tulajdonsága is az egyes komponensektől, azok mennyiségétől és a reagáló elegy összetételétől függ. A röntgendiffrakció, az EPR módszer és az infravörös vizsgálatok jól alkalmazhatók az ilyen keverékkatalizátor rendszerek fázisainak meghatározására és így módon más adatokkal összehasonlítva a reakciómechanizmus tisztázására.

A $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ és a $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ keverék oxid katalizátorok fázisösszetételét JOFFE és munkatársai /19/ röntgendiffrakciós úton vizsgálták, és kapcsolatot állapítottak meg a benzol oxidációs reakciójára vonatkozóan a katalizátorok aktivitása és fázisösszetétele között. Az elvégzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a katalizátor maximális aktivitása esetén a $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ egyfázisú rendszert alkot, amely megfelel a molibdén-

trioxid V_2O_5 -ben kialakuló szilárd oldatának. Az MoO_3 -nak az aktivitásra gyakorolt hatása feltehetően, a szilárd oldat képződése során, a kiindulási V_2O_5 rácsban fellépő defektusok és új elektronenergia szintek képződésével kapcsolatos. A Cr_2O_3 szerepét hasonlóan lehet értelmezni. Az idézett dolgozatban beszámolnak még a katalizátoroknak a reakció folyamán bekövetkező redukciójáról is.

A vanádiumpentoxid katalizátornak a xilol ftálsavanhidriddé történő oxidációs reakciójában bekövetkező szerkezetváltozását SIMARD és munkatársai /20/ röntgendiffrakciós úton vizsgálták. Megállapítást nyert, hogy a katalízis során a V_2O_5 redukálódik, egészen a $V_2O_{4,34}$ képlettel megadható fázisösszetételig. Azt tapasztalták, hogy a V_2O_5 és a $V_2O_{4,34}$ közötti, megfelelő fázisátmenetek esetén a legnagyobb katalitikus aktivitás.

A $V_2O_5 - MoO_3$ keverék oxid katalizátorok röntgenanalízisének fenti eredményét KAZANSZKIJ és munkatársai /21/ EPR módszerrel végzett vizsgálataikkal megerősítették. A tiszta V_2O_5 és a tiszta MoO_3 esetén EPR-jelet nem tapasztaltak. A maximális aktivitást mutató keverék katalizátorban (az MoO_3 -nak a V_2O_5 -ben kialakuló szilárd oldatában) a paramágneses rezonancia megjelenése

a szerzők véleménye szerint vagy az Mo^{6+} vagy pedig a V^{5+} ionok redukciójával kapcsolatos. A négy vegyértékű vanádium ionok megjelenése a V_2O_5 kristályrácsában szennyezési szintek megjelenésére vezet, ami az oxid elektromos tulajdonságainak, illetve a katalitikus aktivitásának a megváltozását eredményezi. Az EPR-jel intenzitása és a katalitikus aktivitás között egyértelmű kapcsolatot találtak.

EZSKOVA és munkatársai /22/ keverék oxid katalizátorok ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Co}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Rb}_2\text{O}$) tanulmányozásához kombináltan alkalmazták a röntgenanalízis, az EPR és a kontakt potenciálkülönbség mérésének módszerét. Eredményeiket a következő módon lehet összegezni. A keverék katalizátorok egyik csoportjában, ahová a $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ rendszerek tartoznak, a második komponens nem nagy mennyiségének (30 mol% MoO_3 , illetve 1 mol%-nál kisebb mennyiségű Cr_2O_3 -nak) a V_2O_5 -höz való hozzáadásakor szilárd oldatok keletkeznek, amelyek V^{4+} ionokat tartalmaznak. A molibdéntrioxid, illetve a krómtrioxid komponensek mennyiségét az említett százalékos arányig növelve a katalizátorok aktivitása és szelektivitása nő, az elektronok kilépési munkája szintén megnövekszik. A $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Co}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$,

$V_2O_5 + Li_2O$, $V_2O_5 + Rb_2O$ rendszereknél a második komponens kis mennyiségének pl. 5 mol% P_2O_5 -nek a hozzáadása kémiai vegyületek keletkezését eredményezi, ami együttjár a katalizátorok aktivitásának és szelektivitásának a csökkenésével. Általában megállapítható tehát, hogy a legnagyobb aktivitással és szelektivitással a V^{4+} ionokat tartalmazó és vanádiumpentoxid kristályrácsu szilárd oldatok rendelkeznek. A V^{4+} ionok szerepe úgy értelmezhető, hogy azok vagy adszorpciós centrumok szerepét töltik be, vagy pedig a V_2O_5 elektronsajátságait megváltoztató szennyezési centrumokként viselkednek. Meg kell azonban jegyezni, hogy mindezek a megfontolások csupán a benzolnak maleinanhidriddé történő oxidációjára vonatkoznak.

Az MoO_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 tartalmu vanádiumpentoxid katalizátorok szerkezetére vonatkozó további információt adnak ZAJCEV és munkatársainak /23/ infravörös spektroszkópiai vizsgálatai. Az infravörös spektrumoknak más irodalmi adatokkal /24/ való összehasonlítása alapján arra a következtetésre jutottak, hogy ezek a keverék oxid katalizátorok kettős ($V = O$, $Mo = O$) és jelentős mértékben kovalens jellegű, egyszerű ($-O-V-O-$, $-O-Mo-O-$) kötések tartalmazzanak. A spektrumoknak a rendszer százalékos összetételétől függő változása

alapján az oxidok fázisösszetételére következtettek, az eredmények egyezést mutatnak a röntgenszerkezeti vizsgálatok eredményeivel.

Az SO_2 katalitikus oxidációjakor felhasznált vanádiumpentoxid katalizátorokban a már említett K_2SO_4 helyett $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (káliumpiroszulfát) is szerepelhet promotorizáló anyagként. A $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ rendszert BAZAROVA és munkatársai /25/ vizsgálták infravörös spektroszkópiai módszerrel az SO_2 katalitikus oxidációjának megfelelő reakciókörülmények között. Megállapították, hogy a reagáló gázkezelet összetételétől és a hőmérséklettől függően a vanádium-vegyületek egész sora képződik:

$6\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{SO}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3$. A hőmérséklet csökkenésével a katalizátorban megkötött SO_3 mennyisége nő, így pl. 610°C -on az SO_3 tartalomban alig észlelhető változás, míg 350°C -on az eredeti SO_3 tartalom megkétszereződik. A reagáló gázelegyet összetételétől függ a V^{4+} és a V^{5+} ionok aránya a katalizátorban. Amennyiben a reakcióelegyet magas SO_3 -tartalommal rendelkezik, akkor a négy-vegyértékű vanádium kis mennyisége található a katalizátorban, redukáló gázelegyet (magas SO_2 -koncentráció) esetén és 420°C -nál a vanádium teljes mennyisége négy-vegyértékű ion alakjában van jelen.

A vanádiumpentoxid rácsában lévő oxigénnek a katalitikus folyamatokban betöltött szerepére Clark /16/ és Joffe /19/ utalnak, Simard /20/ pedig egyértelműen kimutatta a V_2O_5 redukcióját, végső redukált terméként $V_2O_{4,34}$ -nek megfelelő fázisösszetételt kapott. Érdekesnek látszott megvizsgálni azt a kérdést, hogy a V_2O_5 rácsában milyen kötési állapotban lévő oxigén cserélhető ki könnyen, vagyis, hogy melyik oxigén reakcióképes a katalízisben.

TARAMA és munkatársai /26/ feltételezik, hogy a V_2O_5 (010) hálózati síkjából kiemelkedő $V = O$ csoport (4.1. ábra) oxigén atomja könnyen kicserélhető a reagáló gázelegy oxigénatomjával. Az ily módon beépült reakcióképes oxigén könnyen átmegy a reakciótermékbe. Ez a feltételezés elátámasztaná WEISS és munkatársai /27/ által javasolt elképzelést is, amely szerint a katalitikus folyamatok "oxidációs-redukációs" mechanizmus szerint mennek végbe.

A vanádiumpentoxid oxigénjének a katalitikus oxidáció folyamán történő kicserélésére KERA és munkatársai /28, 29/ infravörös spektroszkópiai módszert alkalmaztak, kiegészítve azt az izotópos nyomjelző technikával. A vanádiumpentoxidban izotópos oxigéncserét vé-

geztek O^{18} -at tartalmazó oxigén és széndioxid keverékével, különböző hőmérsékleteken ($290^{\circ}C$, $370^{\circ}C$, $410^{\circ}C$, $450^{\circ}C$ -on). Ezután a V_2O_5 -ot káliumbromidba ágyazva tablettazták és mérték az infravörös spektrumát. Az 1019 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező sávot a $V = O^{16}$, a 962 cm^{-1} -nél megfigyelhető sávot pedig a $V = O^{18}$ csoport vegyértékrezgéseinek tulajdonították. Az izotóposan kezelt mintákban a 985 cm^{-1} hullámszám-értéknél fellépő gyenge sávot nem értelmezték. A 818 cm^{-1} -nél megfigyelhető abszorpciós maximumnak a V-O-V csoport vegyértékrezgéséhez való hozzárendelése nehézséget okozott, mivel a sáv izotópos eltolódását nem tapasztalták. E sáv természetének megállapítására felvették az O^{18} -cal dúsított minta kompenzált spektrumait is és 780 cm^{-1} hullámszámnál mindig tapasztaltak egy elnyelési sávot. Az izotópos helyettesítéssel kapott eltolódást azzal a feltevéssel határozva meg, hogy az ismeretlen csoport redukált tömege a V-O-V csoportéval egyezik meg, a sávnak 771 cm^{-1} -nél kellett volna megjelenennie. Az eltérést a szerzők annak tulajdonították, hogy a V-O-V csoport vegyértékrezgéseit befolyásolják a kristályrács V-O-V hálózati síkjában fellépő más irányú rezgések is. A $V = O$ csoportban bekövetkező izotópos csere mértékének a meghatározására kalibrációs görbéket határoztak meg úgy, hogy az 1019 cm^{-1} -nél jelentkező sáv abszorpció-

háromféle lehetőséget kell tekintetbe venni: az oxigén-csere végbemehet

- I. a V-O-V hálózati síkban,
- II. a V-O-V hálózati síkkal párhuzamosan a $V = O$ csoporton keresztül,
- III. a hálózati síkra merőlegesen.

Az I. csere a II. és III.-hoz viszonyítva a leggyorsabban megy végbe. A II. utón lejátszódó folyamat két részlépésből áll; a $V = O$ csoportok egymás közötti, valamint a $V = O$ és a V-O-V csoportok közötti oxigén-cseréből.

KETELAAR /31/ és GILLIS /32/ szerkezetvizsgálatai alátámasztották a szerzők ama feltételezését, hogy a diszlokációk közelében a $V = O$ és a V-O-V csoportokban található oxigén a kristály (010), (001) és (100) síkjában a cserére vonatkozóan azonos természetűnek mutatkozik. A fenti eredmények a vanádiumpentoxid katalitikus hatása tekintetében azt jelentik, hogy mind a felületen, mind pedig a térfogatban bekövetkező oxigén-cserének szerepe van a katalízisben. A katalitikusan aktív csoportnak korábban csak a (010) felületbe benyúló $V = O$ csoportot tekintették. Kera és munkatársai szerint a katalitikusan aktív csoportok valószínűleg a diszlokációk közelében találhatók, és így az (100), valamint a

(001) felület oxigénfajtái szintén katalitikusan aktívak lehetnek.

A hangyasav adszorpcióját vanádiumpentoxidon ADACHI és munkatársai /33/ vizsgálták szintén infravörös technikával. A folyamat lejátszódására javasoltak egy dinamikus modellt, amely szerint a $V=O$ és a $V-O-V$ csoportok a (010) síkban egymásba alakulhatnak a reagáló anyag adszorpciója és deszorpciója révén. Ez a modell a diszlokációknak a katalízisben betöltött szerepével foglalkozó /28/ irodalom alapján helyesnek tekinthető.

A V_2O_5 katalitikus tulajdonságára vonatkozó sokoldalú vizsgálatok lehetővé tették több katalitikus reakció mechanizmusának tisztázását. Így pl. a benzolnak maleinanhidriddé történő oxidációja Joffe és munkatársainak /34/ vizsgálatai szerint a következő módon megy végbe:

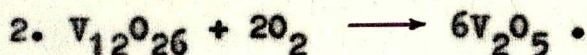
1. A benzol nagyobbik része oxidálódik a V_2O_5 felületén adszorbeált oxigénnel.
2. A benzol kisebbik része pedig a V_2O_5 kristályrácsában lévő oxigén felhasználásával oxidálódik.
3. A kapott reakciótermék, a maleinanhidrid jól adszorbeálódik a V_2O_5 felületén (jóval nagyobb mértékben, mint az oxigén vagy a benzol).

4. A benzolnak az adszorbeált oxigénnel történő oxidációja jóval nagyobb sebességű, mint a V_2O_5 oxigénjével.

A V_2O_5 rácsában közben lejátszódó fázisátmenettel kapcsolatos folyamatok a következők:



A V_xO_y fázisösszetétele Simard /20/ szerint megfelel a $V_2O_{4,34}$ (vagy $V_{20}O_{26}$) képlettel jellemzett vegyületnek.



Az SO_2 katalitikus oxidációjára vonatkozóan Butler /6/ megállapította, hogy a reagáló gázelegy elektront ad át a V_2O_5 felületi rétegének; Surnev és munkatársai /18/, illetve Bazarova és munkatársai /25/ tisztázták a K_2SO_4 , illetve a $K_2S_2O_7$ promotorizáló anyagok szerepét. Megoldatlan maradt az a kérdés, hogy az SO_2 a V_2O_5 felületén kemisorbeálódik-e, vagy pedig fizikai adszorpció révén kötődik meg. Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok CRAWFORD /35/ szerint alkalmasak a kérdés eldöntésére, ugyanis a gáz vagy folyadék molekuláinak adszorpciójakor a felület perturbáló hatása következtében az abszorpciós sávok frekvenciái megváltoznak. A frekvenciaeltolódás nagysága alapján el

lehet dönteni, hogy fizikai adszorpcióról vagy pedig kemisorpcióról van-e szó.

A V_2O_5 rácsában lévő oxigénnek a katalitikus oxidációs folyamatokban való részvételét több reakciónál megemlítik. Nem foglalkoznak azonban részletesebben azzal a kérdéssel (a /28/ dolgozat szerzői kivételével), hogy milyen helyzetben lévő oxigén atom a reakcióképes.

Az elmondottak világossá teszik, hogy az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokból igen sok információt nyerhetünk a V_2O_5 katalitikus tulajdonságaira vonatkozóan. Az is kiderül azonban, hogy még számos kérdés nyitva maradt, illetve számos javaslat megerősítésre vár. A következő részben leírt vizsgálataink újabb eredményekkel, illetve adalékokkal kívánnak hozzájárulni a még megoldatlan kérdések tisztázásához.

III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

Ebben a részben a szűkebb értelemben vett mérési eredményeken kívül kissé részletesebben tárgyaljuk a minták készítésével és a spektrumok felvételével kapcsolatos kérdéseket. Az utóbbival összefüggésben röviden be kívánjuk mutatni az UR-20 infravörös spektrofotómeter működését is.

5. Minták készítése

A szilárd anyagok többségénél az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok jól elvégezhetők úgy, hogy paraffinolaj segítségével belőlük szuszpenziót készítünk, vagy káliumbromidba ágyazva tablettává préseljük. A V_2O_5 anyagnál az utóbbi megoldást alkalmaztuk. A méréseinkhez szükséges mintákat analitikai tisztaságu, Reanal gyártmányu V_2O_5 porból és spektroszkópiai tisztaságu, Merck gyártmányu KBr-ből készítettük. Abból a célból, hogy az abszorpciós spektrum szemcsemérettől való függését vizsgálhassuk, el kellett választani egymástól a különböző télagos mérettel rendelkező szemcséket. Ezt a feladatot egyrészt szitasorozat felhasználá-

sával, másrészt ülepitéses módszer alkalmazásával oldottuk meg. A szitasorozat segítségével olyan szemcséket sikerült elkülöníteni, amelyek egyenértékű átmérője a $40 - 45 \mu$, $45 - 63 \mu$, $63 - 80 \mu$ és $80 - 90 \mu$ értékekkel jellemzett tartományokba esnek (az egyenértékű átmérő olyan gömb átmérője, amely valamely művelet alkalmazásával ugyanugy reagál a külső hatásokra, mint a szabálytalan alaku részecske).

A 40μ -nál kisebb átlagos átmérővel rendelkező szemcsék elválasztása az Andreasen-féle ülepitő készülékkel lehetséges a következő elv alapján. A szuszpenzióban a szilárd részecskék ülepedési sebességét a Stokes-féle egyenlet felhasználásával adhatjuk meg:

$$v = kr^2 \quad (5,1)$$

ahol

$$k = \frac{2}{9} g \frac{\rho_s - \rho_f}{\eta},$$

ρ_s a szilárd anyag sűrűségét, ρ_f a közeg sűrűségét, η a közeg belső súrlódási tényezőjét, r a részecskék sugarát jelenti. A részecskék sugarára vonatkozóan még egy egyenletet megadhatunk. Ha az ülepedésben lévő szuszpenzió h magasságu oszlopának alsó részéből, a h -hoz képest kicsiny Δh vastagságu réteget az ülepedés kezdetétől számított t idő múlva elkülönítünk, ak-

kor ebben a rétegben mindazok a részecskék képviselve lesznek, amelyeknek ülepedési sebessége kisebb, mint h/t , vagyis, amely részecskéknek a sugarára fennáll az (5,1) alapján:

$$r < \frac{h}{kt} \quad (5,2)$$

Az (5,2) egyenlet felhasználásával ki tudjuk számítani azokat az időket, amelyek elteltével az elkülönített szuszpenzióban csak a meghatározott méretű szemcsék találhatók. A V_2O_5 por (amelyben a szitával elkülönített 0 - 40 μ tartományba eső, egyenértékű átmérőjű szemcsék találhatók) stabil szuszpenziójának elkészítésére különböző diszperziós közegeket (metilalkohol, etilalkohol, propilalkohol, amilalkohol, ciklohexanol, toluol, aceton, víz, illetve ezek különböző százalékos összetételű keverékei) próbáltunk ki és a legstabilabb diszperz rendszert ciklohexanolban kaptuk. Az elkülönített szemcsék méreteit és az (5,2) egyenlet segítségével számított ülepitési időket az 5.1. táblázatban foglaltuk össze. Megemlítjük, hogy a diszperziós közeg eltávolítása vízfürdőn való forralással történt. A megmaradt anyagot kiizzítottuk (kb. 400°C-on) és exsiccatorban tároltuk. Az elválasztás során a V_2O_5 nem alakult át,

amiről úgy győződünk meg, hogy az elválasztott anyag színét összehasonlítottuk a kiindulási V_2O_5 por színével (ez a bizonyíték elegendő, ugyanis a V_2O_5 por színe érzékenyen reagál a vanádium oxidációs fokában bekövetkező változásokra).

A V_2O_5 porban előforduló szemcsék nem gömb alakúak, így az egyenértékű átmérő helyett sokkal inkább jellemző a szemcsékre a fajlagos felület (ami a katalizátorként használt anyagoknak nagyon fontos adata). A fajlagos felület meghatározására a Brunauer - Emmett - Teller - (BET) egyenletet használtuk fel, amely lényegében fizikai adszorpción alapul. A BET-egyenletnek

5.1. táblázat

A szemcsék egyenértékű átmérője (μ)	Ülepítési idő (óra)
0 - 36	2,17
0 - 32	2,64
0 - 28	3,30
0 - 24	4,30
0 - 20	5,91
0 - 16	10,19
0 - 12	14,88
0 - 8	31,73
0 - 4	119,97

a felületmeghatározásokra alkalmas linearizált alakja (ha az adszorpciós rétegek száma nem korlátozott) a következő:

$$\frac{p_e}{v_a(p^0 - p_e)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{p_e}{p^0} \quad (5.3)$$

ahol p_e az adszorpciós egyensúlyi nyomás, p^0 az adszorptívum gőznyomása az izoterma hőmérsékletén, v_m az egy molekula borításhoz szükséges adszorbeált anyag mennyisége; C pedig a következő egyenlettel értelmezhető:

$$C = \exp \frac{Q_1 - Q_2}{R T}$$

ahol a $Q_1 - Q_2$ az ún. netto adszorpciós hő, vagyis az első adszorbeált réteg adszorpciós hőjének és az adszorptívum párolgáshőjének a különbsége. Itt nem kívánjuk részletezni, hogy milyen készülékkel végeztük a felületmeghatározást, illetve magának a számításnak a menetét, csupán megemlítjük, hogy a nitrogéngázt adszorbeáltattunk a V_2O_5 felületén és az izotermákat a cseppfolyós levegő hőmérsékletén vettük fel. A mérés eredményeit az 5.2. táblázatban foglaltuk össze. A 20 μ -nál kisebb méretű frakciók fajlagos felületének meghatározása nem volt lehetséges a rendelkezésre álló kis anyagmennyiség miatt.

5.2. táblázat

A szemcsék egyenértékű átmérői	Fajlagos felület
(μ)	(m^2/g)
0 - 20	3,610
0 - 24	3,063
0 - 28	2,991
0 - 32	2,846
0 - 36	2,745
0 - 40	2,728
40 - 45	2,538
45 - 63	2,332
63 - 80	2,082
80 - 90	2,077

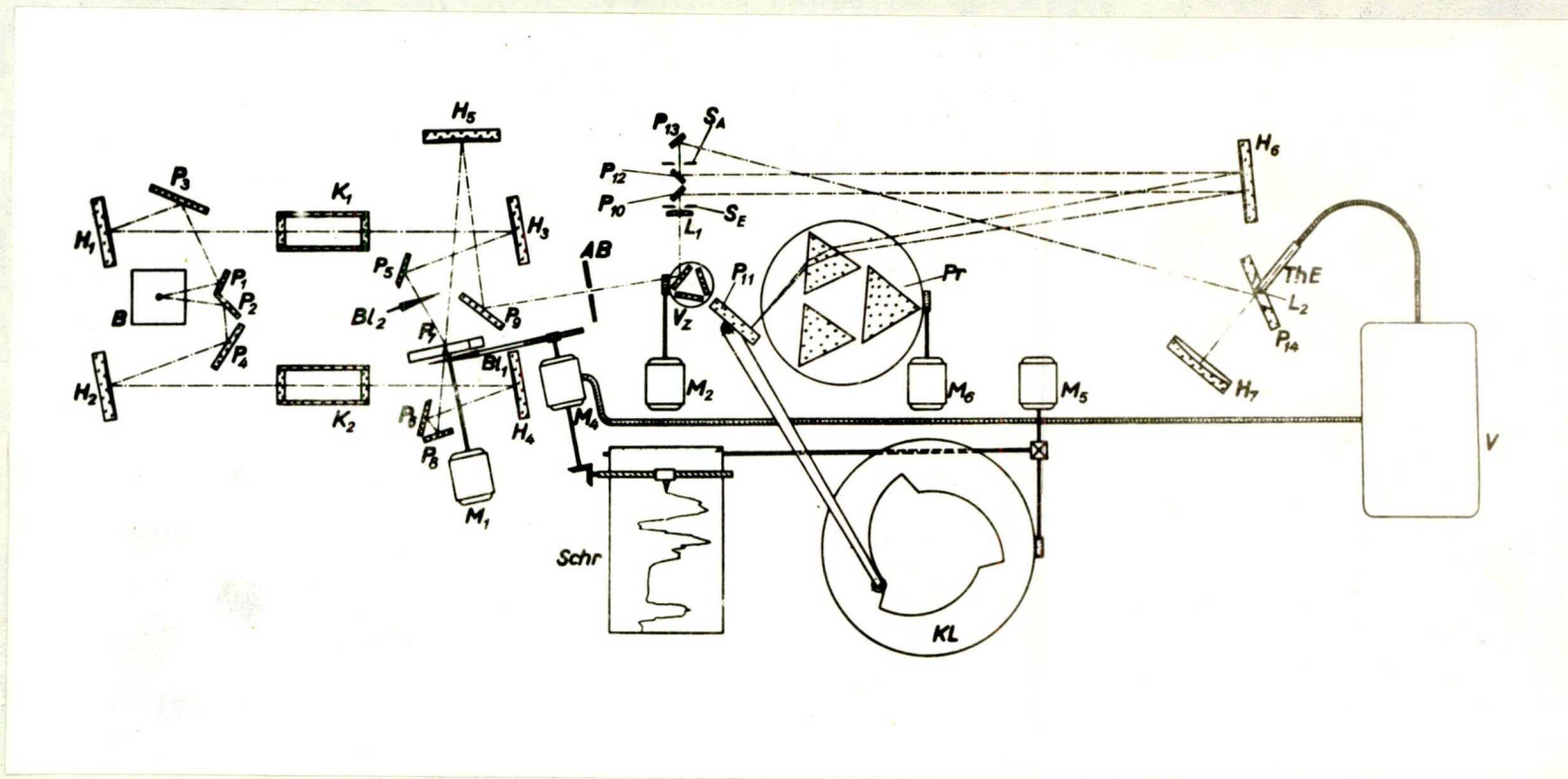
A minták készítéséhez szükséges káliumbromidot felhasználás előtt kiszáritottuk, mivel a poralaku KBr rendkívül higroszkópos. A szárítást úgy végeztük el, hogy az anyagot 5 órán keresztül tartottuk egy $150^{\circ}C$ hőmérsékletre beállított szárítószekrényben, majd ezután exsiccátorban tároltuk a felhasználásig.

A tablettákhoz szükséges mennyiségű anyagokat (V_2O_5 és KBr, az utóbbiból mindig 800 mg-ot) analitikai mérle-

gen mértük le. A KBr ágyazó anyagban a V_2O_5 egyenletes eloszlását kellett biztosítani ahhoz, hogy homogén mintákat kapjunk. A homogenizálást vibrátorral oldottuk meg azoknál a tablettáknál, amelyeknél nem volt követelmény, hogy a szemcseméret állandó maradjon. A V_2O_5 és a KBr megfelelő elkeverését a többi esetben egy csiszolt dugós üvegedényben történő rázással biztosítottuk. A keveréket ezután présformába helyeztük és a préselési folyamat megkezdése előtt a mintatérből kiszivattuk a levegőt egy rotációs pumpa segítségével, majd 220 kp/cm^2 nyomást alkalmazva a keveréket tablettává préseltük. A KBr por a nagy nyomás hatására átlátszó lemezzé folyt össze és magába zárta a V_2O_5 szemcséket. A tablettákat (amelyek minden esetben 20 mm átmérőjűek és 0,92 mm vastagságúak voltak) nem vettük ki a présgyűrűből, hanem azzal együtt helyeztük be a mérőkészülék mintatartójába. Az infravörös spektrum felvételét a következő pontban fogjuk tárgyalni.

6. Az infravörös spektrumok felvétele

Az előző pontban ismertetett módon készült minták infravörös spektrumainak a felvétele egy UR-20 infravörös spektrofotométerrel történt. A megfelelő sugármenet vázlatos rajzát a 6.1. ábra mutatja. Az ábrán a B-vel jelölt sugárforrás egy szilitrúd. A P_1 , P_2 , valamint



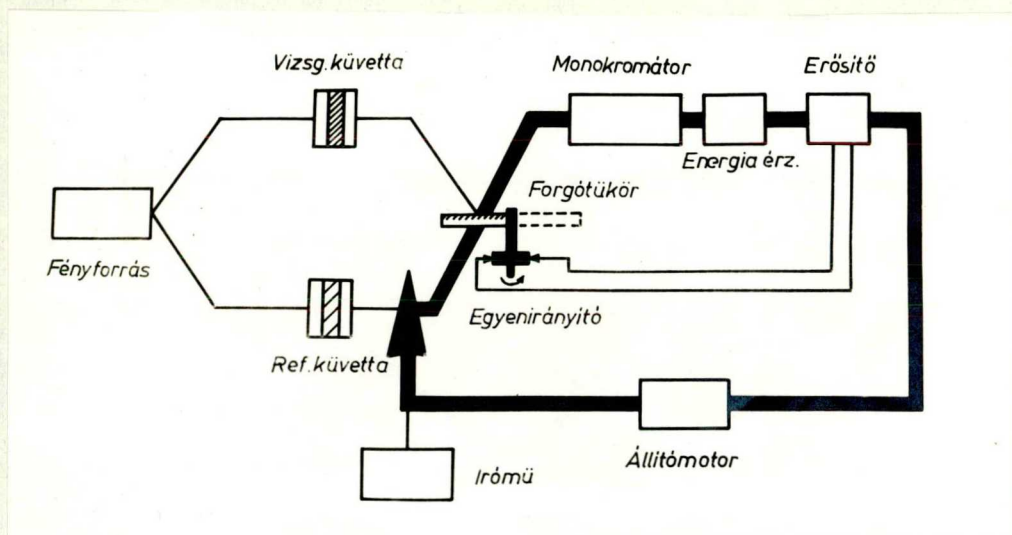
6.1. ábra

Optikai sugármenet az UR-20 infravörös spektrofotométerben

a P_3 , P_4 siktükrök és a H_1 , H_2 homoru tükrök a sugárforrásnak majdnem ugyanazt a helyét képezik le a K_1 (vizsgálandó) és a K_2 (összehasonlító) küvettákon keresztül. A H_3 és H_4 homoru tükröknek, valamint a P_5 , P_6 , P_8 siktükröknek az a feladata, hogy a sugárforrás képét a P_7 forgó szektortükrör síkjában hozzák létre. A forgó szektortükrör négy, egyenként 90° -os szektorból áll, amelyek úgy vannak elhelyezve, hogy egymás után mindig egy tükröző és egy áteresztő szektor következik. A K_1 , illetve a K_2 küvettákon áthaladó mérő-sugár, illetve összehasonlító sugár így váltakozva képeződik le a H_5 homoru tükrör segítségével a P_9 siktük-rön keresztül az AB aperturablendére. Az AB apertura-blendéről a sugarak a Vz előfelbontóra jutnak. A Vz előfelbontó egy siktükörből és két reflexiós szűrő-ből áll, amelyek a hullámszám tartománynak megfelelően kapcsolódnak be a sugármenetbe, és a szórt fény csökkentésére szolgálnak a hosszuhullámu spektrumtartomány-ban. Az L_1 káliumbromid lencse 2 : 1 nagyításu képet hoz létre a monokromátor S_E bemeneti részén. Az AB aperturablende az L_1 lencsén, valamint a P_{10} siktük-rön és a H_6 homoru tükrön keresztül képeződik le a prizma szimmetriasíkjában. A különböző anyagból (KBr,

NaCl, LiF) készült prizmák a hullámszám-tartománytól függően fordulnak be a sugármenet útjába. A sugárzás a P_{11} Littrov-tükörön való reflexió után még egyszer áthalad a prizmán, majd a H_6 homorú tükör a P_{12} siktükörön keresztül a monokromátor S_A kimeneti résének síkjában hozza létre a spektrumot. A P_{11} Littrov-tükörnek egy spektrum felvétele során úgy kell forognia, hogy a spektrum végigvándoroljon az S_A kilépő résen. A Littrov-tükör forgását a KL vezérlőtárcsa szabályozza, amelynek görbéi a prizmák diszperziólefutásának megfelelő módon úgy vannak kialakítva, hogy a spektrum egyenletes regisztrálását biztosítsák. A kilépő részt elhagyó, megközelítően monokromatikus sugárzás a P_{13} és P_{14} siktükrökön keresztül a H_7 konkáv tükörre esik, amely az S_A kilépő részt 1 : 7,5 arányban kicsinyítve képezi le a ThE termoelem bemeneti felülete mögött. A termoelemen lévő L_2 káliumbromid lencse ezt a képet tovább kicsinyíti és a kilépő rész 1 : 15 arányban kicsinyítve jelenik meg a termoelem felfogó felületén. A Bl_1 mérőblende, amelyet a vezérlő berendezés kimenete vezérel, a két sugármenetben az energia kiegyenlítésére szolgál. A Bl_2 egy korrekciós blende, amelyet a mérősugármenet útjába beforgatva az írószerkezet 100 %-os vonalát tudjuk rögzíteni.

A készülék kétsugaras és egysugaras üzemmódban egyaránt használható. Kétsugaras üzemmódban a készülék működési elvét a 6.2. ábrán adtuk meg. A szabályozó áramkör (a 6.2. ábrán vastagabb vonallal jelöltük) a sugárfluxust az összehasonlító sugármenetben úgy állítja be, hogy a mérősugármenetből és az összehasonlító sugármenetből a sugárzásfelfogóra jutó sugárfluxus mindig egyenlő legyen. A vezérlő érték tehát a hullámszámtól és mintától függő változó sugárfluxus a mérősugármenetben, az előírt érték pedig a kb. mindig egyenlő sugárfluxus az összehasonlító sugármenetben.



6.2. ábra

Az UR-20 infravörös spektrofotométer működési elve
kétsugaras üzemmódban

Az egysugaras üzemmódban a mérősugármenet zárva van. A szabályozó áramkör ebben az esetben az összehasonlító sugármenetben jelentkező sugárfluxust a spektrumon való végighaladáskor mindig úgy állítja be, hogy a sugárzásfelfogón az általa létrehozott feszültség mindig egyenlő legyen egy konstans összehasonlító feszültséggel. A konstans összehasonlító feszültséget az egysugaras üzemmódban egy magnetoelektromos generátor szolgáltatja. A vezérlő érték jelen esetben a hullámszámtól független konstans összehasonlító feszültség, az előírt érték az összehasonlító sugármenetben jelentkező sugárfluxus.

A készülék teljesítőképességét, illetve a felvett spektrumok jóságát három tényező határozza meg:

- a) a feloldóképesség,
- b) a transzmissziófok mérési pontossága,
- c) a regisztrálás időtartama.

a) A készülék feloldóképességét a belépő és kilépő rés szélessége szabja meg. A belépő és kilépő résszélesség mindig megegyezik és értéke a KBr-tartomány kezdetén a legnagyobb (7,5 mm), az NaCl-tartományban, a 4000 cm^{-1} hullámszámnál pedig a legkisebb (10 μ). Az egyes résszélességeknek, illetve a hozzájuk tartozó

résprogramoknak más-más energianívó felel meg a sugárzásfelfogón. Egy spektrum felvétele során a beállított résprogramnak megfelelő résszélesség úgy változik, hogy konstans transzmissziófok mellett a termoelemre jutó sugárfluxus az egész spektrumtartományban közelítőleg állandó maradjon. A regisztrálás megvalósítható rögzített résprogrammal is, ilyenkor a résszélesség nem változik a spektrumon való végighaladás során. Az alkalmazott résprogramot a kívánt feloldásnak megfelelően kell kiválasztani. A feloldóképesség meghatározásánál az s geometriai résszélességnek és az s' spektrális résszélességnek van fontos szerepe. Az s' spektrális résszélességet az s geometriai résszélességből egy közelítő formula segítségével lehet meghatározni:

$$s' [cm^{-1}] = \frac{\bar{\nu}^2 (1 - n^2 \sin^2 \varphi/2)^{\frac{1}{2}}}{4 \sin \varphi/2 \frac{dn}{d\lambda}} \cdot \frac{s}{f} + F(s) \frac{\bar{\nu}}{2b \frac{dn}{d\lambda}} \quad (6,1)$$

ahol n a vizsgált $\bar{\nu}$ hullámszámnál (cm^{-1}), illetve λ hullámhossznál (μ) a prizma törésmutatója, a $dn/d\lambda$ a prizma anyagának diszperziója (μ^{-1} mértékegységben kifejezve), φ a prizma törési szöge, b a prizma bázishossza, f a kollimátortükör gyújtótávolsága. Az $F(s)$ egy olyan függvény, amelynek értéke az $s = 0$ -nál 0,89, és minden olyan s -nél, amelynél a formula első tagja

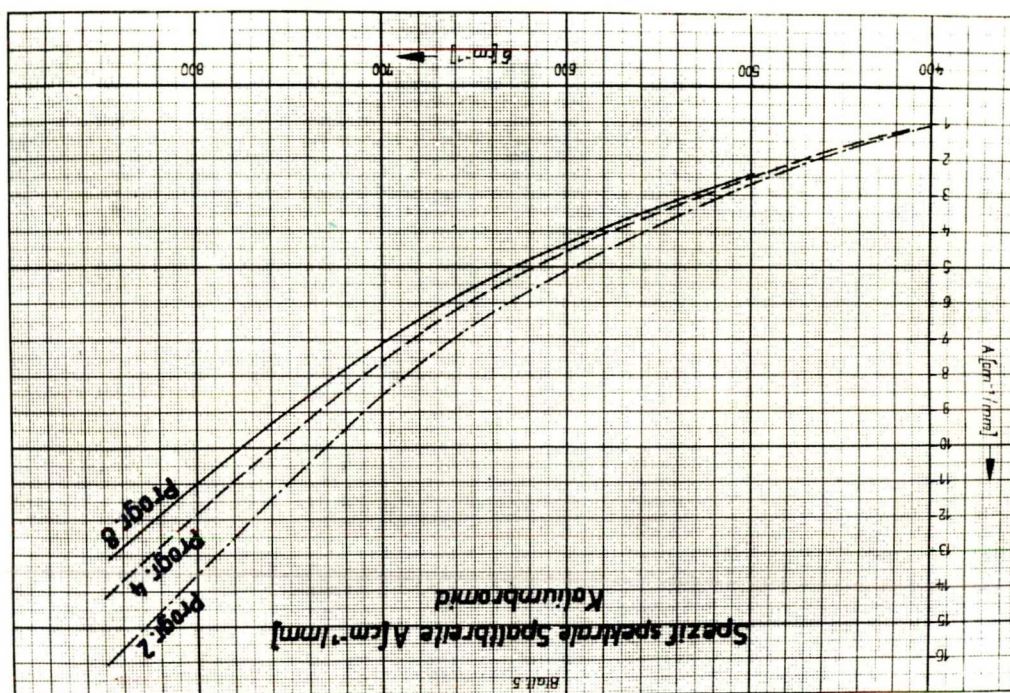
nagyobb, vagy egyenlő mint $\frac{\bar{v}}{2b \frac{dn}{d\lambda}}$, $F(s)$ értéke 0,5. A (6,1) egyenlet jobb oldalának első tagja a szögdiszperzióon keresztül a véges sáv szélességnek a feloldóképességre gyakorolt hatását adja vissza, a második tagja pedig a prizmaának a végtelen kis résszélességre vonatkozó felbontóképességét veszi tekintetbe. Az s geometriai résszélesség kívánt értékeit és a hozzájuk tartozó s' spektrális résszélességeket a KBr prizmaára vonatkozóan a 6.3. ábrán tüntettük fel a készülék 2-es, 4-es és 8-as résprogramjaira vonatkozóan. Két egyenlő erősségű sáv még megkülönböztethető, ha maximumaik legalább a résprogram által meghatározott s' minimális értékének megfelelő távolságban vannak és közöttük az abszorpció a maximális értéknek legalább a 20 %-ával csökken. A feloldóképesség természetesen függ a spektrum alakjától is.

b) A transzmissziófok mérési pontosságát a jelerősítésnek a zajszinthez való viszonya szabja meg. A jelerősség kapcsolatban van a résszélességgel, így a jel/zaj viszony jelentős mértékben függ az alkalmazott résprogramtól. Szűk résprogramok kis energiát szolgáltatnak, így az erősítés mértékét fokozni kell ahhoz, hogy a beállítómotor elérhesse az abszorpció sáv regisztrálásához szükséges nagy utánállítási sebességet. Az erősítés növelése egyidejűleg a zaj felerősítését ered-

6.3. ábra

Az a geometriai résszelések és a hozzájuk tartozó
 s' spektrális résszelések KBr prizma vonatkozásán

2-es, 4-es és 8-as résszelésprogramnál



ményezi, ami fokozza a regisztrálás nyugtalanságát. Az írás nyugtalansága csökkenthető, ha a spektrumot lassan regisztráljuk, mivel ekkor a beállítómotor kisebb utánállítási sebessége is elegendő az abszorpció sávok kiírásához. Rögzített résprogramoknál is az írás nyugtalansága a kiegyenlítő rendszer utánállítási sebességétől függ.

A zajfeszültségnek a transzmisszió mérési pontosságára gyakorolt hatását csökkenthetjük kedvező időkonstans beállításával. A 6.1. táblázatban megadtuk

6.1. táblázat

Sp Z	1,4	2	4	8
1		$R \leq 64 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{perc}}$	$R \leq 400 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{perc}}$	$R \leq 400 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{perc}}$
2		$R = 25 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{perc}}$	$R = 64 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{perc}}$	$R = 160 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{perc}}$
3	$R = 4 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{perc}}$	$R = 6,4 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{perc}}$		

a különböző Sp résprogramok és a különböző R regisztrálási sebességek esetén a kedvező Z időkonstansoknak az értékeit. A táblázatból látható, hogy állandó felbon-

tás esetén a regisztrálási sebesség csökkentésekor (ami megfelel a jelfeszültség lassabb időbeli változásának), nagyobb időkonstansok alkalmazásával a zajfeszültség impulzuscsúcsait ellaposíthatjuk.

Az írás nyugtalanságát és így a transzmissziófok regisztrálási pontosságát az írásidő is befolyásolja. Az írásidőt a kívánt feloldóképességgel és a megfelelő regisztrálási sebességgel összhangba kell hozni. A 6.2. táblázatban megadtuk azokat az S írásidőket, amelyek az adott Sp résprogram és R_{max} maximális regisztrálási sebesség esetén a legkedvezőbbek.

Ha a regisztrálási sebesség az írásidőhöz és a

6.2. táblázat

$S \backslash Sp$ ($\frac{sec}{0-100\%}$)	1,4	2	4	8
1		$R_{max} = 64 \frac{cm^{-1}}{perc}$	$R_{max} = 160 \frac{cm^{-1}}{perc}$	$R_{max} = 400 \frac{cm^{-1}}{perc}$
16	$R_{max} = 2,5 \frac{cm^{-1}}{perc}$	$R_{max} = 6,4 \frac{cm^{-1}}{perc}$	$R_{max} = 25 \frac{cm^{-1}}{perc}$	R
64	$R_{max} = 0,4 \frac{cm^{-1}}{perc}$	$R_{max} = 1,0 \frac{cm^{-1}}{perc}$		

feloldóképességhez viszonyítva túl nagy (pl. amikor rövid idő alatt egy áttekintő spektrumot szeretnénk nyerni), akkor az író toll a valódi sávalakot már nem tudja követni, így a spektrum torzultan regisztrálódik. A torzulási hibák a késleltető bekapcsolásával csökkenthetők.

A transzmissziók mérési pontosságát nagy abszorpciójú anyagoknál egy kiegészítő kompenzációs blende segítségével növelhetjük. A kompenzációs blende az összehasonlító sugármenet áteresztőképességét 0 - 85 % között szabályozza. Megfelelő regisztrálási feltételeknél egy spektrum felvétele még 2 - 3 % mérőenergia esetén is lehetséges. A kiegészítő kompenzációs blende az intenzitásvesztést, tehát 15 %-tól 98 %-ig kompenzálja. A transzmissziók skála megfelelő nyújtófaktorra 15 % esetén 1,2 és 98 % esetén 50.

c) A regisztrálás időtartamát a regisztrálási sebesség határozza meg. A regisztrálási sebesség a vizsgált spektrum alakjától függően változik. Meredek oldalakkal bíró, éles sávok kisebb regisztrálási sebességet követelnek meg, mint a lapos menetű sávok. A soksávú spektrumok szintén kisebb regisztrálási sebességet igényelnek. A 6.1. és 6.2. táblázatokban összefoglaltuk azokat az R értékeket, amelyek egy spektrum felvétele során alkalmazott egyéb feltételek mellett a leginkább

megfelelőek.

Az elmondottakból látható, hogy a felvett spektrumok jóságát meghatározó tényezők nem függetlenek egymástól. A G mérési pontosság, az R regisztrálási sebesség és az A specifikus feloldóképesség (amely a spektrális résszélességgel az $s' = A s$ kapcsolatban van) között fennáll az

$$A^5 G^2 R = \text{konstans} \quad (6,2)$$

Összefüggés. Egy spektrum felvételénél a feloldóképességet és a mérési pontosságot szabadon választhatjuk, ugyanakkor a regisztrálási sebesség a (6,2) egyenlet miatt már csak meghatározott értékű lehet.

A KBr-be ágyazott V_2O_5 infravörös spektrumát kétsugaras üzemmódban vettük fel. A V_2O_5 -öt tartalmazó tablettákat a mérősugármenet útjába helyeztük, az összehasonlító sugármenet útját üresen hagytuk. A transzmissziófok abszolút értékének kiszámításához szükséges a tiszta KBr infravörös spektruma is, amelyet úgy nyertünk, hogy a káliumbromidból készült tablettát a mérősugármenet útjába helyeztük. A nagyobb V_2O_5 -tartalmu mintáknál a transzmissziófok pontos regisztrálása érdekében kompenzációs blendét használtunk. A 7. pontban közölt spektrumoknál a V_2O_5 transzmissziófokának meghatározásához figyelembe vettük egyrészt a

KBr transzmisszióját, másrészt a kompenzációs blende használata miatt jelentkező nyújtófaktort. Az abszorpciós sávok helyzetének a megállapítása viszonylag könnyű, mivel a készülék a spektrum regisztrálásával egy időben írja ki a skálát és a fény útjában található prizma kezdőbetűjét, továbbá jelöli a hullámszám értékeket. A regisztrálási feltételeket úgy választottuk ki, hogy nagy feloldóképességet és jó mérési pontosságot érjünk el. A 7. pontban közölt spektrumok felvételekor a következő regisztrálási feltételt alkalmaztuk: résprogram - 4, regisztrálási sebesség - $64 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{perc}}$, írásidő - 4 s/O - 100 %, a kompenzációs blende helyzete mintától függően változott.

7. Mérési eredmények

A V_2O_5 infravörös spektrumát 5000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} hullámszámtartományban vizsgáltuk. Az irodalmi adatok alapján ismeretes, hogy a KBr-be ágyazott V_2O_5 -por ebben a spektrumtartományban két, nagyon intenzív sávval és egy viszonylag széles abszorpciós sávval rendelkezik. Az intenzív abszorpciós sávokat a molekulában végbemenő vegyértékrezgésekkel hozzák kapcsolatba, a kiterjedt abszorpciós tartományt pedig a rácsrezgések-

nek tulajdonítják. A 7.1. táblázatban a különböző szerzők által az abszorpciós sávok helyzetére megadott hullámszám-értékeket tüntettük fel. A közölt értékek egy kivétellel (/15/) V_2O_5 porból készült mintákra vonatkoznak.

7.1. táblázat

Szerzők	A V_2O_5 minimális transzmissziójának megfelelő hullámszám-értékek (cm^{-1})		
Tourky, Hanafi és Zewel /36/	1020	825	
Frederickson és Hansen /37/	1020	825	
Barrachlough, Lewis és Nyholm /24/	1020	825	
Kera, Teratani és Hirota /28/	1019	818	600-500
Zajcev, Ezskova és Joffe /23/	1020	822	640-400
Hevesi, Abdullaev és /15/	Egykristály (E a)		
	1000	800	
Saját	1025	825	660-460

Hevesi és Abdullaev /15/ egykristályos mintán kapott mérési adatait összehasonlítás céljából közöltük.

Vizsgálatainknak az volt a célja, hogy megnézzük, milyen változás következik be az abszorpciós sávok helyzetében és alakjában, ha változtatjuk a V_2O_5 por szemcseméretét, illetve, ha növeljük a mintákban található V_2O_5 mennyiségét. E kérdésekkel az irodalomban nem nagyon foglalkoztak, legfeljebb csak érintették. Ha arra gondolunk, hogy a katalitikus folyamatokban pl. milyen fontos szerepe van a fajlagos felület nagyságának (ami a szemcseméret növekedésével csökken), akkor az említett problémák jelentősége nyilvánvaló.

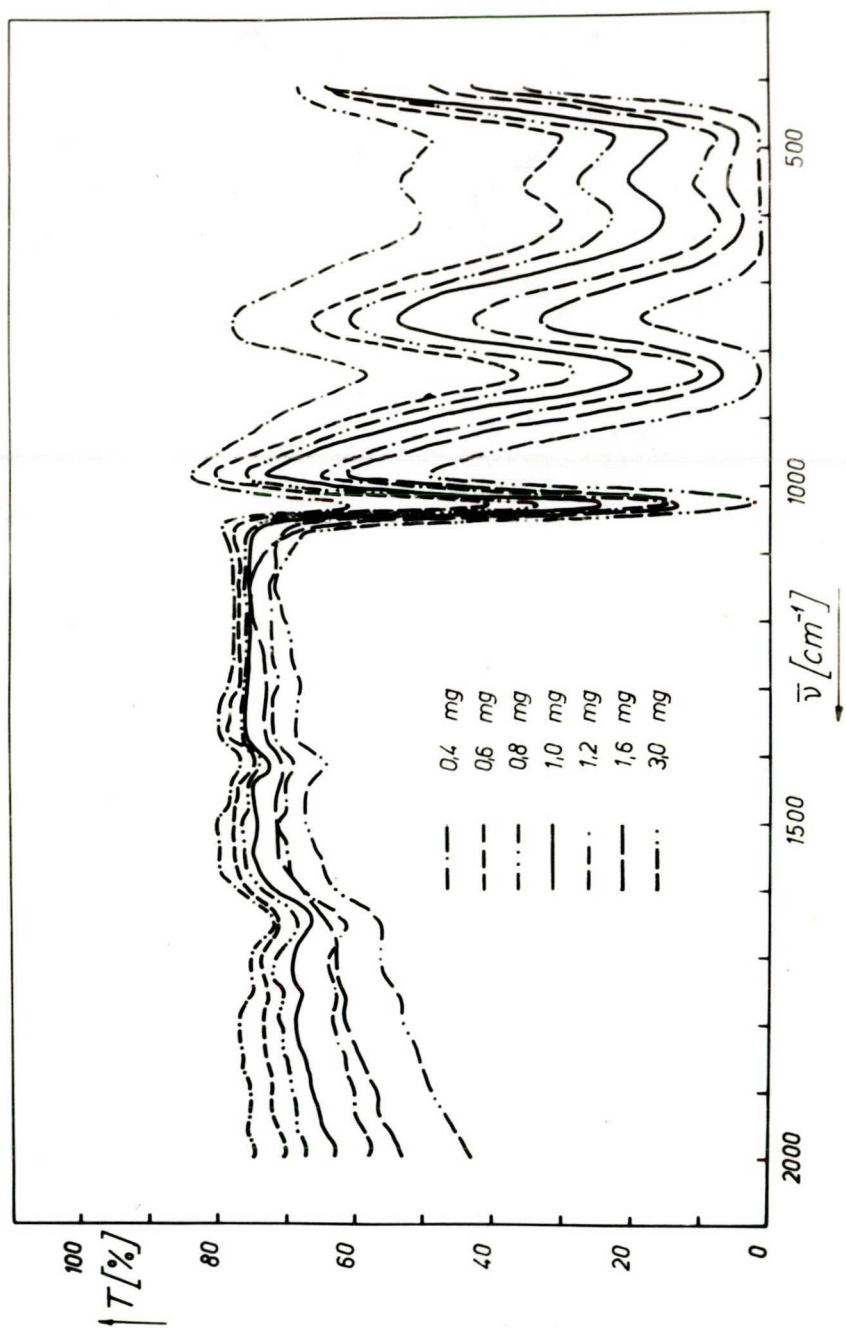
A V_2O_5 egykristályokon végzett transzmissziós és reflexiós vizsgálatok összehasonlításra adnak lehetőséget és várható, hogy a szemcseméret növekedésével az eredmények az egykristályokra vonatkozó eredményekkel jobban összevethetők.

A szemcseméret nagyságának és a V_2O_5 tablettánkénti mennyiségének változtatásával a korábban említett sávok intenzitásviszonyai erősen változó jelleget mutattak. A leghatározottabb spektrumalakot akkor kaptuk, amikor a V_2O_5 és a KBr port vibrátorban őröltük, ill. homogenizáltuk. A 7.1. ábrán megadtuk a 0,4-3,0 mg

V_2O_5 -ot tartalmazó tabletták transzmissziós görbéit, a 7.2. táblázatban pedig az abszorpciós sávok helyének megfelelő hullámszám értékeket tüntettük fel. Az ábrából és a táblázatból látható, hogy a V_2O_5 mennyiségének a változásával az abszorpciós sávok helyzete nem változott. A $650-400\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban megfigyelhető széles abszorpciós sáv alakja a mintában található V_2O_5 mennyiségétől függő változást mutat. A 3 mg-os mintára vonatkozó görbénél egyetlen széles sáv jelentkezik strukturáltság nélkül a következő értelemben. A V_2O_5 mennyiségének csökkenésével azonban két, egymástól jól megkülönböztethető minimum látható.

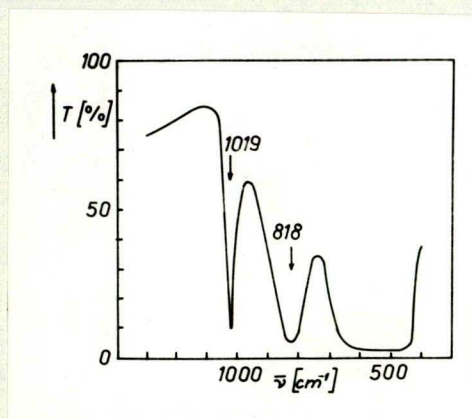
7.2. táblázat

A tablettában lévő V_2O_5 mennyisége (mg)	A minimális transzmissziónak megfelelő hullámszám értékek (cm^{-1})			
0,4	1025	830	600	482,5
0,6	1025	830	600	482,5
0,8	1025	830	605	482,5
1,0	1025	830	610	482,5
1,2	1025	830	607,5	485
1,6	1030	835	610	485
3,0	1025	825	670 - 460	



7.1. ábra

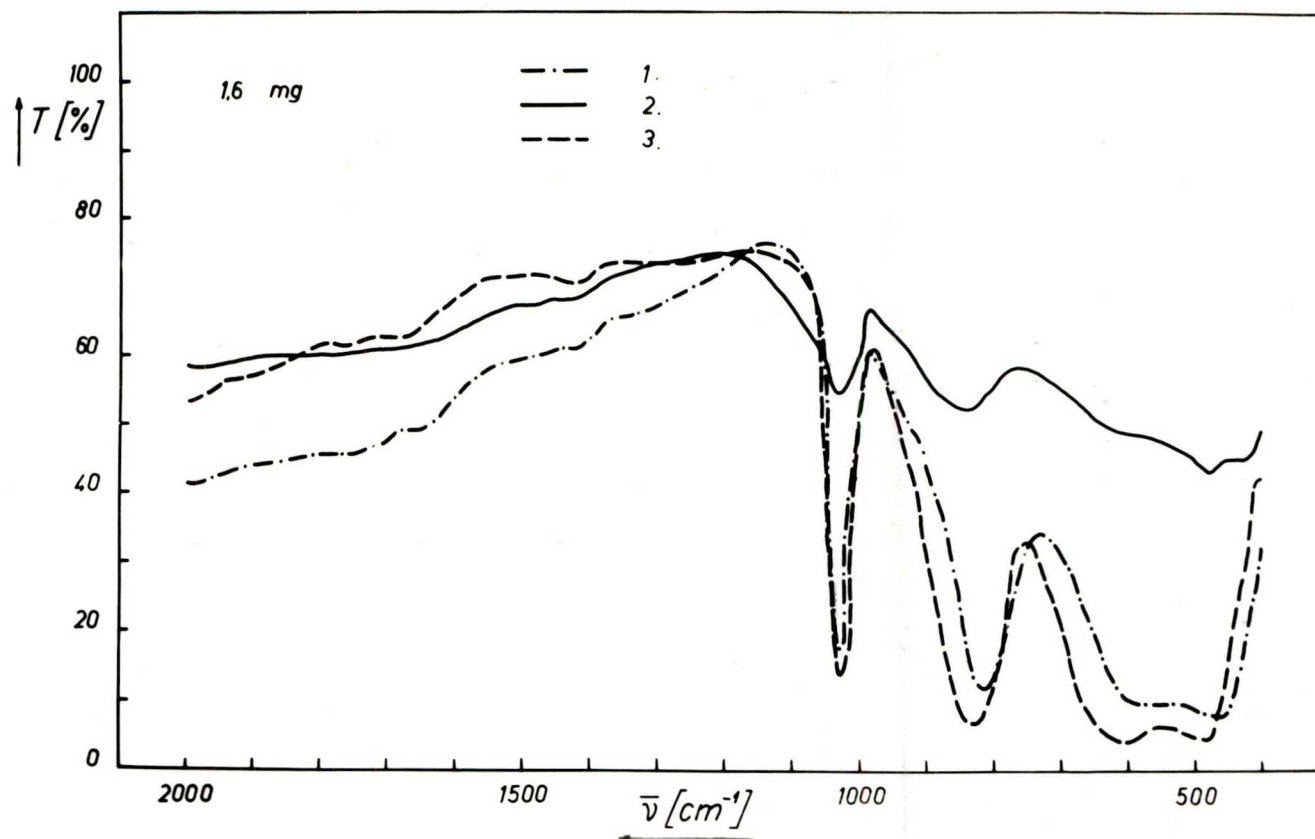
A 830 cm^{-1} hullámszámmal jelentkező abszorpciós sáv a mintában lévő V_2O_5 mennyiségének növekedésével egy kévéssé kiszélesedik, amit az 1025 cm^{-1} -es abszorpciós sávnál szintén megfigyelhetünk. Kera és Teratani /29/ hasonló módon készült minták transzmissziós görbéjét közlik, amelyet a 7.2. ábrán tüntettünk fel. Összehasonlítva ezt a 7.1. ábrán megadott, 3 mg-os mintára vonatkozó görbével az egyezés jó, csupán az abszorpciós sávok elhelyezkedésében mutatkozik egy kis eltérés. Egykristályból, achát mozsárban való dörzsöléssel



7.2. ábra

előállított por transzmissziós görbéjét is meghatároztuk olyan tabletta esetén, amely 1,6 mg V_2O_5 -ot tartalmazott. A transzmissziós görbét a 7.3. ábrán mutatjuk be, amelyen összehasonlítás céljából

feltüntettük még az 1,6 mg V_2O_5 -ot tartalmazó, vibrátorral őrölt por, és az ún. "vegyes"por transzmissziós görbéjét is. A "vegyes" por elnevezést használjuk abban az esetben, amikor a mintakészítéshez a gyárból kapott, különböző szemcseméreteket tartalmazó V_2O_5 port használtuk fel. Az ábrából látható, hogy az 1 és 3 görbe lefutása teljesen hasonló, csupán a vib-



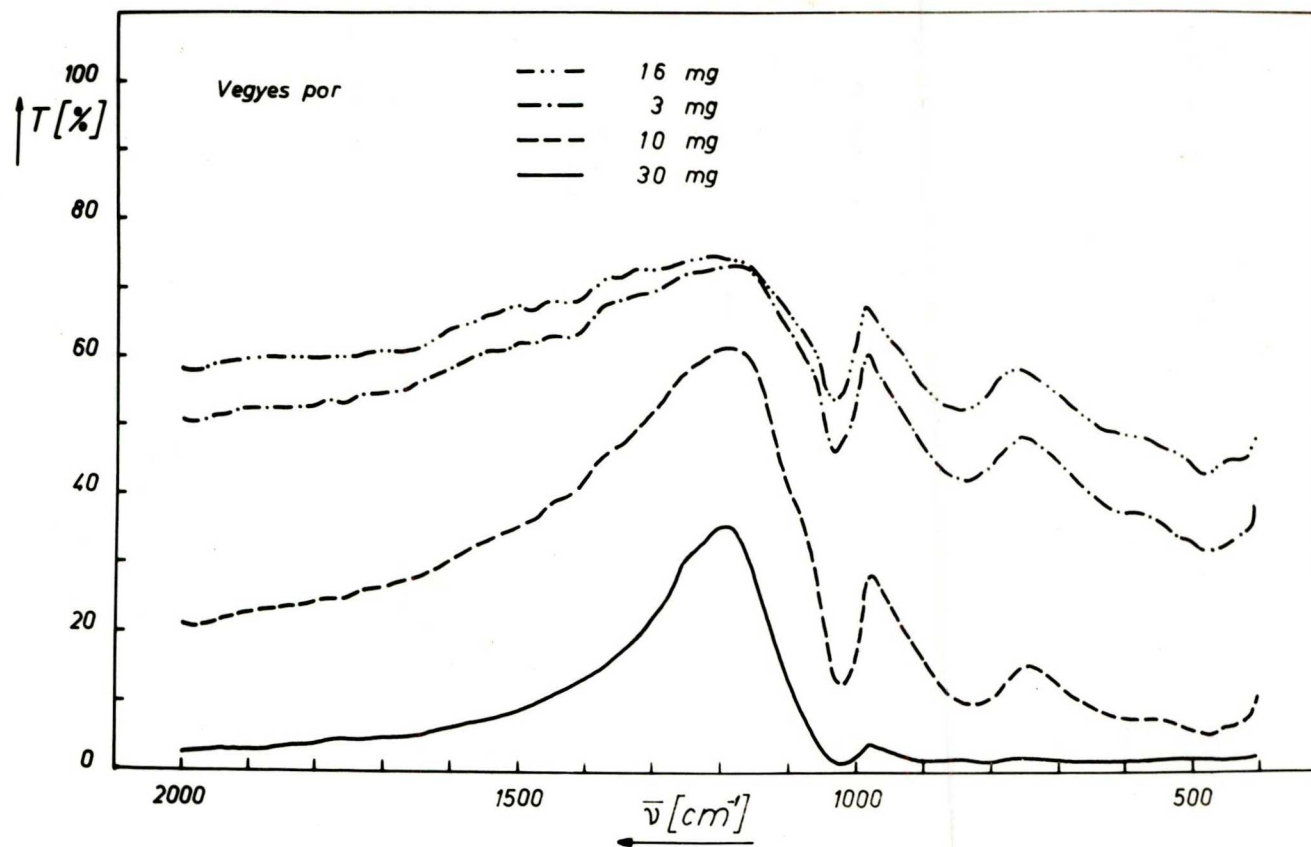
7.3. ábra

1 egykristályból készült por; 2 "vegyes" por; 3 vibrátorral őrlött por

rátorral készült minták esetében a 830 cm^{-1} -nél jelentkező abszorpciós sáv és a $610\text{--}485\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő széles abszorpciós tartomány egy kissé a rövidebb hullámhosszak felé jelentkezik. A "vegyes" por transzmissziós görbáját összehasonlítva a vibrátorral őrölt, ill. homogenizált por transzmissziós görbéjével, már jelentősebb eltérést figyelhetünk meg, különösen, ha a $610\text{--}485\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező széles abszorpciós tartományt tekintjük.

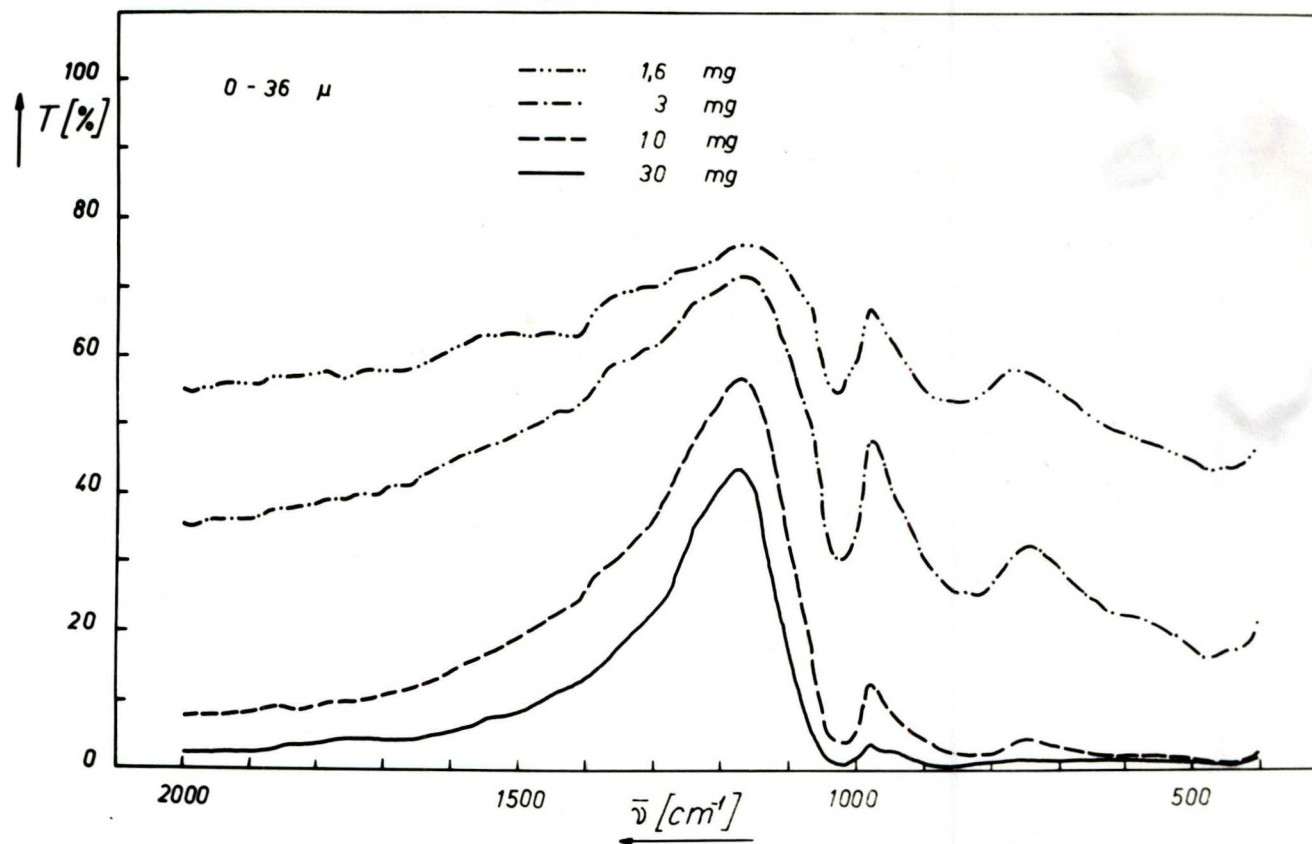
A 7.4. ábrán a "vegyes"porra vonatkozó és $1,6\text{--}30\text{ mg V}_2\text{O}_5$ -ot tartalmazó minták transzmissziós görbéi láthatók. A V_2O_5 mennyiségének a növelésével az 1025 cm^{-1} -nél megfigyelhető abszorpciós sáv helye nem változik. A 830 cm^{-1} -nél jelentkező abszorpciós sáv egyre jobban kiszélesedik, és a 30 mg -os mintára vonatkozó transzmissziós görbénél már nem figyelhető meg. A széles elnyelési tartomány az egykristályból készült poréhoz hasonló strukturát mutat; mind a négy transzmissziós görbén a 480 cm^{-1} hullámszám környezetében egy gyenge abszorpciós sáv figyelhető meg. A görbékről leolvasható továbbá, hogy a kisebb hullámhosszaknak megfelelő tartományban a transzmisszió értéke egyre meredekebben csökken, ha növeljük a mintában található V_2O_5 mennyiségét.

A V_2O_5 porból különválasztott, meghatározott egyen-

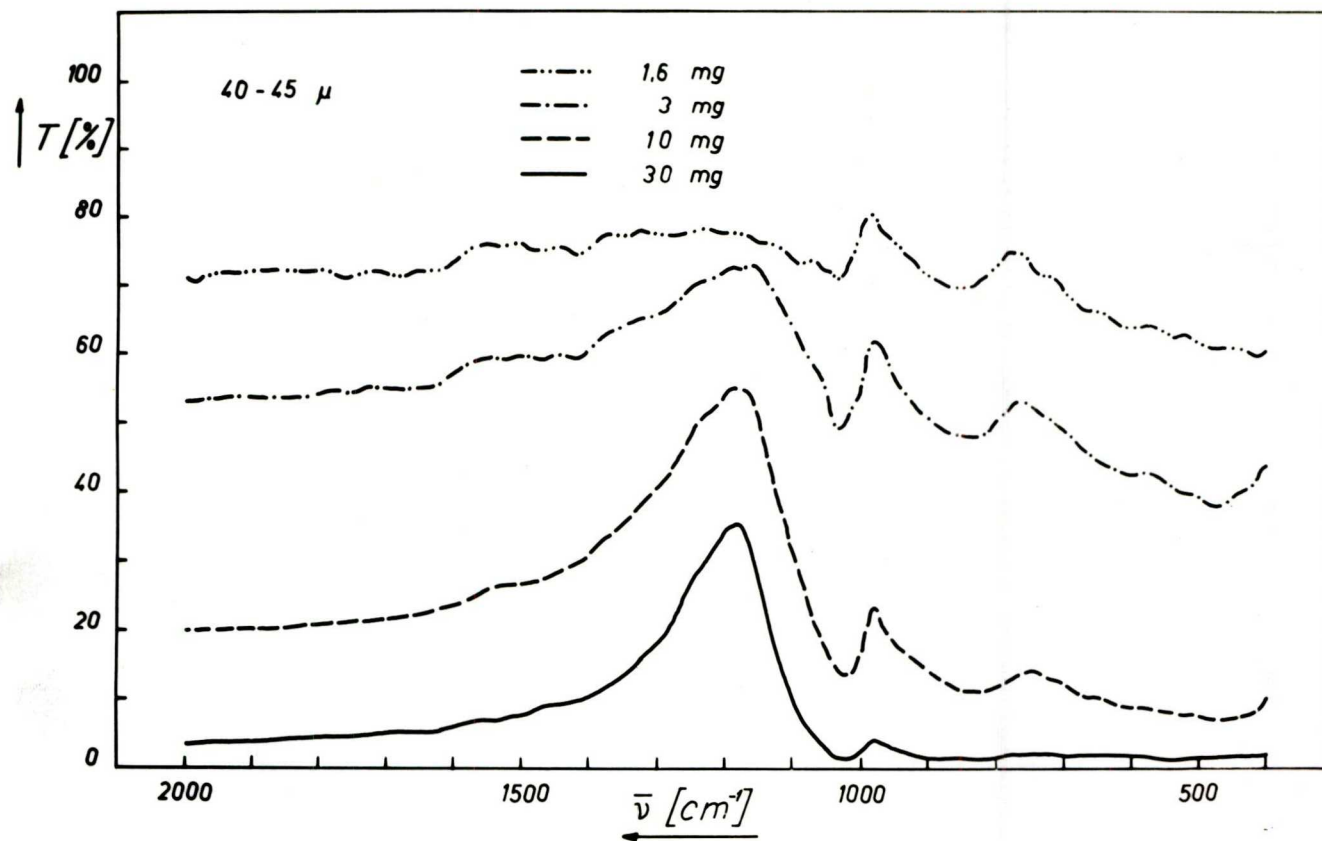


7.4. ábra

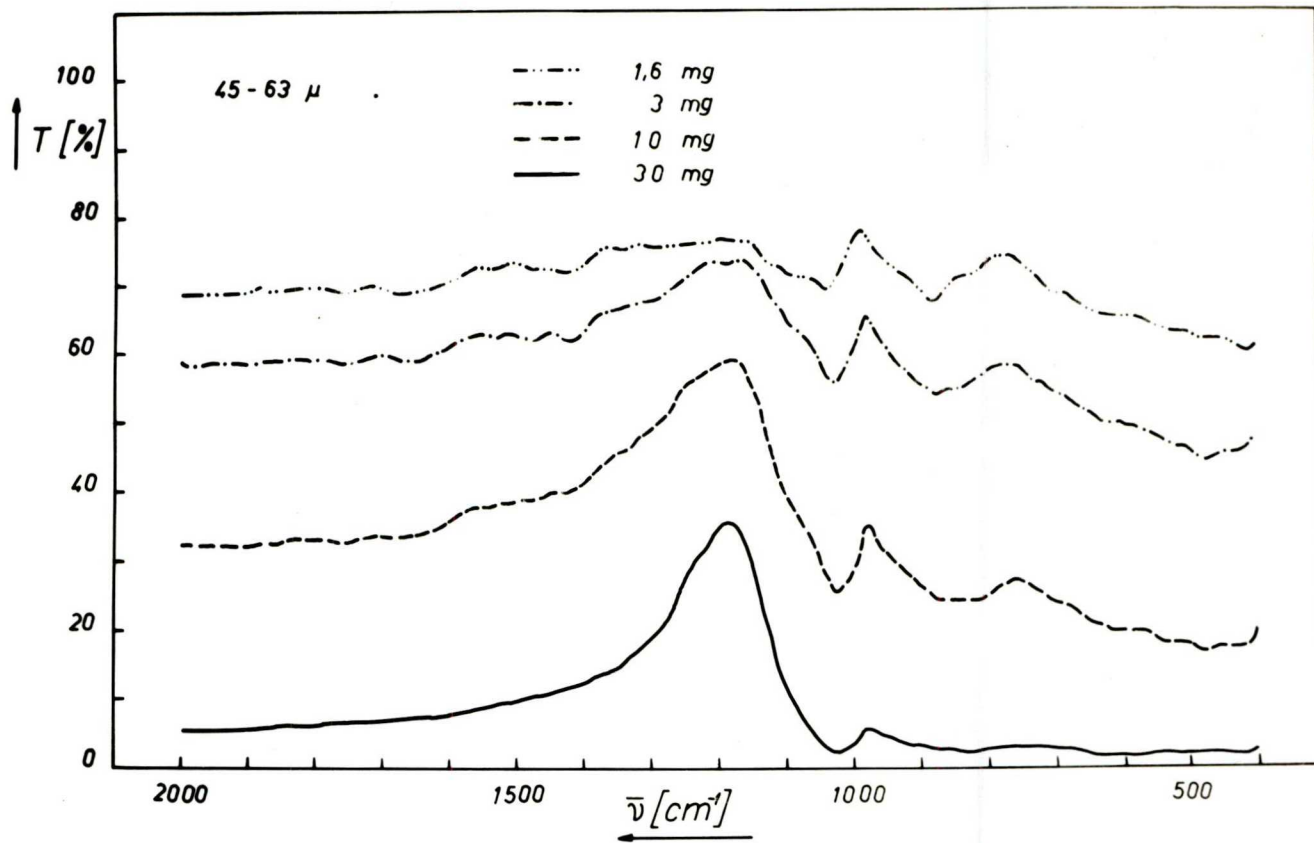
értékű átmérővel rendelkező szemcsékből készült mintákra vonatkoznak a 7.5 - 7.9. ábrák. Az egyes ábrákon lévő görbesorozatot úgy kaptuk, hogy 1,6-30 mg-ig változtattuk a mintákban lévő V_2O_5 por mennyiségét. A transzmissziós görbéket összehasonlítva a "vegyes" porra kapott görbékkel, a legjobb egyezést a kisebb átmérőjű (0-36 μ , 40-45 μ , 45-63 μ) szemcséket tartalmazó mintáknál tapasztaljuk. Az 1025 cm^{-1} -nél lévő abszorpciós sáv mindegyik transzmissziós görbén jelentkezik, és a V_2O_5 mennyiségének növekedésével egy kissé kiszélesedik, de transzmissziós minimuma mindig ugyanannál a hullámszámnál figyelhető meg. A 830 cm^{-1} -es sáv kiszélesedése szintén megállapítható a V_2O_5 mennyiségének növekedésével, és a 0-36 μ , 40-45 μ , 45-63 μ átmérőjű szemcséket tartalmazó mintáknál már annyira ellaposodik, hogy nem is észlelhető, ha a V_2O_5 mennyisége eléri a 30 mg-ot. Ezzel szemben a nagyobb egyenértékű átmérővel (63-80 μ , 80-90 μ) rendelkező szemcséknél, amint az a 7.8. és 7.9. ábrákból látható, még 30 mg V_2O_5 tartalomnál is jelentkezik egy nagyon gyenge sáv 830 cm^{-1} hullámszámnál. A mintában található V_2O_5 mennyiségének a széles abszorpciós tartomány ($650-400\text{ cm}^{-1}$) alakjára gyakorolt befolyásáról a következőket mondhatjuk. A 7.5. - 7.7. ábrákból kitűnik,



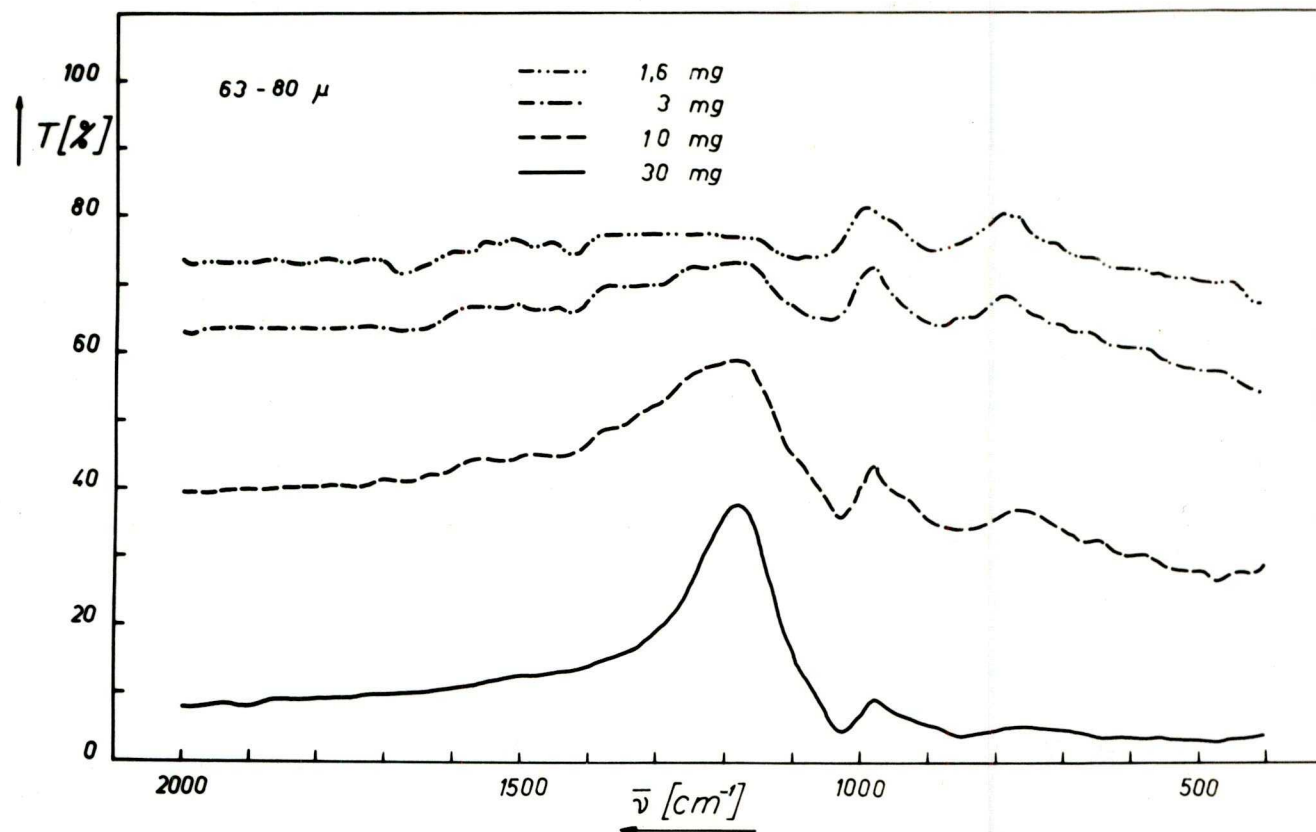
7.5. ábra



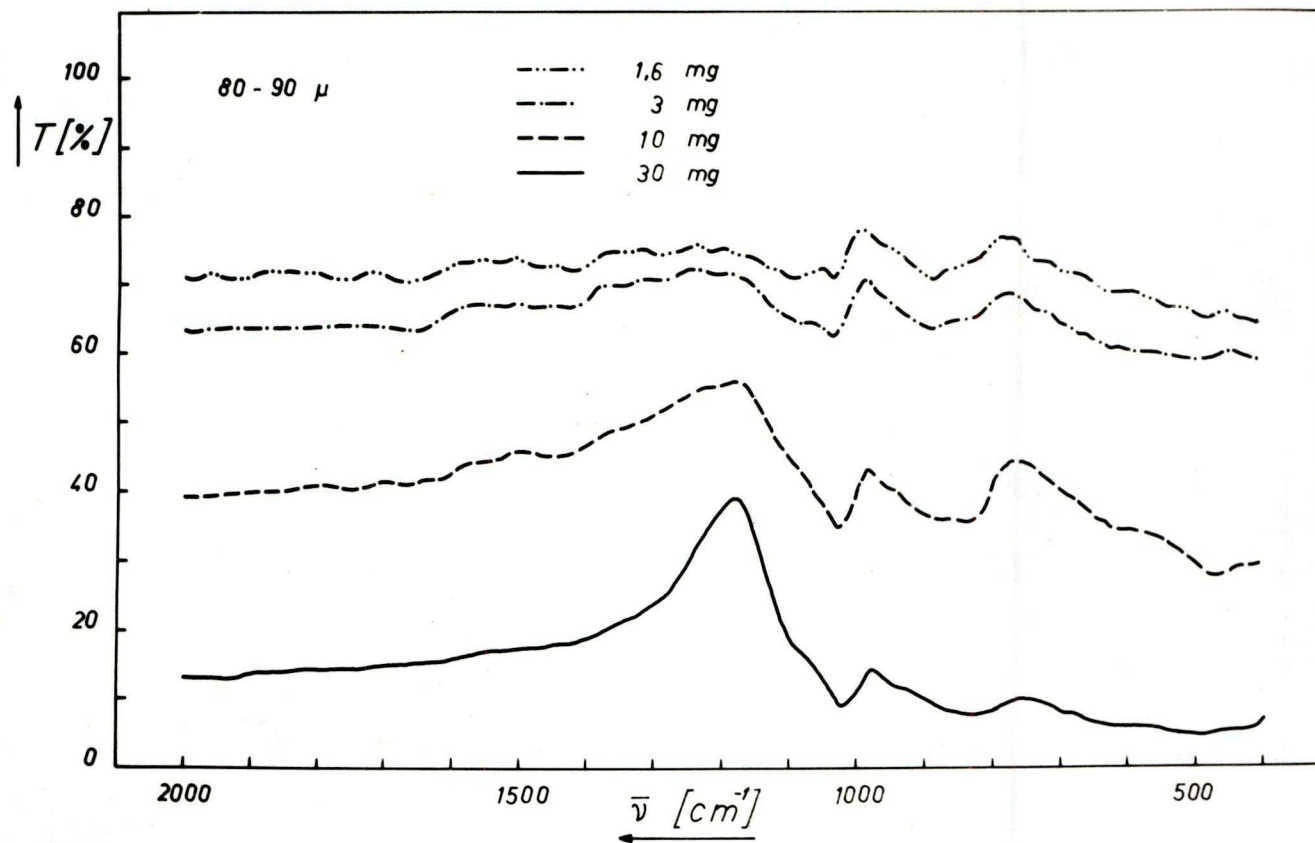
7.6. ábra



7.7. ábra



7.8. ábra

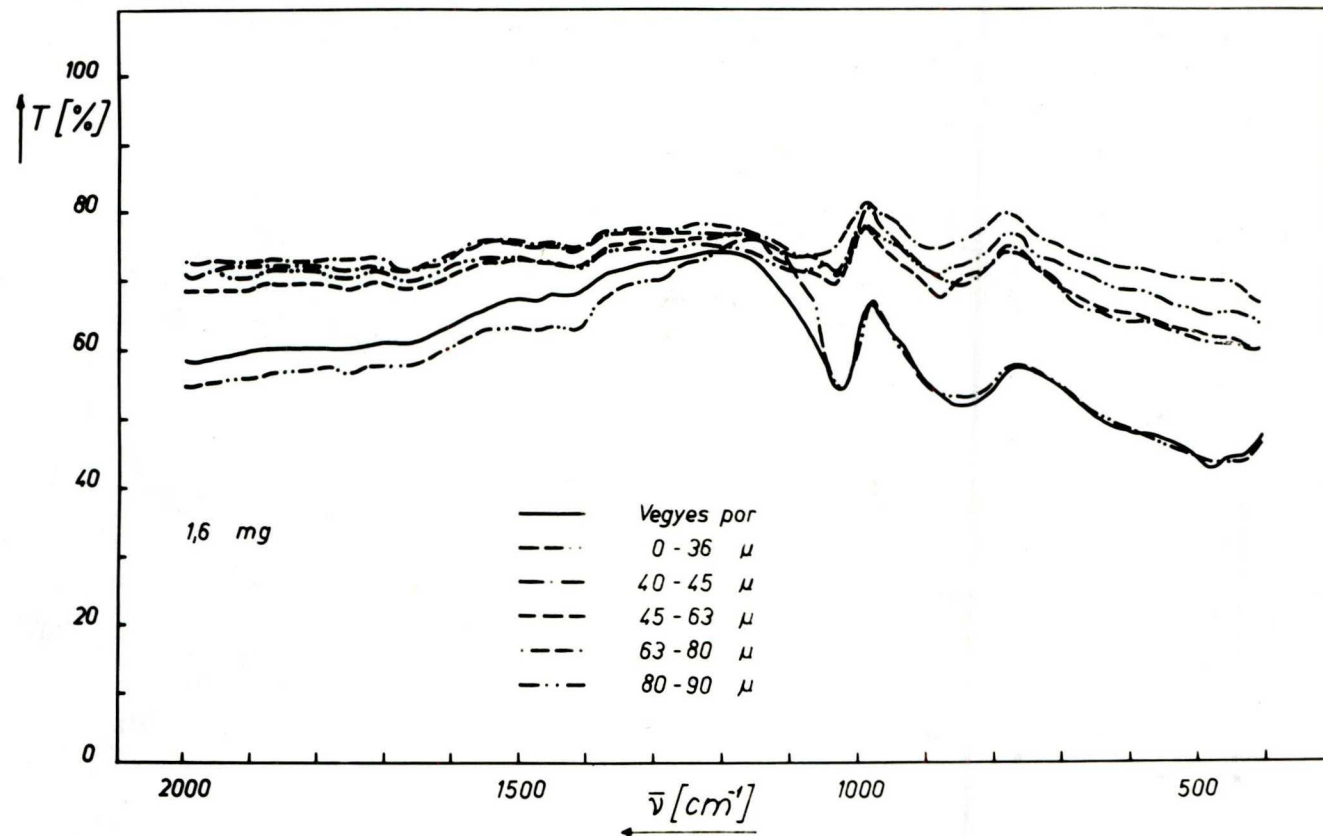


7.9. ábra

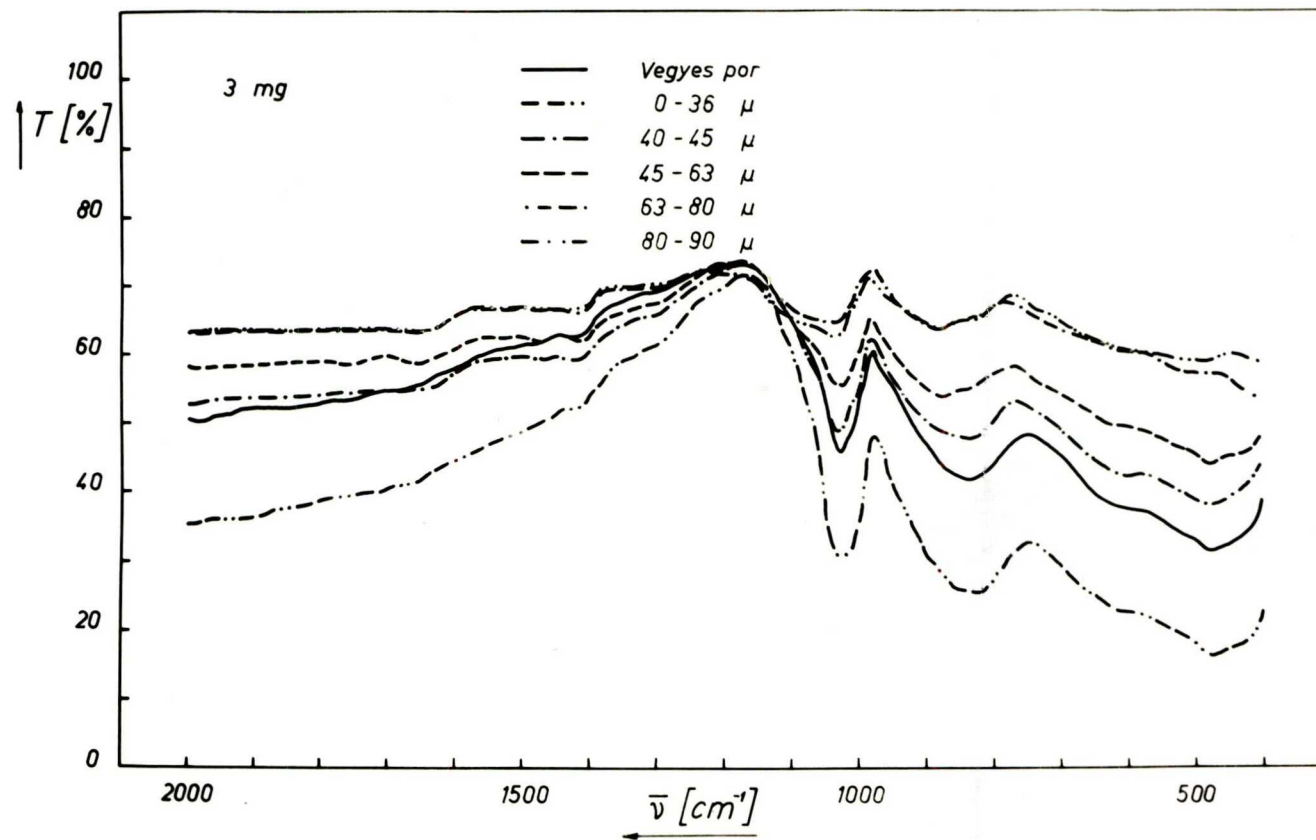
hogy ez az elnyelési tartomány a legjobban megfigyelhető módon 3 mg V_2O_5 tartalmu mintáknál jelenik meg és mind a három transzmissziós görbén 480 cm^{-1} hullám-szám környezetében található egy gyenge sáv. Ha a 7.8. és 7.9. ábrákat tekintjük, akkor azt látjuk, hogy a 10 mg V_2O_5 tartalmu minták esetében a transzmissziós görbék hasonló tulajdonsággal rendelkeznek. A V_2O_5 mennyiségének a hatása a transzmissziós görbe alakjára megmutatkozik a kisebb hullámhosszak tartományában is. A mintában lévő V_2O_5 mennyiségének növekedésével egyre élesebben csökken a transzmisszió a maximális értékről a kisebb értékek felé.

Az eddigiekben beszámoltunk azokról a kísérleti eredményeinkről, amelyek arról adnak számot, hogy milyen befolyást gyakorol a mintában lévő V_2O_5 mennyisége a spektrum alakjára és az abszorpciós sávok helyzetére. A továbbiakban a szemcseméret hatásával kapcsolatos eredményeket ismertetjük.

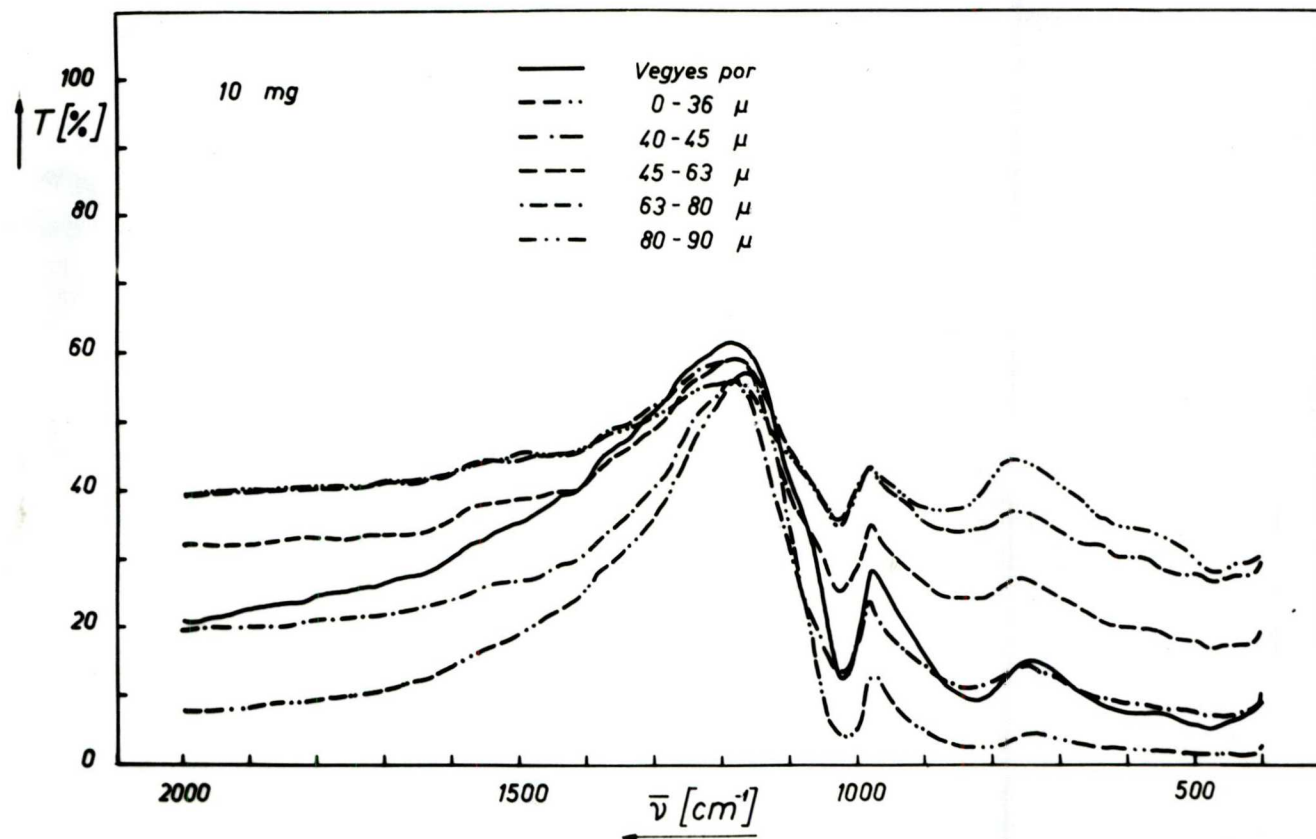
A transzmissziós görbéket különböző mennyiségű V_2O_5 tartalomnál (tablettánként 1,6 mg, 3 mg, 10 mg és 30 mg) és különböző szemcseméretnél (0-36 μ , 40-45 μ , 45-63 μ , 63-80 μ , 80-90 μ) a 7.10. - 7.13. ábrák mutatják. Összehasonlítás céljából mindegyik ábrán be-



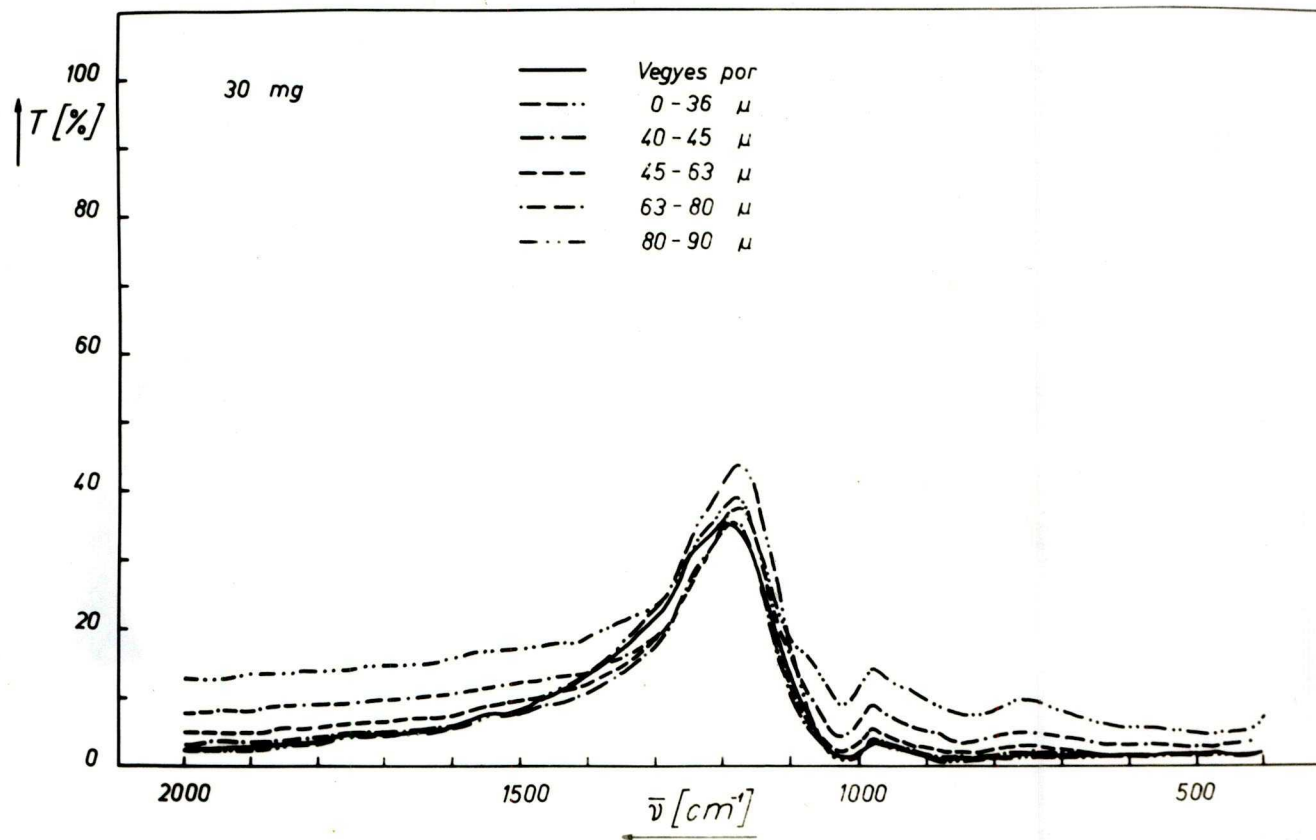
7.10. ábra



7.11. ábra



7.12. ábra



7.13. ábra

rajzoltuk a "vegyes" por transzmissziós görbáját is. Megjegyezzük, hogy kisebb szemcseméretnél is végeztünk méréseket, ezeket azonban itt nem ismertetjük. A különböző szemcseméretes esetében felvett transzmissziós görbék abszorpciós maximum helyeit a 7.3. és 7.4. táblázatokban adtuk meg két különböző (3 mg és 10 mg) V_2O_5 tartalomnál. A táblázat utolsó oszlopában zárójelben közöltük azt a hullámszámértéket, amelynél egy abszorpciós maximum figyelhető meg a $650-410\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő széles elnyelési tartományon belül.

Az ábrákból megállapítható, hogy a "vegyes" poréhoz leginkább hasonló lefutású transzmissziós görbéket a kis szemcseméretű V_2O_5 -t tartalmazó minták mutatják. Az abszorpciós sávok helyének megfelelő hullámszámoknál a transzmisszió értéke a szemcseméret növekedésével nő. Eltérés csak a legnagyobb szemcseméretnél (80-90 μ egyenértékű átmérővel rendelkezőnél) tapasztalható, amelynél a transzmisszió értékére vonatkozó előbbi megállapítás csak a 30 mg V_2O_5 -t tartalmazó mintánál teljesül. A 7.10. és 7.11. ábrákból, továbbá a 7.3. táblázatból megállapítható, hogy a 480 cm^{-1} hullámszám környezetében abszorpciós maximum a két legnagyobb szemcseméretnél nem észlelhető. Sikerült azon-

7.3. táblázat

Egyenértékű átmérő (μ)	Minimális transzmisszióknak megfelelő hullámszám értékek (cm^{-1})		
0 - 36	1025	825	600-405 (480)
40 - 45	1025	830	620-410 (480)
45 - 63	1025	830	620-405 (480)
63 - 80	1025	a sáv kiszé- lesedik	
80 - 90	1025	a sáv kiszé- lesedik	

7.4. táblázat

Egyenértékű átmérő (μ)	Minimális transzmisszióknak megfelelő hullámszám értékek (cm^{-1})		
0 - 36	1025	825	
40 - 45	1025	830	620-410
45 - 63	1025	830	620-410 (480)
63 - 80	1025	a sáv kiszé- lesedik	610-410 (475)
80 - 90	1025	a sáv kiszé- lesedik	610-410 (475)

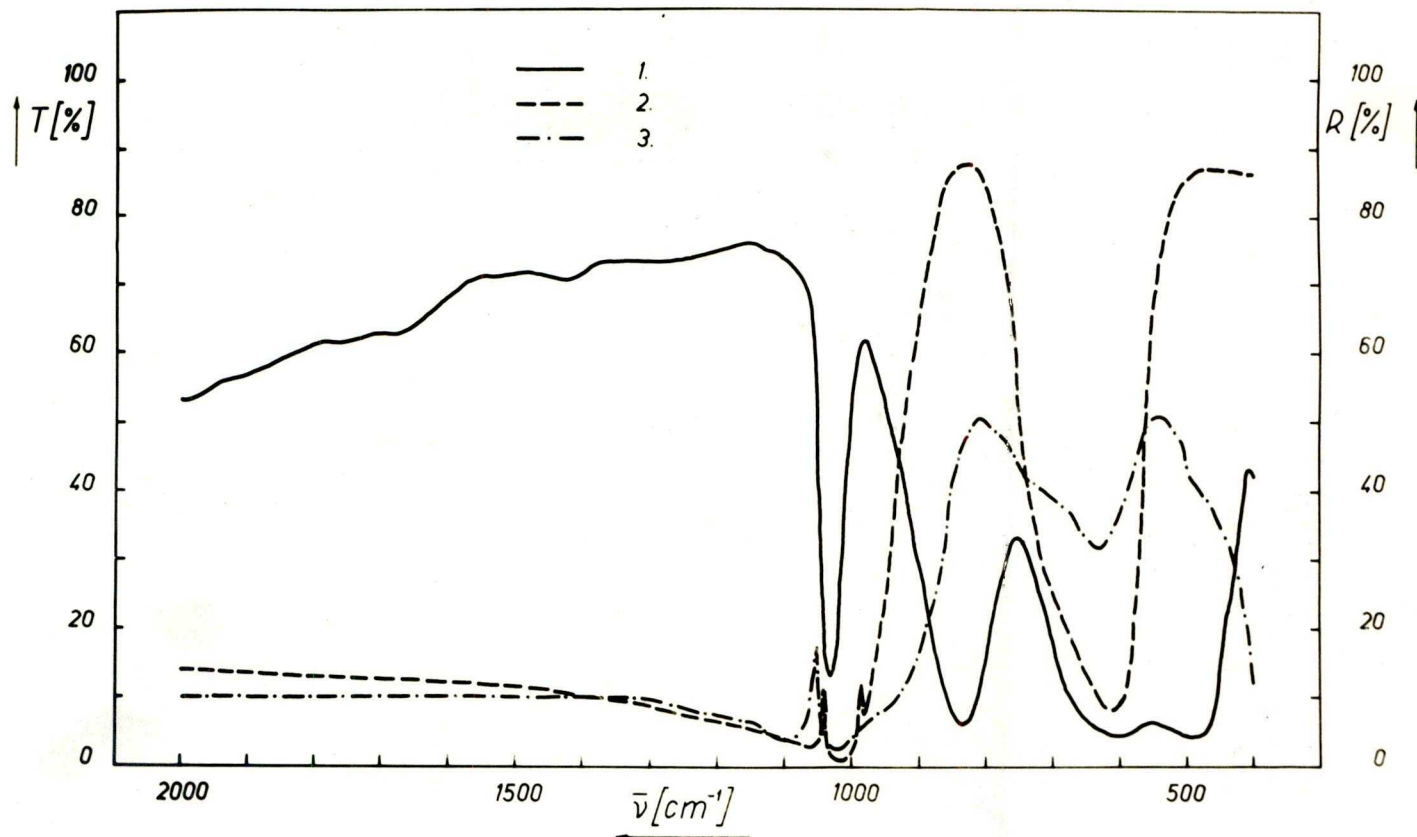
ban olyan optimális V_2O_5 mennyiséget találni, amelynél az említett változás nem lép fel, azaz 475 cm^{-1} hullámszámnál, a két legnagyobb szemcseméretre vonatkozó transzmissziós görbén is tapasztalhatunk (lásd 7.12. ábra) abszorpciós maximumot. A 830 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező abszorpciós sáv a szemcseméret növekedésével ellaposodik, így a két legnagyobb szemcseméretnél a transzmissziós minimum helyét nem lehet jellemezni egy meghatározott hullámszámmal. A szemcseméretnek az abszorpciót befolyásoló szerepére további adatokat ismertetünk a 7.5. táblázatban, amely egyrészt tartalmazza a 7.10. ábrából leolvasható értékeket, másrészt azokra a kisebb szemcseméretekre vonatkozó eredményeket, amelyek transzmissziós görbéit itt nem adtuk meg (és amelyeknél a mintában lévő V_2O_5 mennyisége szintén $1,6\text{ mg}$). A kisebb szemcseméretekénél mind a 830 cm^{-1} -es abszorpciós sávnál, mind pedig a 480 cm^{-1} -es abszorpciós sávnál a transzmisszió minimumához tartozó hullámszám értékek egy kissé szórnak. A 1025-cm^{-1} -nél jelentkező abszorpciós sáv helye a szemcsemérettel nem változik. A sáv alakjában a két legnagyobb szemcseméretnél változás figyelhető meg (7.10. és 7.11. ábrák).

Az egykristályra vonatkozó eredményekkel való összehasonlítás érdekében meghatároztuk a V_2O_5 egykris-

7.5. táblázat

Egyenértékű átmérő (μ)	Minimális transzmisszióknak megfelelő hullámszám értékei (cm^{-1})		
0 - 8	1025	825	620-410 (475)
0 - 12	1025	830	620-410 (477,5)
0 - 20	1025	830	620-410 (475)
0 - 24	1025	830	620-410 (480)
0 - 28	1025	830	620-410 (475)
0 - 32	1025	825	620-410 (480)
0 - 36	1025	830	620-410 (475)
40 - 45	1025	830	
45 - 63	1025	830	
63 - 80	a sáv kiszé- lesedik	a sáv ki- szélesedik	
80 - 90	a sáv kiszé- lesedik	a sáv ki- szélesedik	

tály reflexiós görbét polarizálatlan fényben, 55° be-
esési szögnél. A reflexiós görbét a 7.14. ábrán adtuk
meg (1), amelyen még feltüntettük a V_2O_5 egykristály
polarizált fényben, $E \parallel a$ helyzetben felvett reflexiós
görbét (2), amelyet Hevesi és munkatársai /15/ hatá-
roztak meg. A (3)-mal jelölt görbe a vibrátorral őrölt
 V_2O_5 transzmissziós görbéje.



1, 2 - reflexiós görbe (jobboldali skála),
 3 - transzmissziós görbe (baloldali skála).

7.14. ábra

IV. AZ EREDMÉNYEK ÉRTEKELESE

A V_2O_5 infravörös spektrumában jelentkező abszorpció sávokról, illetve ezek helyzetéről bármit is kívánunk mondani, ismernünk kell azokat az optikai rezgéseket, amelyek a vizsgált hullámszám tartományban abszorpciót eredményeznek. A 3. pontban részletesen foglalkoztunk a leszámolás menetével, vagyis azzal, hogyan lehet meghatározni egy adott molekula normálrezgéseinek a számát, milyen módon tudjuk a normálrezgéseket valamilyen speciesbe besorolni és megállapítani, hogy a speciesbe tartozó rezgések az infravörös tartományban eredményeznek-e abszorpciót, azaz hogy aktivak-e.

A V_2O_5 , amint ezt a 4. pontban már említettük, a D_{2h}^{13} tércsoportba tartozik. A kristályrács egy elemi cellájához két molekula tartozik, így módon a lehetséges optikai rezgések száma 39. A rezgések szimmetriatípus szerinti csoportosítása ($k = 0$ -ra) a következő

$$7 A_g + 3 A_u + 7 B_{1g} + 3 B_{1u} + 3 B_{2g} + 6 B_{2u} + 4 B_{3g} + 6 B_{3u}.$$

A betűk jelentése:

- A - azokat a specieket jelöli, amelyekhez tartozó normál frekvenciák a főszimmetriaelemre szimmetrikusak,
- B - azokat a specieket jelöli, amelyekhez tartozó normálfrekvenciák a főszimmetriaelemre antiszimmetrikusak,
- g - a centrumra szimmetrikus speciesek betűjelében szerepel indexként,
- u - a centrumra antiszimmetrikus speciesek betűjelében szerepel indexként,
- 1, 2, 3 indexben - azoknak a specieseknek a megkülönböztetésére szolgálnak, amelyek szimmetriája nem egyenértékű (a csökkenő szimmetriával nőnek).

Az infravörös tartományban ezek közül a B_{1u} , B_{2u} és B_{3u} szimmetriatípussal jellemezhető rezgések az aktívak (megjegyezzük, hogy általában minden centrumra szimmetrikus rezgés az infravörös tartományban inaktív); az A_g , B_{1g} , B_{2g} és B_{3g} szimmetriájú rezgések a Raman aktívak.

Az egyes rezgéseknek megfelelő abszorpció sávokat, mint ismeretes a transzmissziós és reflexiós görbék mérése alapján lehet meghatározni. A 4. pontban már közöltük Hevesi és Abdullaev /15/ egykristályos mintákkal

kapott eredményeit az abszorpciós sávok helyére vonatkozóan egészen $15\ \mu$ -ig. A még nagyobb hullámhosszaknak megfelelő tartományban Resina végzett reflexiós méréseket egykristályos V_2O_5 -on, amelyről a /38/ dolgozatban számol be. A poralaku V_2O_5 -on kapott mérési eredményeit is közli. A reflexiós spektrum diszperziós analízisével határozta meg az elnyelési sávokhoz tartozó egyes frekvenciákat, amelyeket a IV.1. táblázatban ismertetünk. A táblázat tartalmazza még az adott rezgések szimmetriatípusait, a V_2O_5 -por abszorpciós helyeit; a zárójelbe írt adatok arról adnak felvilágosítást, hogy a V_2O_5 por abszorpciós sávjaihoz tartozó frekvenciák a reflexiós spektrumokból meghatározott frekvenciák közül melyikkel vethetők össze.

Az általunk vizsgált hullámszám-tartományban Resina négy abszorpciós sávot észlelt (lásd a táblázat negyedik oszlopának utolsó négy adatát). Ennek a négy abszorpciós sávnak a megjelenését mi is tapasztaltuk. A hullámszám értékekben a legjobb az egyezés a 475 cm^{-1} -es sávnál, a többinél egy kis eltérés mutatkozik. Meg kell azonban jegyezni, hogy eredményeink Zajcev és munkatársai /23/, Barrachlough és munkatársai /24/, Frederickson és munkatársai /37/, Tourky és munkatársai /36/ által közölt adatokkal jó egyezést mutatnak.

IV.1. táblázat

Az infravörös reflexióban (abszorpcióban) aktív rezgések
szimmetria típusai és frekvenciái

	B_{1u} (E // c)	B_{2u} (E // a)	$\bar{\nu}$ cm ⁻¹ (por spektrumára)
$(\bar{\nu}_{TO})_1, \text{cm}^{-1}$	213,4 (218)	255,3 (257)	208
$(\bar{\nu}_{LO})_1, \text{cm}^{-1}$	225	266	218
			257
			290
$(\bar{\nu}_{TO})_2, \text{cm}^{-1}$	284,2 (290)	308,8 (364)	364
$(\bar{\nu}_{EO})_2, \text{cm}^{-1}$	312	389	430
			475
			560
$(\bar{\nu}_{TO})_3, \text{cm}^{-1}$	515,0	408,5	810
$(\bar{\nu}_{LO})_3, \text{cm}^{-1}$	850	582	1013
$(\bar{\nu}_{TO})_4, \text{cm}^{-1}$	-	778,0 (810)	
$(\bar{\nu}_{LO})_4, \text{cm}^{-1}$	-	957	

Az infravörös spektrumokból nyerhető információknak a katalizátorok vizsgálatában betöltött fontos szerepe miatt sokszor feladat a különböző módon előkezelt V_2O_5 infravörös spektrumának a felvétele. A 7. pontban közölt kísérleti eredményeinkből következik, hogy az abszorpciós sávok megjelenésére vonatkozóan a legjobb transzmissziós görbét a vibrátorral őrölt és homogenizált tablettákon kapunk. A 7.1. ábra alapján az is megállapítható, hogy a tablettában lévő V_2O_5 mennyisége sem lehet tetszőleges, ha jól elemezhető spektrumot akarunk nyerni. 800 mg ágyazó anyagban (a tabletták átmérője 20 mm) 1 mg és 0,8 mg V_2O_5 por bizonyult a legjobbnak.

A V_2O_5 infravörös spektrumának a vizsgálatát el kell végezni olyan esetekben is, amikor nincs lehetőség a vibrátorral való őrlésre és homogenizálásra, pl. közvetlenül a reakciótérből vett mintát kell vizsgálni. Ezzel kapcsolatban viszont felmerül az a kérdés, hogy a szemcseméret milyen befolyást gyakorolt a V_2O_5 infravörös spektrumára. A "vegyes" porból készült mintákra vonatkozó méréseink a hordozóval együtt alkalmazott V_2O_5 katalizátorok vizsgálatánál bírnak jelentőséggel¹⁾.

¹⁾ A V_2O_5 -ot a katalizátor hordozóra általában úgy viszik fel, hogy oldatból lecsapatják. Az általunk használt, gyárilag készített port is hasonló módon állítják elő.

A vegyes port tartalmazó tablettánál, amint ez a 7.3. ábrából is látható, nem jelentkeznek olyan élesen az abszorpciós sávok, mint a vibrátorral előkészített tablettáknál. A transzmissziós minimumok helyei ugyanakkor nem változnak. A 3 mg és 10 mg V_2O_5 tartalmu tablettákon végzett mérések egyaránt jól értékelhető transzmissziós görbét adnak vegyes porra vonatkozóan. A szemcseméret hatásával kapcsolatos vizsgálataink a különböző mértékben porított V_2O_5 katalizátoroknak az infravörös spektroszkópia módszerével való tanulmányozásánál jutnak fontos szerephez. A kísérleti eredményeink alapján megállapítható, hogy a szemcseméret változása nem befolyásolja az abszorpciós sávok helyét. A sávok alakjában megfigyelhető kiszélesedés - amely a sávok helyének meghatározását nehezíti - valószínűleg a szemcséken fellépő szórásos effektussal kapcsolatos. A nagyobb szemcseméreteket tartalmazó mintáknál várható, hogy a sávok nem fognak élesen jelentkezni, ami természetesen nem azt jelenti, hogy az adott abszorpciós sáv nem létezik a mintában.

A különböző szemcseméretű mintákon nyert spektrumok kiértékelhetősége nagymértékben függ a mintában

lévő V_2O_5 mennyiségétől. A 7. pontban részletesen közölt kísérleti eredményeink alapján a következőket mondhatjuk. A 3 mg V_2O_5 tartalmu tabletták adnak legjobb eredményt, a 0 - 36 μ , 40 - 45 μ és 45 - 63 μ egyenértékű átmérővel rendelkező szemcsékre vonatkozóan. A 10 mg és 30 mg V_2O_5 mennyiség esetén a sávok nagyon kiszélesednek és pontos helyük nem is állapítható meg. A 10 mg V_2O_5 tartalomnál jelentkezik mindegyik sáv a legélesebben a 63 - 80 μ és 80 - 90 μ átmérőjű szemcséket tartalmazó mintáknál. A tablettánként 1,6 mg és 3 mg V_2O_5 -ot tartalmazó minták transzmissziós görbéin az abszorpciós sávok kissé elmosódnak, ami egyrészt azzal lehet kapcsolatos, hogy a kis mennyiség és a nagy szemcseméret miatt kevés a sugárzás utjában lévő V_2O_5 , másrészt a nagy szemcséknél a minták homogenitása sem volt a legjobb. A 30 mg V_2O_5 tartalmu tablettáknál viszont már annyira lecsökken a transzmisszió értéke, hogy a széles abszorpciós tartomány, továbbá a 825 cm^{-1} -nél jelentkező abszorpciós sáv alig észlelhető. Az ilyen V_2O_5 tartalomnál nyert spektrum tehát nem használható fel a katalitikus tulajdonságok vizsgálatára.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

1. KBr-be ágyazott V_2O_5 transzmisszióját mértük az $5000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ infravörös hullámszám-tartományban. Egyezésben a legújabb irodalmi eredményekkel azt kapjuk, hogy a $V = O$ vegyértékrezgéseknek, illetve a $V-O-V$ csoport vegyértékrezgéseinek tulajdonítható éles abszorpciós sáv lép fel a $\bar{\nu} = 1025\text{ cm}^{-1}$, illetve a $\bar{\nu} = 825\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál. A $600\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban egy viszonylag széles abszorpciós sáv jelentkezik, amely a rácsrezgéseknek tulajdonítható.
2. Vizsgáltuk a V_2O_5 por szemcseméretének és a mindig azonos mennyiségű KBr-be homogén eloszlásban préselt, különböző mennyiségű V_2O_5 -nek az abszorpciós, illetve a transzmissziós sávok alakjára és helyére gyakorolt befolyását.
 - a) Megmértük - a szitálással és ülepitéssel elválasztott - különböző szemcseméretű (KBr-be ágyazott) V_2O_5 por transzmisszióját $5000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ spektrumtartományban és azt tapasztaltuk, hogy a szemcseméret nagysága nem gyakorol befolyást

az abszorpciós sávok helyére. A transzmissziós görbék alakja azonban a szemcseméret változásával módosul, és pedig a szemcseméret növekedésével az abszorpciós sávok kiszélesedése figyelhető meg, ami kedvezőtlenül befolyásolja a transzmissziós görbék kiértékelhetőségének pontosságát.

- b) Kísérleti eredményeink azt mutatták, hogy azonos szemcseméret esetén is a KBr ágyazó anyagba bemért V_2O_5 mennyiségének a változása hatást gyakorolt a transzmissziós görbék alakjára, ill. azok kiértékelhetőségére.

Vizsgálataink során megállapítottuk - a katalizátorok tulajdonságainak tanulmányozásánál fontos szerepet játszó - infravörös spektrumok felvételére (a kiértékelhetőség szempontjából) optimális kísérleti paramétereket, amelyek a szemcseméretre és a tablettában lévő V_2O_5 mennyiségére vonatkoznak. Az irodalomban ezt a kérdést nem vizsgálták, illetve csak felületesen érintik, pedig a gyakorlat szempontjából ennek is jelentősége van.

3. V_2O_5 egykristályokat állítottunk elő és összehasonlítás céljából az előbbieken leírt módon meghatároztuk a belőle készült pornak a transzmisszióját, valamint

55° beesési szögnél a nagy, összefüggő egykristály felület reflexiós görbéjét. A kapott eredményeink megerősítik azt az irodalomban legújabbban leírt eredményt, hogy a V_2O_5 por abszorpciós sávjai és a megfelelő reflexiós sávok között eltolódás tapasztalható, ami a V_2O_5 porban megjelenő felületi rezgéseknek tulajdonítható.

Köszönetnyilvánítás

Ez az értekezés a József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Tanszékén készült. A szerző ezen a helyen is köszönetét fejezi ki dr. Ketskeméty István egyetemi tanárnak, a Tanszék vezetőjének a vizsgálatok során tanusított érdeklődéséért és hasznos tanácsaiért.

Köszönetet mond a szerző dr. Hevesi Imre docensnek, a fizikai tudományok kandidátusának a vizsgálatok során felmerült kísérleti és elméleti problémák megoldásához adott segítségéért, és az értekezés összeállítása, ill. átnézésekor adott hasznos megjegyzésaiért.

Ugyancsak köszönet illeti Bor Pálnét a vizsgálandó anyag előkészítésében nyújtott segítségéért, továbbá Varga Annát, dr. Róvó Istvánnét és Dóra Ferencet a jelen disszertáció technikai kivitelezése során végzett munkájáért.

Felhasznált irodalom

- /1/ Bachmann, H.G., F.R. Ahmed, W.H. Barnes: Zeitschr.
f. Kristallogr. 115, 110 (1961).
- /2/ Byström, A., K.A. Wilhelmi, O. Brotsen: Acta Chem.
Scand. 4, 1119 (1950).
- /3/ Arszenyeva, A.N., B.V. Kurcsatov: ZsET F. 4, 576
(1934).
- /4/ Patrina, I.B., V.A. Joffe: Fiz. Tverdogo Tela 6,
3227 (1964).
- /5/ Boros, J.: Zeitschr. f. Phys. 126, 721 (1949).
- /6/ Butler, J.D.: Trans. Farad. Soc. 56, 1842 (1960).
- /7/ Volzsenszkij, G.D., M.B. Paskovszkij: Fiz. Tverdogo
Tela 11, 1168 (1969).
- /8/ Allersma, T., R. Hakim, T.N. Kennedy, J.D. Mackenzie:
J. Chem. Phys. 46, 154 (1967).
- /9/ Kosuge, K., T. Takada, S. Kachi: J. Phys. Soc. Japan
18, 318 (1963).
- /10/ Tourky, R.A., M.S. Farag, T.M. Salem, Z. Hanafi,
K.A. Zewel: Z. Phys. Chem. 230, 179 (1965).
- /11/ Klemm, W., E. Höscheke, Z. anorg. u. allgem. Chem.
226, 359 (1936).

- /12/ Glazürin, M.P., A.A. Fotiev: *Krisztallográfia* 2, 506 (1964).
- /13/ Hevesi, I.: *Kandidátusi értekezés*, Szeged, 1967.
- /14/ Kanny, N., C.R. Kannewurf, D.H. Whitmore: *J. Phys. Chem. Solids* 27, 1237 (1966).
- /15/ Hevesi, I., A.A. Abdullaev, B.C. Lebegyev: *Krisztallográfia* 16, 334 (1971).
- /16/ Clark, H., D.J. Berets: *Adv. Katal. and Related Subjects* 9, 204 (1957).
- /17/ Kricsevszkaja, E.L., *Zs. F. H.* 21, 287 (1947).
- /18/ Surnev, L., G. Bliznakov: *Dokl. Bolg.* 17, 1107 (1964).
- /19/ Joffe, I.I., Z.I. Ezskova, A.G. Ljubarszkij: *Kinetika i Kataliz* 3, 194 (1962).
- /20/ Simard, L.G., I.F. Steger, R.J. Arnott, L.A. Siegel: *Ind. Eng. Chem.* 47, 1424 (1955).
- /21/ Kazanszkij, B.V., Z.I. Ezskova, A.G. Ljubarszkij, V.V. Vojevodszkij, I.I. Joffe: *Kinetika i kataliz* 2, 862 (1961).
- /22/ Ezskova, I.Z., I.I. Joffe, V.B. Kazanszkij, A.V. Krülova, A.G. Ljubarszkij, L.J. Margolis: *Kinetika i kataliz* 5, 861 (1964).
- /23/ Zajcev, B.E., Z.I. Ezskova, I.I. Joffe: *Kinetika i kataliz* 7, 755 (1966).
- /24/ Barrachlough, G.C., J. Lewis, R.S. Nyholm: *J. Chem. Soc.* 3552 (1959).

- /25/ Bazarova, G.Zs., G.K. Boreszkov, A.A. Ivanov, L.G. Karakcsiev, L.D. Kocskina: Kinetika i Kataliz 12, 948 (1971)
- /26/ Tarama, K., S. Teranishi, S. Yoshida, N. Tamura: Proc. 3rd Intern. Cong. Catalysis, Amsterdam (1965), p. 262.
- /27/ Weiss, M.J., C.R. Downs: Ind. Eng. Chem. 15, 965 (1923).
- /28/ Kera, Y., K. Hirota: J. Phys. Chem. 73, 3973 (1969).
- /29/ Kera, Y., S. Teratani, K. Hirota: Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 2458 (1967).
- /30/ Hirota, K., Y. Kera, S. Teratani: J. Phys. Chem. 72, 3133 (1968).
- /31/ Ketelaar, A.A.J.: Nature 137, 316 (1936).
- /32/ Gillis, E., G. Renault: Compt. Rend. 262B, 1215 (1966).
- /33/ Adachi, M., T. Imanaka, S. Teranishi: Nippon Kagaku Zasshi 89, 446 (1968).
- /34/ Joffe, I.I., A.G. Ljubarszkij: Kinetika i Kataliz 3, 261, (1962).
- /35/ Crawford, V.: Quart. Revs. Lond. Chem. Soc. 14, 378 (1960).
- /36/ Tourky, R.A., Z. Hanafi, K.Al. Zewel: Zeitschr. f. Phys. Chem. 242, 298 (1969).
- /37/ Frederickson, D.L., D.M. Hansen: Anal. Chem. 35, 818 (1963).

/38/ Resina, I.I.: Fiz. Tverdogo Tela 14, 345 (1972).

A disszertáció megírásakor felhasznált fontosabb
monográfiák

Volkenstein, F.F.: A félvezető katalizátorok elektron-
elmélete (Műszaki Könyvkiadó, Budapest,
1967).

Holly, S., P. Sohár: Infravörös spektroszkópia (Műszaki
Könyvkiadó, Budapest, 1968).

Herzberg, G.: Molekula-szinképek és molekula-szerkezet
I., II. (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1959).

Henisch, K.H.: Rectifying semi-conductor contacts (Ox-
ford at the Clarendon Press, 1957).

