

FÉLVEZETŐ OXIDOK KATALITIKUS ÉS HORDOZÓ
SAJÁTSÁGAINAK VIZSGÁLATA

Doktori értekezés

Irta

és a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Karához
benyújtja

BATTA ISTVÁN okl. vegyész
egyetemi tanársegéd

Készült

a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai
Intézetében

1961.

Diss. B 34



T a r t a l o m j e g y z é k

I. Bevezetés és a félvezető oxidok elektromos és katalitikus tulajdonságainak rövid összefoglalása.	
1.) Bevezetés	1 old.
2.) A félvezetők általános jellemzése	3 "
3.) A félvezetőkön katalizált reakciók elektronelmélete	8 "
4.) A félvezető sajátosságok alapján tanulmányozott katalitikus reakciók rövid áttekintése.	12 "
II. A fémnikkel katalizátor aktivitásának vizsgálata a nikkeloxid hordozó defektszerkezetének függvényében . .	17 "
III. A dinitrogénoxid bomlásának vizsgálata különbözőképpen adszorbeált rézoxid katalizátoron	37 "
IV. Szilárd fázisú reakciók katalíziséről	66 "
V. Összefoglalás	74 "
VI. Irodalom	77 "

I.

1. Bevezetés.

Néhány évtizeddel ezelőtt a heterogén katalízis kutatásokat kizárólag csak az optimumkeresés jellemezte, amikor is a katalizátorok kiválasztásánál addig kombinálták a különböző vegyületeket, míg az adott katalitikus reakcióra a leghatásosabbat meg nem találták. Ma már sikerült a megfigyelt katalizált reakciókat mélyrehatóbban értelmezni, mivel a reagáló gázok alapvető tulajdonságaira és a szilárd anyagokra vonatkozó ismereteink nagymértékben kibővültek.

A kiterjedt kutatások először annak megállapítását eredményezték, hogy a katalizátor teljes felülete katalitikusan nem hatásos. Számos kísérleti eredmény alapján jött létre a Taylor-féle "aktív centrum" elmélet. Ebben lényegében az a fontos megállapítás szerepel, hogy a katalizátor felületének csak egyes helyei katalitikusan aktívak és ezeket az aktív helyeket a kristályrácsnak nem teljesen leárnyékoló építőkövei alkotják, úgy mint a csucok és az élek.

A katalízis jelenségének értelmezésében jelentős lépést jelentett a multiplétt-elmélet. Ebben az elméletben Balandin a dehidrogénezési reakciók szelektivitását a reagáló molekula és a katalizátor atomjainak geometriai szerkezetével és az energetikai megfontolások alapján értelmezte.

Az utábbi évtizedben mindinkább az a nézet alakult ki, hogy a katalizátor felületének geometriai elrendeződése a katalízis szempontjából csak másodlagos tényező, a katalizátor elektromos szerkezete mellett. A kontakt katalízis legmodernebb elméletének, az elektronelméletnek kialakítása szempont-

jából rendkívül jelentősek Wagner, Hauffe, Schwab és Garner vizsgálatai, amelyekben ugyanis sikerült összefüggést találni a katalizátor elektromos szerkezete és katalitikus hatásossága között.

Ez az elmélet új értelmezést adott a Taylor-féle aktív centrumokra, mert azokat ma már nem a katalizátor éleivel és csúcsaival azonosítjuk, hanem az elektroncsere végbemenetelésre alkalmas helyekkel. Az elektronok átesuszását a katalizátorról a szubsztrátumra, ill. ellentétes irányban az elektronok elektrokémiai potenciáljának különbsége szabja meg, és minden esetben a nagyobb potenciálu helyről történik a kisebb potenciál felé.

Bár a katalizátorok elektromos szerkezete és katalitikus hatásossága közötti összefüggéseket először a fémkatalizátorok esetében sikerült megállapítani, a katalízis elektronelméletének nagyobb fejlődése csak a nem fémes anyagok - oxidok és szulfidok - szerkezetének, félvezető sajátságainak megismerése után vált lehetővé.

Vizsgálataink célja a félvezető katalizátorok elektromos szerkezete és katalitikus aktivitása közötti összefüggések megállapítása. Ezen kívül a hordozó hatás tanulmányozását is feladatul tűztük ki, hogy megállapítsuk a hordozó félvezető oxid elektromos sajátságainak az aktív komponens aktivitására gyakorolt hatását. Végezetül foglalkozni kívánunk a spinellképződés reakciójával, elsősorban a hibahelyek és az előkezelés hatásának vizsgálatával kapcsolatban.

Mielőtt kísérleti eredményeink ismertetésére rátérnénk, először a félvezető oxidok elektromos tulajdonságait és a katalízis elektronelméletének legfontosabb megállapításait fog-

laljuk össze, majd néhány példán bemutatjuk a félvezetőkön katalizált reakciók tanulmányozásánál elért eredményeket.

2. A félvezetők általános jellemzése.

A félvezető sajátosságok értelmezéséhez Frenkel, Schottky és Wagner alapvető munkásságot fejtettek ki. Kiterjedt vizsgálataik tették ismeretessé azt, hogy több szilárd szervetlen vegyület kristályrácsa nem ideális felépítésű, hanem a rács egyes atomjai hibás elrendeződésűek és ez a defektszerkezet a stöchiometriától való eltérés alapján is létrejöhet, amikor a rácsban anion vagy kation van feleslegben. A defektszerkezet következtében módosulnak a rácsban uralkodó energetikai viszonyok, elsősorban az atomtörzsek körül helyetfoglaló elektronok energiaállapota változik meg.

Mivel a félvezetők elektromos sajátosságait a sávmodell alapján értelmezzük, ezért először röviden összefoglaljuk a fémek sávmélettének legfontosabb eredményeit.

A fémek Bloch-Sommerfeld-féle elmélete szerint a fémes egykristályt óriásmolekulának tekinthetjük, amelynek rácspontjaiban fémionok ülnek és ezek körül, mint atomtörzsek körül meghatározott és diszkrét energiájú elektronpályák alakulnak ki. Ezeken a pályákon és ezek celláiban növekvő energia szerint helyezkednek el az elektronok. A Pauli-elv alkalmazásával a fémek molekuláiban, egy-egy cellában - tehát egy energiaállapotban - legfeljebb csak két ellentétes spinű elektron foglalhat helyet. Az energiaállapotok sávokban sűrűsödnek, mely sávokat egymástól tiltott energiájú sávok választanak el. Egy-egy sávon belül az energiaállapotok száma az elektronok számától függ, - tehát a kristályban összeépült atomok számától -

és ezek az energiaállapotok oly közel kerülnek egymáshoz, hogy gyakorlatilag egy megengedett energiasáv kontinuumot jelent. Azonos típusu elektronoktól származó energiaállapotok összességét, az energiasávokat Brillouin-féle zónáknak nevezzük. Egy zónán belül az elektronok gyakorlatilag nagyobb energiafelvétellel nélkül átmehetnek az egyik állapotból a másikba. Amíg egy zóna teljesen fel nem töltődött, az elektronok egy része párosítatlan marad.

Fémeknél a Brillouin-zóna vagy nincs teljesen feltöltve, vagy ha fel van töltve, akkor a szomszédos üres zónával történő átlapolódás révén ez a feltöltött állapot nagyobb energiafelvétel nélkül végbemenő elektron-átcsuszással megszűnhet, és ezáltal az elektromos vezetéshez elegendő számú párosítatlan elektron áll rendelkezésre. A párosítatlan elektronokat tartalmazó sávot vezetősávnak nevezzük.

A szigetelők, mint pl. a gyémánt esetében a négy kötés elektronpárjai az első Brillouin zónát teljesen feltöltik. A teljesen feltöltött sávot vegyértéksávnak nevezzük. A második zóna sokkal magasabb szinten van és az elektronok az első zónából a felső zónába csak nagy energiabefektetés árán kerülhetnek át. A két zóna egymástól való távolsága, vagyis a tiltott sáv szélessége az anyag szigetelőképességének mértéke.

A félvezetőket vezetés szempontjából a fémek és a szigetelők közé, mint közbeeső anyagokat sorolhatjuk. A félvezetők csoportjába általában azok a szilárd anyagok tartoznak, amelyek vezetőképessége a hőmérséklet hatására növekszik. Ez a definíció a félvezetőket élesen megkülönbözteti a fémek csoportjától, mivel a fémeknél a vezetőképesség a hőmérsékletemelés hatására csökken. A félvezetők vezetőképességének pozitív hőmér-

séklési koefficiensét a következésképpen értelmezzük:

A vezetékesség, mint ismeretes, két tényezéből tevődik össze: az elektronok számából és mozgékonyaságából. Hőmérséklet-emelés hatására a szabad elektronok száma növekszik, az elektronok mozgékonyasága viszont a rácsponatok növekvő rezgése miatt csökken. Fémeknél a második tényező hatása dominál, mivel alapállapotban már minden elektron kvázi szabad és ezáltal a vezetékesség hőmérsékletemelés hatására csökken. A félvezetőknél a hőmérséklet növekedésével az elektronok mozgékonyasága ugyan csökken, de az elektronok száma nagyobb mértékben növekszik, ami a vezetékesség pozitív koefficiensét eredményezi.

A félvezetők egyik csoportját a saját (intrinsic) félvezetők alkotják, amelyek közül csak néhány ismeretes. Ilyen pl. a germánium és a szilícium. Ezeknél a legfelső vegyértéksáv és a vezetősáv között a tiltott sáv rendkívül kicsi, és már szobahőmérsékleten hőmozgás hatására jelentős számú elektron felemelkedik a vezetősávba. A vezetékesség egyszerre két módon is létrejöhet. Elektromos térerő hatására nemcsak a vezetősávba került elektron mozdulhat el, hanem vándorolhat a vegyértéksávban levő elektronhiány, vagy más néven defektelektron.

A félvezetők sokkal jelentősebb típusát alkotják azok az anyagok, amelyeknél a kémiai összetétel rendkívül kismértékű - analitikailag alig kimutatható - módosulása, ill. csekély mennyiségű idegen atom beépülése hatására létrejön az u.n. hibahely-vezetés. Ezeket az anyagokat további csoportokra osztjuk aszerint, hogy a vezetés túlsúlyban az elektronok vagy a defektelektronok révén jön létre. Így pl. a germánium kris-

tályban a sajátvezetésű mechanizmuson kívül a hibahelyvezetés is létrejöhet, akkor ha a germánium egyik-másik rácspontjába egy-egy atomot, mint szennyezést viszunk be. Ha pl. a helyettesítést arzén atommal végezzük, ennek vegyértékelektronja közül 4 elektron fog létrehozni vegyértékkötést a szomszédos négy germániumatommal, és az ötödik elektron szerep nélkül marad. Az arzén atomok beépülésével tehát elektrondonátor hibahelyek jönnek létre és ezek eredményezik a vezetőképesség növekedését. A sávmodell szerint a vegyérték és a vezetősáv között a tiltott sávban egy új energianívó keletkezik, és ennek távolsága a vezetősávtól megegyezik a donátor folyamat reakcióhőjével.

Ha a germániumot pl. indiumatommal helyettesítjük, amelynek csak három vegyértékelektronja van, akkor a szomszédos négy germániumatommal létesült elektronpár kötésekben egy elektronhiány fog mutatkozni. Ez a hiány a szomszédos kötésekben feltölthető, de akkor ott fog az elektronhiány fellépni. Tehát az indiumatom behelyettesítésekor a vezetőképesség növekedését az elektronhiány vagyis a defektelektron vándorlásával értelmezzük. A hibahely itt akceptor hibahely, mivel elektront képes felvenni. A sávmodellben egy ilyen hibahelyet egy új energianívó létrejöttével értelmezzük, és pedig a tiltott sávban a vegyértéksáv fölött, az akceptorreakció hőjének megfelelő energiaszinten.

A donátor vagy akceptor hibahely létrejöhet azáltal is, ha a rácspontokban hiányzik egy atom, vagy ha a rácspontok közé intersticiálisan egy-egy atom épül be. A germánium példájánál maradva a rácsközi germániumatom donátor hibahelyet, a rácslyuk akceptor hibahelyet jelent.

A félvezető elemi testek mellett félvezető ionkristályokat is ismerünk. Ezek száma sokkal nagyobb, mint a félvezető ele-

meké. Közülük legfontosabbak a félvezető oxidok, melyeknél idegen ionok beépülésével a félvezető sajátságokat nagymértékben befolyásolni lehet. A következőkben összefoglaljuk a félvezető oxidok legfontosabb jellemvonásait.

A hibahelyek szerkezete és a vezetés mechanizmusa alapján a félvezető oxidokat a következő csoportokba sorolhatjuk:

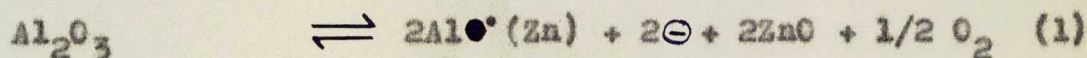
1.) Elektron- vagy n vezetők. Az oxidok közül ide tartoznak a cinkoxid, alumíniumoxid, vasoxid, titándioxid stb. A vezetőképesség az oxigén parciális nyomásának növelésekor csökken.

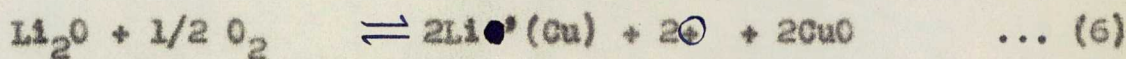
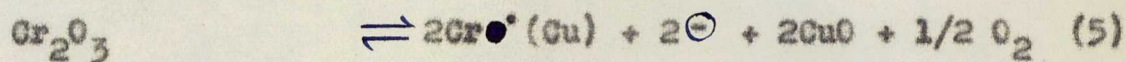
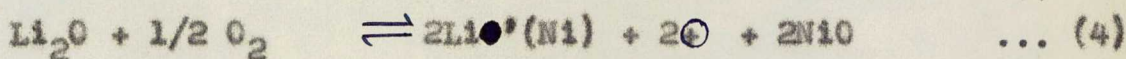
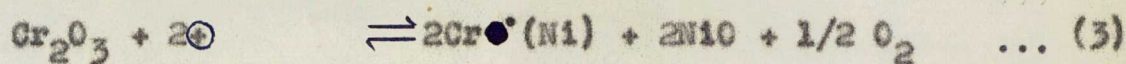
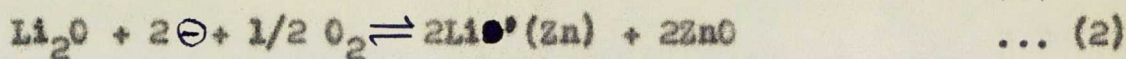
2.) Defekt- vagy p-vezetők: pl. a nikkelloxid, kobaltoxid, krómoxid. A vezetőképességük az oxigén parciális nyomásával nő.

3.) Saját vezetők. Ilyen tulajdonságokat mutat pl. a kuprioxid. A vezetőképesség ebben az esetben az oxigén parciális nyomásától független.

A félvezető oxidok jellemző tulajdonságai közé tartozik, hogy hibahelyszerkezetük, elektromos vezetőképességük kismennyiségű, eltérő vegyértékű ion beépítésével hatásosan befolyásolható. Az n-tipusu félvezetőknél nagyobb vegyértékű ionok hatására a vezetőképesség nő, kisebb vegyértékű ionok beépítésekor pedig csökken. A defektvezető oxidoknál a viszonyok fordítottak, kisebb vegyértékű ionok beépítése a defektelektron koncentráció növekedésén keresztül a vezetőképességet növeli, nagyobb vegyértékű ionok beépítése pedig csökkenti. A sajátvezető oxidok esetében mind kisebb, mind nagyobb vegyértékű ionok beépítésekor a vezetőképesség egyaránt növekszik.

Az idegen ionok beépülését a Schottky által bevezetett szimbolika szerint a következő hibahelyreakciók szemléltetik:





Ezek a reakciósémák szemléletesen megadják a töltéshordozók koncentrációjának változását és az oxigénfüggést is.

3. A félvezetőkön katalizált reakciók elektronelmélete.

Ismereteink szerint egy katalitikus reakció létrejöttéhez kémiai adszorpció szükséges. Ez nem jelenti azt, hogy a fizikai adszorpciót nem kell figyelembe venni, mert minden kémiai adszorpció szükségképpen fizikai adszorpció megtörténte után jöhet létre. Lehetséges olyan eset is, amikor a katalitikus reakcióban reagáló komponensek közül csak az egyik kemiadszorbeálódik, míg a reakciópartner csupán fizikailag adszorbeálódik a katalizátoron és a reakció ezek között megy végbe.

Az infravörös abszorpció, a mágneses és vezetőképességi mérések alapján számos esetben sikerült kimutatni a reagáló gáz és a katalizátor felülete között létrejött elektromos kölcsönhatást. Ez azt bizonyítja, hogy a gázmolekulák kemisorpciója a félvezetőkön pozitív vagy negatív ionok alakjában történik meg. Az elektronátmenet iránya a reagáló gázok elektronaffinitásától és a katalizátor elektron hibahelyeinek minőségétől és mennyiségétől függ. Egy p-vezető oxid a fel nem töltött vegyértéksávjával az abszorbeált molekula elektronjának energetikailag kedvező nivókat szolgáltat, ezáltal elősegíti egy reakciónak azt a lépését, amely az adszorbatumról a katalizátorra történő elektronátmenettel kapcsolatos. Ezt donátor-

reakciónak nevezzük. Viszont egy n -vezető energetikailag magasabban fekvő vezetősávjából elektronokat könnyen leadhat az adszorbeált molekuláknak. Ezt a folyamatot, mikor a katalizátorról az adszorbatúra elektron megy át akceptor-reakciónak nevezzük.

Az elektronelmélet szempontjából fontos lépést jelentettek Hauffe és Engell[1] elgondolásai. Elméletükben a kemiszorpciós folyamatok értelmezésére felhasználják a kristályegyenirányítók peremréteg ("Randschicht") elméletét. Eszerint a kemiszorpciós folyamatokat két csoportra lehet felosztani. A vezetőképesség csökkenését előidéző kemiszorpciót kimerülési ("Verarmung") kemiszorpciónak nevezzük, a vezetőképesség növekedésekor pedig gyarapodási ("Anreicherung") kemiszorpcióról beszélünk. Kimerülési kemiszorpciót pl. az oxigénnek cinkoxidon végbemenő donátor-reakciója okoz. Egyensúly akkor áll be, ha az adszorbatúra elektronjainak potenciális energiája egyenlő lesz a félvezető elektronjainak potenciális energiájával.

A félvezetők katalizálásának elektronelméletét nagymértékben kiszélesítették a Szovjetunióban végzett kutatások. A szilárd anyagok felületén végbemenő folyamatokkal, a kemiszorpciós reakciókkal elsősorban Volkenstein[2] foglalkozott. Elméletének főbb jellemvonásait a következőkben foglalhatjuk össze:

Az adszorbens felületén adszorbeálódott részecskéket csak addig tekinthetjük kétdimenziós rendszernek, amíg csak fizikai adszorpcióról van szó, tehát az adszorbens és az adszorbat között laza kapcsolat áll fenn. Kémiai adszorpció esetében ez nem érvényes, mert az adszorbeálódott részecskék és az adszorbens rácsa egy egységes kvantummechanikai rendszert alkot, és

csak egybefoglalva tárgyalhatjuk. A kemisorbeálódott részecskék szerkezeti hibahelyek, amelyek a felület erősen periódikus szerkezetét megváltoztatják és a rács szabad elektronjait ill. defektelektronjait lokalizálják. A szabad elektronok, ill. defektelektronok, lokalizációja a kemisorbeált részecskén egyuttal a részecskének a felületen való kötésének megerősítését eredményezi, és ezen az alapon két különböző kemisorpciós formát különböztethetünk meg:

1.) A "gyenge" kemisorpciót, amikor a kemisorbeálódott részecske elektromosan semleges marad. A részecske és a rács közötti kötésnél a kristályrács szabad elektronjainak vagy defektelektronjainak részvételét nem lehet kimutatni.

2.) Az "erős" kemisorpciót, amikor a kemisorbeált részecske a kristályrács szabad elektronját vagy defektelektronját viszatartja, és a kemisorpció kötésben az egyik vagy másik közvetlenül részt vesz.

Erre az utóbbira lehetséges:

a) "erős" akceptor vagy n -kötés. A kötésben szabad elektron vesz részt.

b) "erős" donátor vagy p -kötés. A kötésben defektelektron vesz részt.

A kötés természetét tekintve mind az akceptor kötés, mind a donátor kötés lehet tisztán ionos vagy homopoláros és általános esetben vegyes típusú.

A különböző kemisorpciós formák feltételezésével Volkeinstein elméletének lényeges eredménye az, hogy a kemisorbeálódott részecskék a gázfázisból jövő részecskékkal vagy egymással, a különböző formák szerint, eltérő reakcióképeséget mutatnak. Mivel a kemisorpció formák között léteznek olyanok is, amelyek-

nél a felületen kemisorbeálódott részecskék gyök vagy ion-gyök formában vannak jelen, természetesen a gyökalakban kemisorbeálódott részecskék a legreakcióképesebbek.

A különböző kemisorpciós formák egymásba átalakulhatnak, vagyis a kemisorbeált részecske kötésének karaktere könnyen megváltozhat. Ez az átmenet azt jelenti, hogy a kemisorbeált részecskén a szabad elektron vagy a defektelektron lokalizációja ill. delokalizációja megy végbe.

A felületen adszorbeálódott részecskék egyik része "gyenge" kötésben, másik "erős" akceptor kötésben és a harmadik rész "erős" donátor kötésben van a felülettel. A különböző kemisorpciós formák részarányát, azoknak reakcióképességét és ezáltal a felület katalitikus aktivitását a kristályfelület Fermi-nívójának (elektrokémiai potenciálnívójának) helyzete szabja meg. Végeredményben a heterogén reakciók sebességét a különböző kemisorpciós formák részaránya, ill. koncentrációja határozza meg, és ennek megfelelően a Fermi-nívó energiáját a reakciósebességi egyenletbe fel kell venni. A Fermi-nívó ϵ -ja a reakció aktivitási energiájához mint összeadandó (+ vagy - előjellel) kerül, és meghatározza a félvezető katalitikus aktivitását egy adott reakcióban.

Ezen kívül a Fermi-nívó helyzete szabja meg a felület adszorpciós képességét is. Ez úgy értelmezhető, hogy egy adott fajta összes részecskéi és a gázfázis között egyensúly áll fenn. Lényegében csak azok a részecskék deszorbeálódnak, amelyek a felületen "gyengén" vannak megkötve, míg az "erősen" megkötött részecskék a gázfázissal gyakorlatilag nincsennek kicserélődési viszonyban. Tehát a Fermi-nívó nemcsak a félvezető katalitikus aktivitását határozza meg, hanem felületének adszorpciós képességét is.

Továbbiakban röviden ismertetjük azokat a legfontosabb vizsgálatokat, amelyekben a reakciók mechanizmusait a félvezető katalizátor elektromos sajátságai alapján állapították meg.

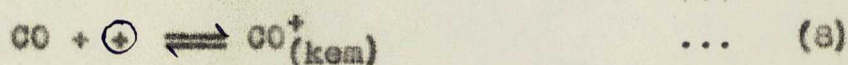
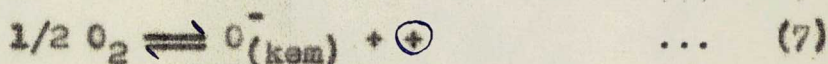
4. A félvezető sajátságok alapján tanulmányozott reakciók rövid áttekintése.

Szénmonoxid oxidációja.

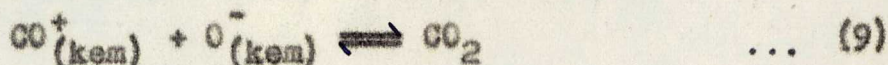
Garner és munkatársai [3] a szénmonoxid oxidációját kuprooxid katalizátoron vizsgálták. A vezetőképességi mérések alapján kimutatták, hogy kuprooxidon az oxigén kemiszorpciója 100 és 270°C között gyorsabban végbemegy, mint a kuprooxid oxidációja. Ezt azáltal értelmezték, hogy az oxigén kemiszorpciója defektelektron gyarapodást hoz létre a peremrétegben és ez felelős a peremréteg jó vezetőképességéért. Ebből arra is következtettek, hogy a kemiszorbeált oxigén reakcióképesebb, mint a kuprooxid rács oxigénje. Kimutatták, hogy a kemiszorbeált oxigén a szénmonoxiddal már szobahőmérsékleten széndioxidot ad.

Stone és Filey [4] megállapították, hogy 20°C-on a szénmonoxid kemiszorpciója sokkal gyorsabban végbemegy, mint az oxigéné és ezen kívül reverzibilis is. A katalizátor 50°C-ra történő lassu felmelegítésekor a szénmonoxidot visszanyerték, viszont 100°C-ra gyorsan felmelegítve a kemiszorbeált molekulák a kuprooxidrács oxigénionjaival vagy az egyidejűleg kemiszorbeált oxigén atomokkal elreagáltak, és a gázfázisban széndioxid deszorbeálódott.

Az előbbieket alapján Garner és munkatársai a következő reakciósémát vették fel:

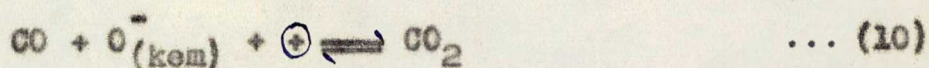


Ehhez a két kemisorpció folyamatához a következő felületi reakció csatlakozik:



Szobahőmérsékleten a szénmonoxid kemisorpciójával, mint gyorsabb startreakcióval számolhatunk, ezáltal az oxigén kemisorpciója a sebességmeghatározó folyamat. Magasabb hőmérsékleten más reakciómechanizmus érvényes.

Parrevano[5] valamint Schwab és Block[6] vizsgálatai szerint nikkeloxid katalizátoron, 250°C körüli hőmérsékleten a sebességmeghatározó lépés a szénmonoxid kemisorpciója, ill. a szénmonoxidnak a kemisorbeálódott oxigénnel végbemenő reakciója. Elsősorban a kinetikai adatok bizonyították, hogy a szénmonoxid oxidációjának sebessége csak a szénmonoxid parciális nyomásától függ és az oxigén nyomásától független. A vezetőképességi vizsgálatok is összhangban vannak a kinetikai adatokkal. Ugyanis a reakció lefutása alatt végzett vezetőképességi mérések azt eredményezték, hogy a nikkeloxiden CO/O_2 -reakcióelegy vezetőképességsökkenést okoz, ugyanugy mint a O_2/N_2 gázelegy ugyanazon hőmérsékleten és oxigén parciális nyomáson. Ezekből az eredményekből arra következtettek, hogy magasabb hőmérsékleten az oxigén kemisorpciója gyorsan végbemegy, míg a szénmonoxidé lassan a (8) egyenlet szerint. Ez ugy is értelmezhető, hogy a gázfázis szénmonoxidja a kemisorbeálódott oxigénnel lassan reagál:



A fenti reakciómechanizmus helyességét a nikkeloxid dotálásával is igazolták. Az említett (3) és (4) hibahelyreakciók szerint a nikkeloxid vezetőképessége ill. defektelektron koncentrációja krómoxid beépülés hatására csökken, lítiumoxid hatására pedig növekszik. Ennek megfelelően a szénmonoxid oxidáció akti-

válási energiája a defektelektron sűrűség változásával ellentétesen növekedett ill. csökkent.

Az n -vezető cinkoxid katalizátor defektszerkezetének hatása más módon érvényesül. Míg a nikkeloxid a nagy defektelektron sűrűségével biztosít kedvező feltételeket a katalitikus reakciónak, addig a cinkoxidon az aktiválási energiát éppen a nagy elektronkoncentráció szállítja le. Schwab és Block[6] mérései szerint galliumoxid dotálással - a cinkoxid elektronkoncentrációjának növelésével - a szénmonoxid oxidáció aktiválási energiája csökken, lítiumoxid adalékolással - az elektronkoncentráció csökkentésével - pedig kismértékben növekszik. A kinetikus mérések azt mutatták, hogy a cinkoxidon a szénmonoxid oxidációja egészen más mechanizmus szerint megy végbe, mint a p -vezető oxidokon. A sebességmeghatározó lépés ebben az esetben az oxigén kemisorpciója.

A dinitrogénoxid bomlása.

A dinitrogénoxid bomlás-reakcióját a p - és az n -vezető oxidokon egyaránt vizsgálták. A p -vezető nikkeloxid katalitikus tulajdonságait Hauffe és munkatársa[7] tanulmányozták először. Kimutatták, hogy kismennyiségű 0,1-0,3 % Li_2O beépítése - mely a defektelektron koncentrációt növeli - a katalitikus aktivitást fokozza, nagyobb vegyértékű ion, In_2O_3 beépítésének hatására a defektelektron koncentráció csökkentésével a reakciósebesség is csökken.

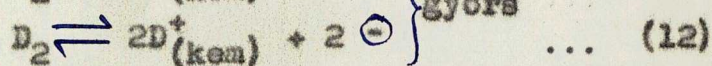
Ezekből az eredményekből Hauffe arra következtetett, hogy a sebességmeghatározó lépés a kemisorbeálódott oxigén deszorpciójának sebessége.

Hasonló megállapításokra jutott Schwab és Block[8] is a cinkoxiddal katalizált dinitrogénoxid-bomlás sebességmeghatározó lépésére vonatkozóan.

A hidrogén-deutérium kicserélődés és az
orto/parahidrogén átalakulás.

Ezeket a reakciókat a hidrogénezési folyamatok katalizálásának vizsgálatára előnyösen lehet alkalmazni, mivel a hidrogén aktiválás folyamatára felvilágosítást adnak. Itt mellékreakciókkal és idegen gáz adszorpciójával nem kell számolni.

Az n-vezető cinkoxid katalizátoron Molinari és Paravano[9] megállapították, hogy a hidrogén-deutérium kicserélődési reakciók sebességét az elektronsűrűség növekedése (galliumoxid beépítése) növelte, az elektronkoncentráció csökkenése (litiumoxid beépítése) pedig csökkentette. Ugyanezen az alapon a cinkoxid aktivitása hidrogénes előkezelés hatására csökkent. Tehát ebből megállapítható volt, hogy a sebességmeghatározó lépés az akceptor-folyamat:



ami egyúttal a deszorpció lassu részfolyamatát jelenti.

A hidrogénezési reakciók mechanizmusára további felvilágosítást az orto/parahidrogén átalakulás vizsgálatával nyertek. Itt a parahidrogén átalakulás alacsony hőmérsékleten disszociáció nélkül végbemehet, amikor a molekuláris dimenziókon belül egy erős inhomogén mágneses mező a magmódosulatok tiltott átmenetét megszünteti. Sandler[10] a titándioxidon vizsgálta ezt a reakciót. Ugyanis a stöchiometrikus titándioxid diamágneses, és ezért alacsony hőmérsékleten a parahidrogén-átalakulásra hatástalan. A titándioxidot hidrogénnel redukálva az n-vezetővé alakul, és az így előálló szabad elektronjaival - melyek párosítatlanok - a katalizátor felületén inhomogén mágneses mezőt hoz létre, és az átalakulás mérhető sebességgel végbemegy.

Az alkoholok dehidrogénezése és dehidratálása.

Az alkoholok dehidrogénezési és dehidratálási reakcióinak szelektivitása figyelemreméltó problémája a kontakt katalízisnek. Ismeretes, hogy a fémeken legnagyobbbrészt a dehidrogénezés, az oxidokon pedig mindkét reakció egymás mellett bekövetkezhet. Kifejezetten csak a dehidrogénezési vagy csak a dehidratálási reakció irányában hatásos oxid-kontakt nem ismeretes. Először kimutatták, hogy a katalizátor szelektivitása nagymértékben befolyásolható az oxid előállításának körülményei és az előkezelésének módozatai révén. Pl. a kiizsított alumíniumoxid egyáltalán nem dehidratál, kizárólag csak dehidrogénez. Továbbá annak alapján, hogy a dehidratálási és dehidrogénezési reakciók aktiválási energiája ugyanazon a katalizátoron általában különböző értéket mutat, a szelektivitás bizonyos mértékben irányítható a reakció hőmérsékletének változtatásával.

A reakciók irányítottságát először Schwab[11], a katalizátor pórusszerkezetének megváltozásával értelmezte. Eucken és Wloke[12] értelmezése szerint az alkoholok dehidratálása alumíniumoxidon csak úgy lehetséges, ha a katalizátor felületén hidroxilcsoportok vannak és ezáltal a katalizátor és az alkohol között hidrogén-híd kötés jöhet létre. A katalizátor és az alkohol közötti protonkicszerélődés hatására az adszorbeálódott molekula széthasad, és a felületről egy víz és egy olefin molekula szakad le. Ezzel szemben a dehidrogénezési reakció a felületen levő kationok polarizációs hatása révén jön létre, és ennél nagyobb, minél nagyobb a kationok száma a felületen. Hauffe[13] ezt az elképzelést a kemiszorpció elméletének alkalmazásával módosította, azonban elmélete kísérletileg még nem teljesen bizonyított.

II.

A fémnikkel katalizátor aktivitásának vizsgálata a nikkel-oxid hordozó defektszerkezetének függvényében.

A heterogén katalitikus folyamatokkal kapcsolatban régóta ismeretes, hogy a katalizátorok hatásossága jelentősen fokozható, ha azt bizonyos nagyfelületű szilárd anyagra - hordozóra - vesszük rá. A korábbi vizsgálatok alapján a hordozó hatást úgy értelmezték, hogy a hordozó az aktív komponens állapotát stabilizálja, különleges eloszlást hoz létre, az aktív felületet megnöveli. A hordozó hatás mélyebb értelmezésében alapvető munkának Adadurov és munkatársai [14] vizsgálatai tekinthetők. Ezek a szerzők kimutatták, hogy a katalizátor és hordozó közötti különleges kölcsönhatás áll fenn. A hordozó az atomsugarától és vegyértékétől függően polarizálja a katalizátor molekuláját, és ennek következtében ez utóbbi tulajdonságai jelentősen módosulnak. Természetesen ez a kölcsönhatás csak a hordozóval közvetlenül érintkezésben lévő katalizátor molekulákra terjedhet ki.

A hordozó és a katalizátor közötti kölcsönhatással behatóan foglalkoztak Selwood és munkatársai [15] is. A különböző diamágneses anyagokra (magnéziumoxid, alumíniumoxid, titán-dioxid) vékony rétegben rávitt átmeneti fémoxidok mágneses és kémiai analizise alapján kimutatták, hogy a kontakt zónában az átmeneti fémek (Mn, Ni, Fe, stb) ionjai a hordozó fém ionjának vegyértékét veszik fel. (valence inductivity.).

Félvezető oxidok katalitikus és elektromos sajátosságainak tanulmányozása során az intézetben már vizsgálták a különböző típusu félvezetők katalitikus hatását a hangyasav bomlásának

sebességére [16, 17] A nikkelloxiddal kapcsolatos méréseknél megfigyeltük [18], hogy a hangyasavgőzök hatására a katalizátor felülete könnyen fémnikkellé redukálódik, melynek következtében a különbözőképpen adalékolt nikkelloxidon csak a kezdeti sebességeket hasonlíthattuk össze.

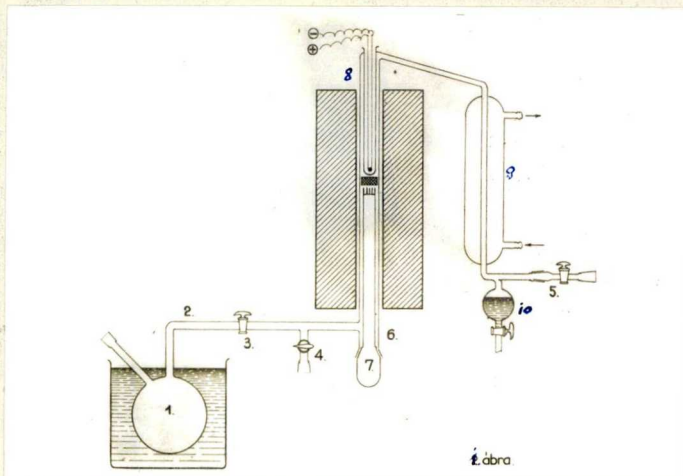
Vizsgálataink közben merült fel az a gondolat, hogy abban az esetben, ha a nikkelloxid redukciója csak egy vékony felületi rétegben játszódna le, lehetővé válna a nikkelloxidra redukált fémnikkel katalitikus aktivitásának mérése a nikkelloxid defektszerkezetének függvényében. Legelőször az ezzel kapcsolatos vizsgálatokról számolunk be.

1. K i s é r l e t i r é s z .

Kísérleti berendezés.

A hangyasav bomlássebességének mérésére az általunk módosított Schwab-féle reaktort alkalmaztuk. Schwab [19] a saját kísérleti berendezését a fémötvözetek katalitikus aktivitásának vizsgálatára használta, amikor is a hangyasav bomlása csupán a dehidrogénezési reakció szerint megy végbe. A Schwab-féle készülékben áramló hangyasav-gőz el nem bomlott része kondenzálás után visszakerül az elpárologtató edénybe és ezáltal állandóan köráramban cirkulál. A félvezető oxidokon viszont nemcsak a dehidrogénezési reakció, hanem a dehidratálási reakció is végbemegy, és ha ebben az esetben is köráramban végeznénk a hangyasav cirkuláltatását, akkor a hangyasav fokozatos hígulása állna elő, és a reaktorcsővön áthaladó gőz idővel hangyasavban jelentékenyen szegényebb lenne. Továbbá a gyakorlat azt is mutatta, hogy az eredeti Schwab-féle reaktorban a ka-

talizátor felülről történő elhelyezése ill. kiszedése nem oldható meg kényelmesen. Ezen szempontok figyelembevételével az 1. ábrán látható készüléket alakítottuk ki.



1. ábra.

A reaktor vázlatos rajza.

A hangyasav elpárologtató részt (1) egy konstans hőmérsékleten tartott kalciumkloridos fürdőbe helyeztük. A reaktorcsőhöz (2) csatlakozó kapilláris vezetéket a hangyasav kondenzálásának elkerülése érdekében ellenállásdróttal elektromosan fűtöttük. A (3 és 5) csapok segítségével a készüléket a hangyasav eltávolítása nélkül evakuálhattuk, illetve a (4) csapon keresztül különböző gázokat vezethettünk be a katalizátor előkezelése céljából. A katalizátor gyors elhelyezését és kiszedését a készülék alsó részében egy csiszolattal (6) ellátott és a felső részénél megfelelően kiképzett üvegrúd (7) segítségével oldottuk meg. A termoelemet (Fe-Konst.) a reaktorcsőbe beforrasztott üvegcsőben (8) helyeztük el, és a hőmérsékletet a katalizátor közvetlen közelében mértük. Az el nem bomlott hangyasavat egy hűtőben (9) kondenzáltuk, és egy edényben (10) gyűjtöttük.

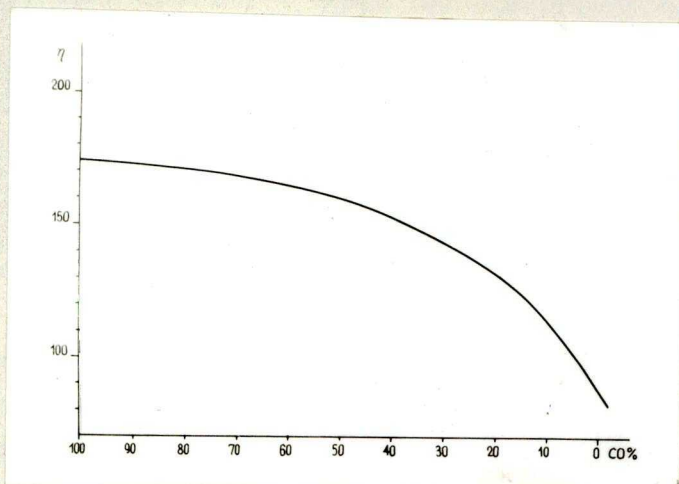
Össze. Méréseinknél $107,5^{\circ}\text{C}$ forráspontu 77,5 %-os hangyasav azeotrópot alkalmaztunk, amelyet előzőleg többszörös desztillálással tisztítottunk.

A reakciósebesség mérése. A reakciósebesség mérése a gázalakú reakciótermékek mennyiségének meghatározásán alapszik. Miután a hangyasav bomlásából keletkező gázelegyből a széndioxidot egy lugos mosóval eltávolítottuk, a gázelegyet egy áramlásmérőn engedtuk át, és az ehhez csatlakozó gázbürettában a keletkezett bomlástermékek ml/perc értékét folyamatosan meghatároztuk. Abban az esetben, ha a hangyasav bomlása csak a dehidrogénezési, ill. a dehidratálási reakció szerint játszódik le, akkor a kapott ml/perc a hidrogén, ill. a szénmonoxid mennyiségét közvetlenül megadja, ami egyuttal a reakciósebességet is jelenti. Akkor sincs nehézség, ha mindkét reakció viszonya a mért hőmérsékleti tartományban azonos, azonban a szelektivitás a legtöbb félévezető oxidon a bomlás hőmérsékletével változik. A H_2 ill. a CO %-os mennyiségének megállapítása érdekében iktattuk be az áramlásmérőt a gázbüretta elé. Ezt az áramlásmérőt előzőleg oxigénnel kalibráltuk, miáltal ismertük az egyes nivőkülönbségeknek megfelelő V_{O_2} ml/perc értékeket. A gázbüretta segítségével meghatározott $V_{(\text{H}_2 + \text{CO})}$ ml/perc értékek birtokában az

$$V_{\text{O}_2} \cdot \eta_{\text{O}_2} = V_{(\text{H}_2 + \text{CO})} \cdot \eta_{(\text{H}_2 + \text{CO})} \quad \dots (14)$$

-(η_{O_2} = az oxigén belső surlódása, $\eta_{(\text{H}_2 + \text{CO})}$ = a reakciótermék belső surlódása) -, összefüggés alapján kiszámítottuk az $\eta_{(\text{H}_2 + \text{CO})}$ értéket, és az irodalomban található összetétel - viszkozitás görbéből (2. ábra) az ennek megfelelő CO %-ot megállapítottuk. Ez a számolás különösen kicsi CO% esetén kedvező, mivel itt a

CO%-ának kis változása nagy viszkozitás változást eredményez. Ugyanis az összetétel-viszkozitás összefüggés nem lineáris.



2. ábra.

A hidrogén-szénmonoxid gázelegy viszkozitása a szénmonoxid százaléknak függvényében.

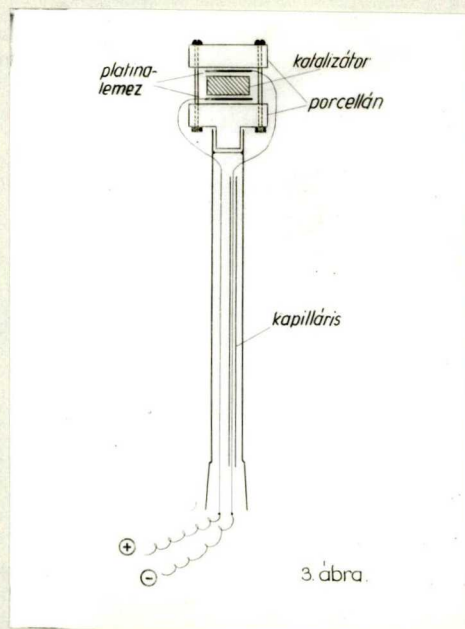
A sebességi konstansok hőmérsékletfüggését az Arrhenius-féle egyenlet adja meg:

$$k = A e^{-E/RT} \quad \text{vagy} \quad \ln k = B - E/RT \quad \dots (15)$$

ahol az E az aktiválási energiát, az A a frekvenciafaktort, B pedig konstanst jelent. A K konstans azonban csak zérus-rendű reakcióknál - tehát a teljesen telített aktiv felület esetén - mentes a hőmérséklettől függő adszorpciós faktortól. Ebben az esetben a kapott aktiválási energiák valódi aktiválási energiáknak tekinthetők. A hangyasav bomlása fémeken általában zérus-rend szerint játszódik le. Ha a reakciósebességek logaritmusát $1/T$ -vel szemben ábrázoljuk, kiszámíthatjuk a folyamat aktiválási energiáját.

Vezetőképeségi mérések kivitelezése. A kb. 6-7 mm magas és 5-6 mm átmérőjű tablettát két oldalán egy-egy platinalamezzel

mint elektróddal közrefogtuk, melyeket szigetelő rudak segítségével, megbízható érintkezés biztosítása céljából 5 kg. súly terheléssel a tablettára rászorítottuk. A tablettát elektromos kályhával vetük körül és a hőmérsékletet hőelemmel mértük közvetlenül a tabletta közelében. Ezzel a berendezéssel a katalizátor vezetőképességét, és ennek hőmérsékletfüggését csak levegőn határozhattuk meg. Ismeretes azonban, hogy a félvezetők elektromos sajátságait a különböző gázok nagymértékben befolyásolják. Ezért olyan készülék szerkesztése vált szükségessé, amelyben a vezetőképesség méréseket különböző gázatmoszférában, sőt a kémiai reakció lezajlása közben is elvégezhattük. Erre a célra az általunk használt reaktort alkalmaztuk, melyet annyiban módosítottuk, hogy a katalizátor bevitelét szolgáló üvegrudat vastagabb üvegcsővel helyettesítettük, és a katalizátort, mint a 3. ábrán látható, platinaelektródokkal ellátva porcellánszigetelők közé szorítottuk be csavarok segítségével. Az áramvezetésre szolgáló platina-huzalokat az üvegcsővön keresztül vezettük be.



3. ábra.

Berendezés a vezetőképesség mérésére.

Katalizátorok előállítása. A nikkeloxidot p.a. nikkelkarbonátból 500°C -on 5 óra égetéssel állítottuk elő. A nikkeloxid-litiumoxid előállításakor híg ecetsavban oldott litiumkarbonáthoz adtuk a megfelelő mennyiségű nikkelkarbonátot. A nikkeloxid-krómoxid keverékkatalizátor előállítását úgy végeztük, hogy a nikkelkarbonátból nyert nikkeloxidot ammóniumbikromát oldatba szuszpendáltuk, és a bepárlási maradékot 500°C -on elbontottuk. Az így előállított katalizátorokat 2-3 mm vastagságú és 7-8 mm átmérőjű tablettává préseltük, és megfelelő hőmérsékleten szilit-rudas kályhában kiégettük.

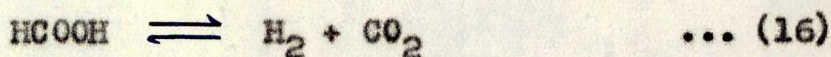
2. Kísérleti eredmények ismertetése.

Mivel a nikkeloxid defektszerkezete az égetési hőmérséklettel jelentősen változik, tájékozódásul először csak a különböző hőmérsékleten égetett nikkeloxidoknak a hangyasavgőzők hatására lezajló felületi redukcióját tanulmányoztuk. A nikkeloxid redukciójának mértékére a reakció alatt végzett vezetőképességi mérésekből és a hangyasavbomlás sebességéből következtünk. Ezenkívül, mivel a magasabb hőmérsékleten kiégetett nikkeloxid zöld színe jól megkülönböztethető a fémnikkel színtől, a redukció előrehaladásáról kvalitatíve szemmel is meggyőződhetünk. Méréseink azt mutatják, hogy a nikkeloxid redukciójának sebessége az égetési hőmérséklet emelésével jelentősen csökken.

Míg a 800°C -on égetett nikkeloxid esetében a redukció nem áll meg a felület réteg elredukálásánál, addig az 1200°C -on égetett nikkeloxid felületének átalakulása - még magas hőmér-

sékleten is - rendkívül lassu. Legmegfelelőbb katalizátornak az 1000°C -on égetett nikkeloxidot találtuk, ahol $300-400^{\circ}\text{C}$ hőmérséklettartományban a redukció csak egy egészen vékony felületi rétegben játszódik le.

A nikkeloxid aktivitása a hangyasavas redukció alatt jelentősen változik, ezért kísérleteink kezdetén az állandó aktivitású állapot beállításának sebességét tanulmányoztuk a nikkeloxid defektelektron koncentrációjának függvényében. A felületi redukció következtében előálló súlycsökkenés, valamint a hangyasav bomlása során képződő gázok analízise azt mutatta, hogy a vizsgált hőmérséklet-tartományban a hangyasav bomlása első-sorban a

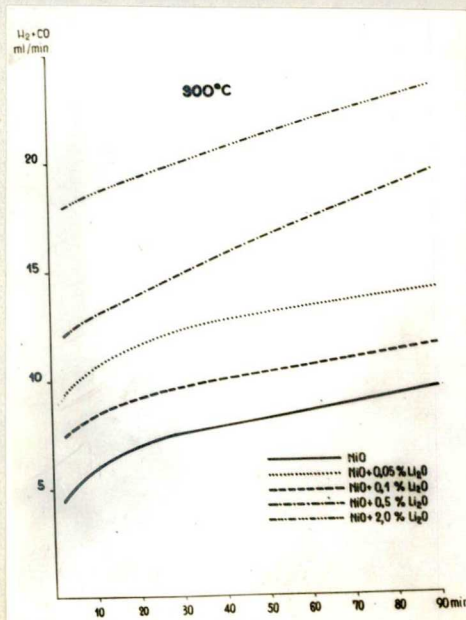


reakció szerint játszódik le és a tulajdonképpeni redukcióból képződő gázmennyiség $\text{NiO} + \text{HCOOH} = \text{Ni} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ elhanyagolhatóan csekély. Így a hangyasav bomlásának sebességéből a redukció alatt létrejövő megváltozott nikkeloxid-felület katalitikus hatásosságára következtethettünk.

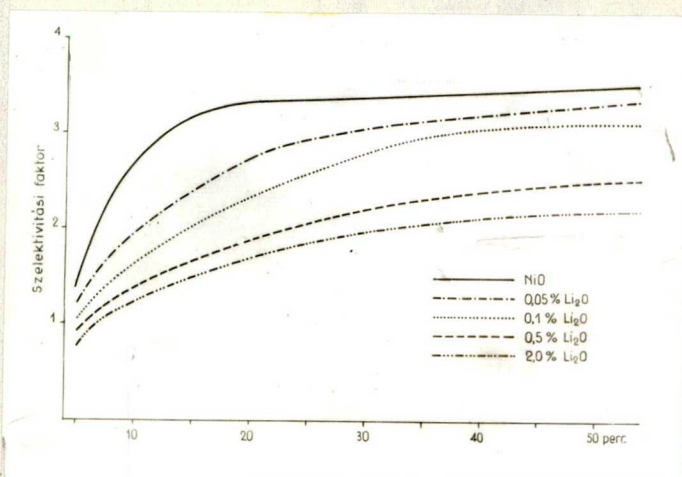
A 4. ábrán a tiszta nikkeloxid és a nikkeloxid-litiumoxid katalitikus aktivitásának változását 300°C -on tüntettük fel:

4. ábra.

A litiumoxid tartalmu nikkeloxid katalizátor aktivitásának változása 300°C -on az idő függvényében



Míg a kisebb defektelektron koncentrációjú nikkeloxid esetében a felületi aktivitás kb. 80-90 perc után már alig változik, a nagyobb defektelektron koncentrációt tartalmazó nikkeloxidon még 100 perc után sem kaptunk telítési görbét. Az 5. ábrán a szelektivitási tényező változását tüntettük fel az idő függvényében.



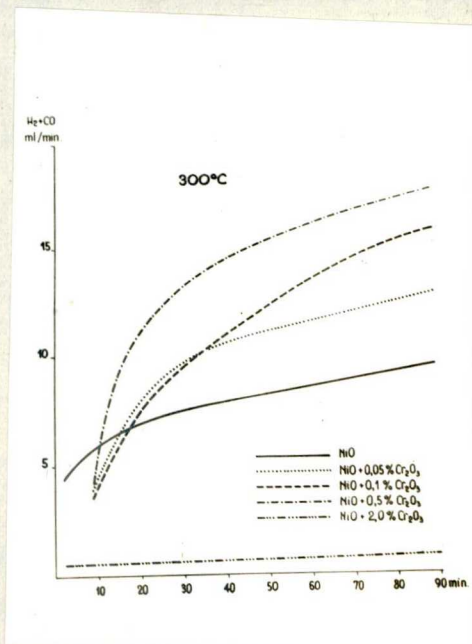
5. ábra.

A szelektivitási tényező változása a litiumoxid tartalmu nikkeloxid katalizátoron 300°C-on az idő függvényében.

Az ábrából látható, hogy a litiumoxid tartalom növelésével a szelektivitási tényező csökken. A redukció előrehaladásával a hangyasav bomlása minden katalizátoron a dehidrogénezési reakció felé tolódik el, de 30-40 perc után a szelektivitás már csak kevésbé változik.

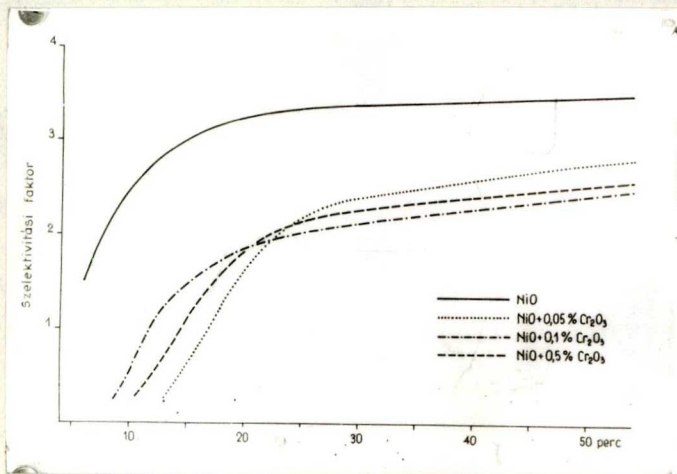
A krómoxid tartalmu nikkeloxid katalizátoron - a felületi redukció megindulása után a krómoxid tartalom növelésével a katalizátor aktivitása is nő. Két százaléknál nagyobb krómoxid tartalomnál azonban az aktivitás egészen kicsiny értékre esik le. A szelektivitási tényező időben itt is nő, de a krómoxid

tartalommal alig változik és a litiumoxidot tartalmazó katalizátorokhoz hasonlóan határértéket ér el.



6. ábra.

A krómoxid tartalmu nikkeloxid aktivitásának változása 300°C-on az idő függvényében.

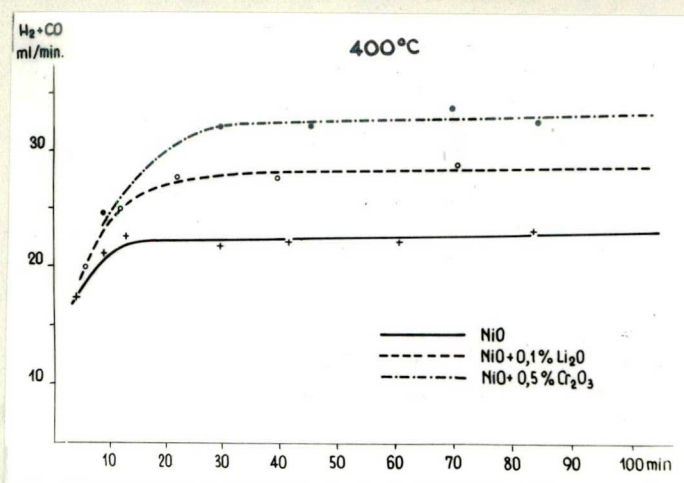


7. ábra.

A szelektivitási tényező változása a krómoxid tartalmu nikkeloxid katalizátoron 300°C-on az idő függvényében.

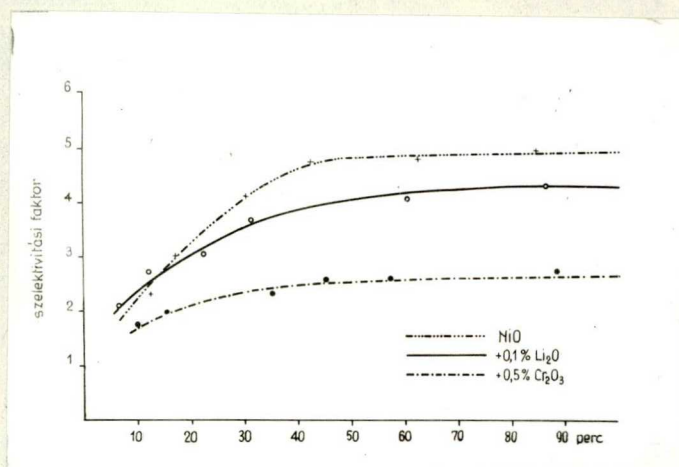
Az előbbi méréseket 350-400°C-on is megismételtük, és az említett függvényeknek közel hasonló lefutását találtuk azzal a különbséggel, hogy a nagyobb aktivitások mellett a szelektivitási tényező is nagyobb volt. Ezenkívül a katalizátor lényegesen

hamarabb elérte az állandó aktivitásu állapotot is.



8. ábra.

A litiumoxid, ill. krómoxid tartalmu nikkelloxid katalizátor aktivitásának változása 400°C-on az idő függvényében



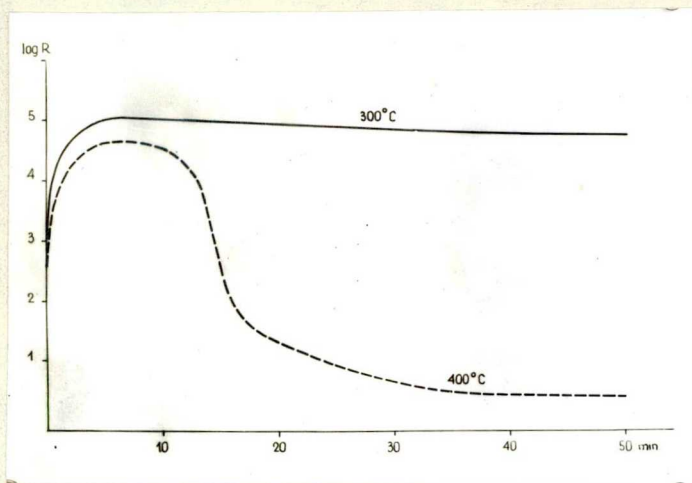
9. ábra.

A szelektivitási tényező változása a litiumoxid ill. krómoxid tartalmu nikkelloxid katalizátoron 400°C-on az idő függvényében.

Ha a redukció hőmérsékletét 400°C fölé emeljük, a katalizátor még hosszabb idő után sem mutat állandó aktivitást, ami valószínűleg azzal függ össze, hogy a nikkelloxid redukciója és a hangyasav bomlása a katalizátor belső rétegeiben is lejátszódik.

Vezetőképességi mérések. Eredményeink értékeléséhez, valamint a homogén felületi fémréteg kialakulásának megállapítása végett, az előzőekhez teljesen hasonló körülmények között - tehát hangyasavgőzök jelenlétében - vezetőképességi méréseket is végeztünk. A katalizátor ellenállása alacsonyabb hőmérsékleten, 250-300^o-on, hangyasav hatására gyorsan megnőtt, néhány perc után azonban már csak lassan változott és végül is telítési értéket ért el.

Egészen eltérő görbét kaptunk 350-400^oC-on. A kezdeti meredek ellenállásemelkedés itt is jelentkezik, de bizonyos idő után a katalizátor ellenállása csökkenni kezd, és végül egészen minimális értéket vesz fel, ami az összefüggő felületi fémréteg kialakulását bizonyítja.

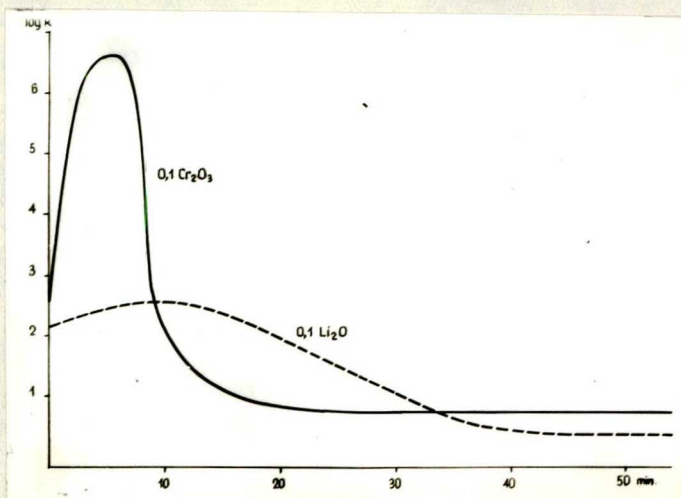


10. ábra.

A nikkeloxid katalizátor ellenállásának változása a hangyasavgőz hatására

A litiumoxid és krómoxid mennyiségétől függően az ellenállásgörbe lefutása jelentősen megváltozik. Különösen érdekes a litiumoxidot tartalmazó próbánál nyert ellenállásgörbét szemügyre venni. A litiumoxid tartalmu nikkeloxid egészen kicsiny ellenállása a hangyasav hatására viszonylag csak kevésbé változik,

ennek ellenére a kezdeti ellenállásnövekedés itt is jól megfigyelhető. A kismennyiségű Cr_2O_3 -t tartalmazó nikkeloxid ellenállásváltozása közel azonos a tiszta nikkeloxidnál észlelt változással.



11. ábra.

A litiumoxid ill. krómoxid tartalmu
nikkeloxid ellenállásának változása
hangyasavgőz hatására.

Méréseink során azt is megfigyeltük, hogy nagyobb krómoxid tartalmu nikkeloxid esetében még magasabb hőmérsékleten sem kapunk ellenálláscsökkenést. Ezek az eredmények összhangban vannak Perreavenc-nak [20], valamint Hauffe és Rahmel-nak [21] a nikkeloxid redukciójával kapcsolatos észleléseivel, melyek szerint kismennyiségű krómoxid a nikkeloxid redukciójának sebességét növeli, nagyobb mennyiségű pedig csökkenti.

Az itt említett függvényekhez bizonyos tekintetben hasonló görbéket kaptunk a krómoxidot tartalmazó titándioxid katalizátornál [16]. A két eset között mégis jelentős különbség van, mivel a titándioxid-krómoxid rendszerénél - véleményünk szerint - a kezdetben megfigyelhető ellenállás maximum a felületen létrejövő p-n típusváltozást jelenti, míg a nikkeloxid esetében a

felületi redukció lejátszódását. Az egyes ellenállásgörbék lefutását a nikkeloxid félvezető tulajdonsága ill. defektszerkezete ismeretében könnyen értelmezhetjük. A felületen lévő oxigénfelesleg - defektelektron koncentráció - a hangyasavas redukció következtében alacsonyabb hőmérsékleten eltűnik. A redukció eredményeképpen az ellenállás nő, és az oxigénfelesleg elreagálása után határértéket ér el.

Magasabb hőmérsékleten, 350, de különösen 400°C-on, a redukció első fázisában szintén a felületi oxigénfelesleg reagál el - a katalizátor ellenállása nő - a későbbiekben azonban megindul a nikkeloxidnak fémnikkellé történő redukciója is, mely jelentős ellenálláscsökkenést eredményez. A kísérletek után megvizsgált katalizátorokon jól látszik, hogy a redukció elsősorban egy vékony felületi rétegben játszódott le, és a katalizátor belseje közel változatlan zöld színű maradt. (Kivételt képeznek természetesen a litiumoxid tartalmú katalizátorok, melyeknél a katalizátor már eredetileg is sötétebb színű volt.)

A vezetőképességi mérések szerint összefüggő felületi fémréteg csak 400°C-on alakul ki, ahol meghatározott idő után a nikkeloxid ellenállása ugrásszerűen lecsökken. (10. ábra 400°C-os görbe és a 11. ábra.)

A nikkeloxidra redukált fémnikkel aktivitásának vizsgálata.

Az előzőekben a hangyasavas előkezeléssel kialakított állandó aktivitású felületi fémrétegen megmértük a hangyasav bomlásának aktiválási energiáját. A mérések minden esetben jóval a redukciós hőmérséklet alatt történtek, általában 220-300°C között. A különböző hőmérsékleten kapott sebességértékek igen jól

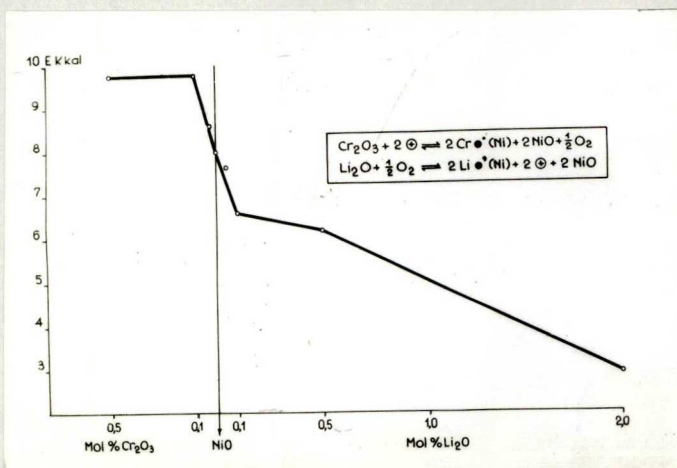
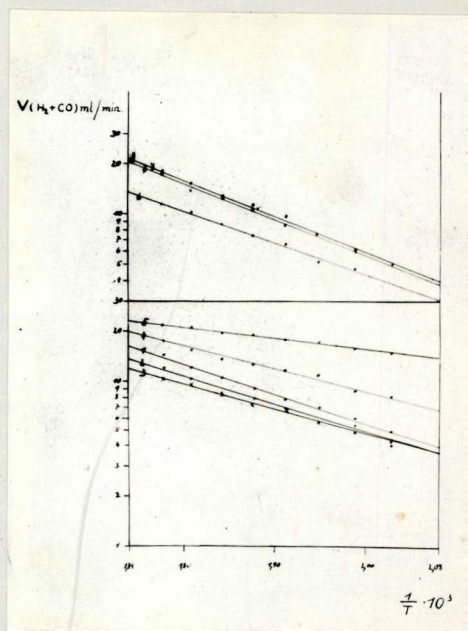
reprodukálhatók és az emelkedő, ill. esőkkendő hőmérsékletnél észlelt sebességek nem mutattak hiszterezist.

A reakciósebesség logaritmusát $1/T$ -vel szemben ábrázolva a 12. ábrán mutatjuk be. Az aktiválási energia értékeket a nikkelloxidba beépített litiumoxid, ill. krómoxid mennyiségének függvényében pedig a 13. ábrán és az I. táblázatban foglaltuk össze.

12. ábra.

Reakciósebességek logaritmusa mint $1/T$ függvénye

1. NiO + 0,1% Li₂O,
2. NiO + 0,05% Li₂O,
3. NiO,
4. NiO + 0,5% Li₂O,
5. NiO + 2% Li₂O,
6. NiO + 0,05% Cr₂O₃,
7. NiO + 0,1% Cr₂O₃,
8. NiO + 0,5 % Cr₂O₃



13. ábra.

Hangyasav-bomlás aktiválási energiája a nikkelnikkelloxid katalizátoron a nikkelloxid hordozó defektelektron koncentrációjának függvényében

I. táblázat

Katalizátor	Hőmérséklet tartomány, °C	Aktiválási energia
Ni/NiO-Li₂O		
0,05 mol-% Li ₂ O	220-300	7,7 kcal/mol
0,10 mol-% Li ₂ O	220-300	6,6 kcal/mol
0,50 mol-% Li ₂ O	220-300	6,2 kcal/mol
2,0 mol-% Li ₂ O	220-300	2,9 kcal/mol
Ni/NiO		
	210-300	8,0 kcal/mol
Ni/NiO-Cr₂O₃		
0,05 mol-% Cr ₂ O ₃	220-300	8,6 kcal/mol
0,10 mol-% Cr ₂ O ₃	220-300	9,8 kcal/mol
0,50 mol-% Cr ₂ O ₃	230-320	9,7 kcal/mol

3. Kísérleti eredményeink diszkussziója.

Mivel a hangyasavas redukció alatt a katalizátor egy vékony fémnikkel réteggel vonódik be, feltételezhető, hogy a hangyasav bomlása tulajdonképpen már ezen a fémnikkelen játszódik le. A hangyasav bomlás sebességét a különbözőképpen előállított és előkezelte nikkelen rendkívül részletesen tanulmányozták, és általában 15-25 kcal. aktiválási energiát találtak [22, 23, 24, 25, 26]. Kísérleteink során a nikkel/nikkeloxidon ennél lényegesen kisebb aktiválási energiát, $8 \pm 0,5$ kcal-t kaptunk, melynek értelmezésére a következő szempontok merülhetnek fel.

1.) A redukció során különlegesen finom eloszlású nikkel keletkezik, melynek felülete megnövekedett aktivitású.

2.) A redukció során nem alakul ki egységes nikkel réteg,

hanem egy nikkel-nikkeloxid határfelület képződik.

Kétségtelen, hogy a fém-nikkel katalizátor aktivitása érzékenyen változik a nikkel előállításával, a redukció hőmérsékletével stb. Ezek a tényezők a nikkel diszperzításfokát befolyásolják, tehát a felület nagyságával állnak összefüggésben. A felület nagysága azonban elsősorban a katalizátor aktivitását módosíthatja, bár legújabban ismeretesek olyan vizsgálatok is, amelyek szerint a diszperzításfok megváltozása, valamint a különböző felületképződések a katalizátor minőségi megváltozását is eredményezhetik, melynek hatása azután a katalizált reakciók aktiválási energiáiban is megmutatkozik. Ezeket a jelenségeket éppen a hangyasav nikkel katalizálta bomlása esetében meglehetősen részletesen tanulmányozták, és - tudomásunk szerint - a legkülönbözőbb módon előállított és előkezelt nikkelen sem találtak ilyen kicsiny aktiválási energia értéket.

A nikkel-nikkeloxid vegyes határfelülettel való értelmezés - véleményünk szerint - szintén kevésbé jöhet számításba, mivel a legkülső réteg, a vezetőképességi mérések alapján összefüggő fémréteget alkot, melyet a hangyasav - különösen az alacsonyabb hőmérsékleten - nem tud áttörni.

A kapott kicsiny aktiválási energia értéket, szerintünk, csak egy harmadik elképzeléssel, mégpedig a hordozó hatás új értelmezésével magyarázhatjuk.

A különböző katalizátoros vizsgálatoknál a hordozó hatás már régóta ismeretes. Maguk a hordozók - annak ellenére, hogy az aktiv komponens hatásosságát jelentősen fokozzák - lehetnek katalitikusan teljesen hatástalanok is.

A hordozó-hatást általában úgy magyarázzák, hogy a hordozó az aktív komponens állapotát stabilizálja, különleges eloszlást hoz létre, a katalizátor diszperzitását növeli. Ezek a tényezők, mint ismeretes, elsősorban a katalizátor aktivitását befolyásolják. A diszperzításfoknak a katalizátor minőségére gyakorolt hatásából azonban arra lehet következtetni, hogy a hordozó katalizátor tulajdonságait minőségileg is befolyásolhatja, tehát az aktiválási energiát is módosíthatja.

A jelen esetben a nikkeloxid felületére redukált nikkelt tekinthetjük az aktív komponensnek, a katalizátor belsőjében lévő változatlan nikkeloxid réteget pedig mint hordozót foghatjuk fel. A nikkeloxid hordozó - Véleményünk szerint - nem azáltal befolyásolja a felületi nikkelt aktivitását és az aktiválási energiát, hogy a fémnikkel különleges eloszlását hozná létre, hanem az elektromos, a félvezető tulajdonsága következtében.

A hordozóhatásnak ezen új elképzelését elsőnek Schwab és munkatársai [26] vetették fel. A szerzők rövid közleményükben, mely közvetlenül a hasonló tárgyú előzetes közleményünk előtt jelent meg [27], kimutatták, hogy az alumíniumoxid a fémnikkellel már hangyasav bomlás aktiválási energiáját jelentősen leszállítja (26,0 kcal-ról 20,5 kcal-ra). A szerzők ezenkívül azt is megállapították, hogy ha az alumíniumoxidba kisebb vegyértékű ionokat építettek be, az aktiválási energia tovább csökkent (2 mol % BeO beépítésekor 19 kcal-ra, 5 mol % NiO beépítésekor pedig egészen alacsony értékre 7 kcal-ra). Nagyobb vegyértékű ionok beépítésének hatására ezzel szemben kismértékű aktiválási energia növekedést tapasztaltak. Mindezekből tehát az

látható, hogy az alumíniumoxid hordozó p-vezető jellegének csökkentése a hangyasav bomlás aktiválási energiáját jelentősen csökkenti.

Mint ismeretes, a nikkeloxid a p-vezetők csoportjába tartozik, ami azt jelenti, hogy a nikkeloxid rácsa jelentős mennyiségű oxigénfelesleget tartalmaz, és ez nagy defektelektron-sűrűséget eredményez. Korábbi méréseink alapján megállapítottuk, hogy a defektvezető oxidok a hangyasav bomlását az elektronvezető oxidoknál jobban katalizálják, ami - véleményünk szerint - azzal magyarázható, hogy a defektelektronokban gazdag katalizátorokon a hangyasav elektronszolgáltató kemiszorpciója különösen könnyen lejátszódhat. Mivel a hangyasavnak különböző ötvözeteken és fémeken történő bomlását több szerző egybehangzó kísérletei szerint, szintén a hangyasav kemiszorpció reakciójának sebessége határozza meg, könnyen elképzelhető, hogy a hangyasav elektronjának a nikkellekre való átcususzását a jó defektvezető, tehát elektronlyukakkal rendelkező nikkeloxid az alumíniumoxidnál lényegesen hatásosabban segíti elő.

Elképzelésünket a lítiumoxid, ill. krómoxid beépítésének hatására bekövetkező aktiválási energia változások is alátámasztják, mivel lítiumoxid hatására az aktiválási energia tovább csökken, míg krómoxid beépítésével nő. A lítiumoxid beépítésekor, mint ismeretes, a nikkeloxid defektelektron koncentrációja az alábbi egyenlet szerint nő:



a krómoxid beépítésekor pedig csökken



Ennek alapján a nikkeloxid defektelektron koncentrációjának nö-

vekedése a nikkel aktivitását növeli, a defektelektron sűrűség csökkenése pedig csökkenti.

Ezek szerint tehát a hordozó elektromos sajátságainak megváltozása az aktív komponens hatásosságát a nikkel/nikkeloxid kontakt esetében is jelentősen befolyásolja.

Korábbi vizsgálatok során már számos szerző megfigyelte, hogy a nikkel katalizátor aktivitása jelentősen változik a nikkel előállításának körülményeivel. Mivel egyes szerzőknek azt is sikerült kimutatni, hogy a vizsgált fémnikkel katalizátor kisebb, vagy nagyobb mértékben változatlanul maradt, nikkeloxidot is tartalmazott, elképzelhetőnek tartjuk, hogy a nikkel aktivitásának a redukció hőmérsékletétől, illetve idejétől való függése, bizonyos mértékig az oxidálatlan nikkeloxid hatására vezethető vissza, mely mint hordozó, ill. aktivátor, a fémnikkel aktivitását megváltoztathatja. Ezen szempontok a nikkeloxidból előállított nikkel katalizátor megítélésében, valamint az eredmények értékelésében különös óvatosságra intenek.

III. A dinitrogénoxid bomlásának vizsgálata különbözőképpen adalékolt rézoxid katalizátoron.

Mint már a bevezetésben is említettük, a félvezető oxidok elektromos sajátságainak alaposabb megismerése lehetővé tette a félvezető katalizátorok elektromos szerkezete és katalitikus hatásossága közötti összefüggések tanulmányozását. A vizsgálatok során bebizonyosodott, hogy a katalizátor elektron-, illetve defektelektron-koncentrációjának megváltozása a reakció sebességét és az aktiválási energiát jelentősen befolyásolja. Az eddigi eredményekből az is megállapítható, hogy a katalitikus folyamatra nézve csak egy bizonyos elektron-, illetve defektelektron-koncentráció kedvező. Nagy katalitikus aktivitás várható abban az esetben, ha a katalizátor egyaránt tartalmaz elektronokat és defektelektronokat. Ennek alapján feltételezhető, hogy az n- és p-vezető oxidok keverékéből különösen hatásos katalizátorok állíthatók elő, ahol az eltérő vegyértékű ionok beépítésével mindkét oxid elektron- és defektelektron-koncentrációja beállítható. Ilyen jellegű megfigyeléseket a hangyasav katalitikus bomlásával kapcsolatban korábban az intézetben már tettek [28] cinkoxid-krómoxid katalizátoron. Ebben az esetben azonban a katalizátor felületén a hangyasav redukciós hatása következtében létrejövő változások meggátolták a beható mérések elvégzését. Eppen ezért a továbbiakban katalizált reakciónak a dinitrogénoxid bomlását választottuk. Modellként először a különbözőképpen adalékolt rézoxid katalitikus tulajdonságait tanulmányoztuk, amely sajátvezető jellege folytán n- és p-vezető oxid keverékének fogható fel.

A rézoxid, korábbi szerzők vezetőképességi vizsgálatai szerint, a sajátvezetők csoportjába tartozik. A sajátvezetés ugyanis, mint ismeretes, azt jelenti, hogy a félvezető oxid vezetés szempontjából azonos mennyiségű elektront és defektelektront tartalmaz. Idegen ionok beépítése azonban az elektron, ill. defektelektron arányt és ezzel együtt a vezetés jellegét is megváltoztatja, amit a vezetőképességi mérések alapján ki is mutattak. Ezen tulajdonságai következtében a rézoxid alkalmas katalizátornak látszott az elektron és defektelektron koncentráció ill. viszony hatásának tanulmányozására.

Korábbi vizsgálatok egyöntetűen arra mutatnak, hogy a rézoxid a dinitrogénoxid bomlásának igen hatásos katalizátora. Schwab és Staeger [29] meghatározták a reakció aktiválási energiáját és részletesen foglalkoztak az oxigéngátló hatásával is. A reakció során képződő oxigén hatásának elkerülése érdekében Amplatt [30] a dinitrogénoxid bomlását az előzőleg oxigénnel telített rézoxid felületén tanulmányozta. A későbbiekben a reakciót Schmid és Keller [31] is megvizsgálták, meglepő azonban, hogy az oxigén gátló hatását nem tapasztalták. A közelmúlt vizsgálatai közül különösen érdekesek Cremer és Marschall [32] valamint Rienacker és Horn [33] eredményei. Cremer és Marshall kimutatták, hogy a rézoxid hőkezelésének 450°C -ról 750°C -ra történő emelése az aktiválási energiának nagy, kb. 30 kcal-s növekedését eredményezi. Feltűnő azonban, hogy korábban Schwab és Schultes [34] két különböző hőmérsékleten (450 és 630°C -on) előkezelt katalizátoron gyakorlatilag azonos aktiválási energia értéket találtak. Rienacker és Horn a különböző erővel összenyomott rézoxid tablettákon tanulmányozták a dinitrogénoxid bom-

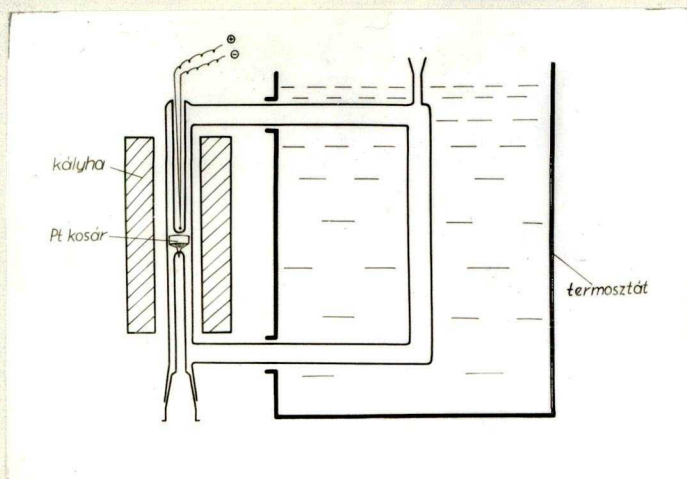
lását és a katalizátor összenyomásától függően a reakciósebségben, valamint a reakció aktiválási energiáiban igen nagy eltérések adódtak. Néhány mérés ismeretes a rézoxid elektromos szerkezetének hatásáról is. Hauffe, Glang és Engell [35] az elektromos szerkezet és a katalitikus hatásosság közötti összefüggések tanulmányozásával kapcsolatos első munkájukban a nikkel-oxid, cinkoxid és krómoxid katalizátorokon kívül néhány mérést a rézoxidon is végeztek. Vizsgálataik azonban - a rézoxid katalizátoron - nem vezettek egyértelmű eredményekre, ami egyes szerzők véleménye szerint a reakció magas hőmérsékletére (650-730°C), más szerzők szerint pedig a dinamikus módszer pontatlanságára vezethető vissza.

Vizsgálatainkat a rézoxid elektromos szerkezete hatásának részletes és beható tanulmányozásán kívül kiterjesztettük az égetési hőmérséklet, a különböző előállítási módok és előkezelési körülmények, valamint az oxigén gátló hatásának felderítésére is.

1. Kisérleti rész.

Kísérleti berendezés. A katalizált dinitrogénoxid-bomlás kinetikus sajátosságainak vizsgálatára az u.n. kvázi-sztatikus kísérleti módszert alkalmaztuk. A gázfázisú heterogén katalitikus folyamatok vizsgálatára ez a módszer igen alkalmas, mivel magába foglalja a dinamikus és sztatikus módszerek előnyös sajátosságait. Itt ugyanis a reagáló gáz zárt térben a termoszfion elv alapján állandóan köráramban cirkulál és ezáltal a diffúziós gátlás hátterbe szorul, továbbá az átalakulás - ha a reakció molszámváltozással megy végbe - manometrikusan követhető. A vizsgálatokat

a már több szerző által leírt és általunk módosított készülékben végeztük. A készüléket a 14. ábrán mutatjuk be.



14. ábra.

A kísérleti berendezés reakcióedénye.

A keretalaku reakció-edény egyik oldalát, ahol a katalizátor helyezkedik el elektromos kályha segítségével a kívánt hőfokra fűtöttük, miközben a szembenlévő oldalt egy termosztátban állandóan szobahőfokon tartottuk. A tabletta alaku katalizátor szemeket egy platina kosárban helyeztük el, és egy hosszú üveg-bottal ellátott csiszolat segítségével alulról a fűthető oldal közepére töltük fel. Felülről egy beforrasztott üvegcsőben pontosan a katalizátor mellett a hőfokmérést, egyben a regulálást is szolgáló hőelem helyezkedik el. Ejtőkengyeles hőfokszabályzóval általában $\pm 1^{\circ}\text{C}$ pontosságot értünk el. A reakcióedénynek szobahőmérsékleten tartott oldala egy vékony kapilláris csővel csatlakozik a Hg-manométerhez és a vákuumberendezés többi részéhez.

Az általunk alkalmazott módosítás szerint a katalizátor alulról történő bevitele igen egyszerűen és gyorsan megvalósítható. Ezenkívül a reakcióedény tisztítása is könnyebben elvégez-

hető az üvegrúd csiszolatának helyén alkalmazott nívóedény segítségével anélkül, hogy a reakcióedényt előbb le kellene szerelni.

Katalizátorok előállítása. A katalizátorok előállításához Merck és Kahlbaum pro anal. fémrezt alkalmaztunk, melyet előzőleg salétromsavban feloldottunk és ehhez adtuk a megfelelő mennyiségű idegen ionokat. Az idegen ionokat litiumnitrát, krómnitrát, aluminiumnitrát, cinknitrát, vasoxid és ittriumoxid alakban mér-tük be. Az oldatokat, ill. a szuszpenziókat először szárazra pároltuk, azután izbitó kemencében a nitrátokat 450°C -ra lassan felhevítettük, és ezáltal oxiddá alakítottuk, és további 5 órán át ezen a hőmérsékleten kiizzítottuk. Az így előállított katalizátor anyagokat kb. 9 mm átmérőjű és 1-2 mm vastagságú tablettákká préseltük és levegőn a megadott hőmérsékleten zsugorítottuk.

A dinitrogénoxid előállítása. A dinitrogénoxidot ammoniumnitrát termikus bontásával állítottuk elő. Az így képződött dinitrogénoxid a vizgőz mellett szennyezésként nitrogéndioxidot, nitrogénmonoxidot és salétromsavat tartalmaz. Tisztítása céljából először egy lombikban 10 % káliumhidroxid tartalmu oldat felett fogtuk fel, és kevés oxigént elegyítettünk hozzá. Ezáltal a nitrogénmonoxidot is nitrogéndioxiddá oxidáltuk, és a lugban történő adszorpcióval az összes idegen nitrogénoxidot eltávolítottuk. Ezután cseppfolyós levegővel a dinitrogénoxidot ismételten kifagyasztottuk, és jól leszívattuk. Végül a kondenzátumot szénsavhó-aceton keverék hőmérsékletén párologtattuk el, és a kísérleti be-
rendezés gáztároló lombikjaiba vittük be.

A katalizátor felületének meghatározása. A katalizátoraink felületét a nitrogén $-195,8^{\circ}\text{C}$ -os adszorpció izotermáiból hatá-

roztuk meg. A nitrogénmolekula helyszükségletét $16,2 \text{ \AA}$ értéknek vettük. Az izotermák BET transzformációját a következő egyenlet alapján kaptuk meg:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)p}{v_m c p_0} \quad (20)$$

ahol

p = az adszorbeált gáz nyomása

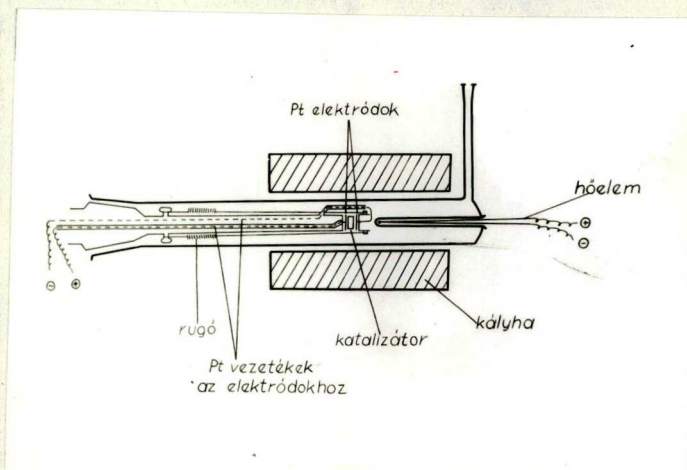
p_0 = az adszorbeált gáz telítési nyomása

v = az adszorbeálódott gáz térfogata p nyomáson

v_m = az adszorbeálódott térfogat a monomolekulás rétegben

c = konstans

A vezetőképességi mérések kivitelezése. A katalizátorok vezetőképességének levegőn történő meghatározását a 22. oldalon ismertetett készülékben végeztük el. Azonban a vezetés jellegének tanulmányozásához szükséges volt egy olyan vákuumberendezés szerkesztése, ahol a vezetőképességnek a tiszta oxigén nyomásától való függését is megállapíthattuk. Erre a célra a 15. ábrán bemutatott készüléket használtuk.



15. ábra.

Vezetőképesség mérésre szolgáló berendezés.

Egy anya-csiszolattal ellátott hosszú supremax csőbe illeszkedő apa-csiszolatra egy vastagabb üvegcsövet forrasztottunk, melynek megfelelően kiképzett végén két platina-elektród között helyeztük el a 6-7 mm magasságu és 5-6 mm átmérőjű katalizátor tablettát. Az elektrodok megfelelő érintkezését rugók segítségével oldottuk meg úgy, hogy a csövet körülvevő elektromos kályha a szerkezet rugós részét nem fűtötte. Az áramvezetést szolgáló beforrasztott platina-huzalokat az üvegcsővön keresztül vezettük ki. A hőfokmérést szolgáló hőelem szintén egy beforrasztott üvegcsőben helyezkedik el.

A katalizátort tartalmazó üvegcső egy kapilláris-vezeték segítségével csatlakozik a vákuumberendezés többi részeihez, a higanymanométerhez és a gáztároló lombikokhoz. A tökéletes leszívatáshoz higany-diffúziós szivattyút alkalmaztunk. A tabletta ellenállását 1341B típusú Orivohm csővoltmérővel mértük meg.

A vezetőképesség aktiválási energiáját a

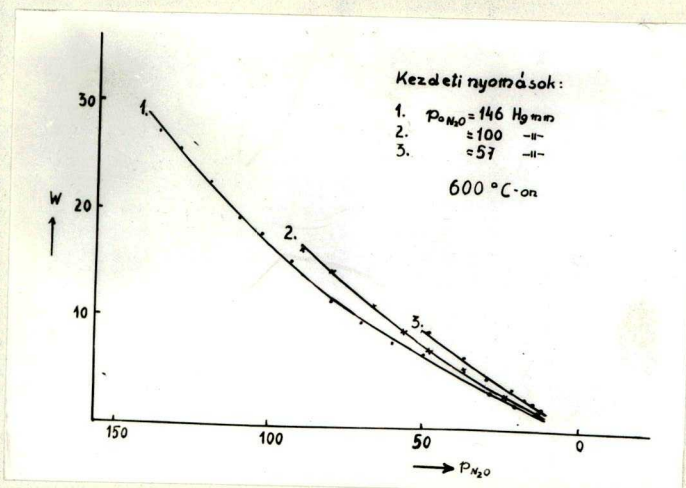
$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \dots (21)$$

összefüggés alapján számítottuk ki.

2. Kísérleti eredmények és azok értékelése.

Vizsgálataink kezdetén néhány tájékoztató mérést végeztünk a reakció rendjével kapcsolatban. A korábbi mérések, mint már a bevezetőben is említettük, a reakciórendjével és különösen az oxigén gátló hatásával kapcsolatban meglehetősen eltérőek. A 16. ábrán néhány kísérleti görbét ábrázoltunk, ahol az abszcisszán a dinitrogénoxid parciális nyomását (Hgmm-ben), az ordinátán pedig a reakciósebességet

$$W = - \frac{dp_{N_2O}}{dt} \quad \text{tüntetettük fel.}$$



16. ábra.

A dinitrogénoxid bomlásának sebessége a dinitrogénoxid parciális nyomásának függvényében

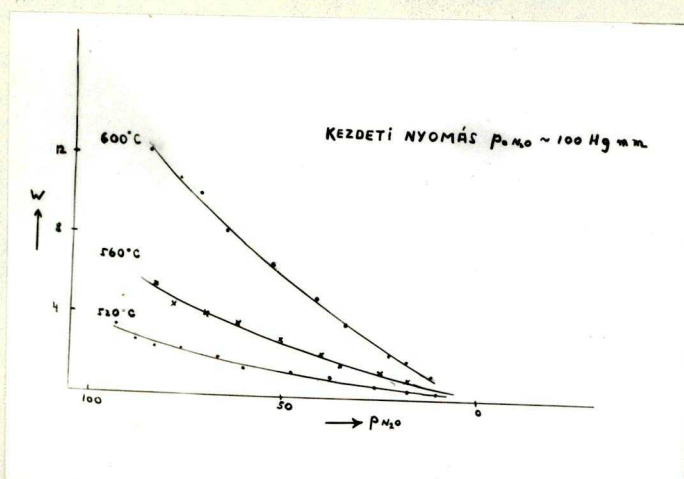
Kezdeti nyomások:

1. $p_{O,N_2O} = 146 \text{ Hgmm}$

2. $p_{O,N_2O} = 100 \text{ Hgmm}$

3. $p_{O,N_2O} = 57 \text{ Hgmm}$

600 °C-on



17. ábra.

A dinitrogénoxid bomlásának sebessége a dinitrogénoxid parciális nyomásának függvényében

Kezdeti nyomás:

$p_{O,N_2O} = 100 \text{ Hgmm}$

A közölt görbékéből jól látható, hogy különösen a nagyobb kezdeti nyomásnál a mérési pontok az egyenestől eltérnek. Megállapítható a 17. ábrából az is, hogy ez az eltérés annál nagyobb, minél magasabb a reakció hőmérséklet. Ez arra mutat, hogy a reakció esetünkben sem az első rend szerint játszódik le. Az első rendtől való eltérést, korábbi szerzők vizsgálatai szerint, a reakció során keletkezett oxigén gátló hatása okozza. Az oxigén gátló hatásának részletes kinetikai analízisével dolgozatunk későbbi részében fogunk foglalkozni. A különbözőképpen előkezelt ill. dotált rézoxidok hatásosságának összehasonlítására kezdetben csak a látszólagos bruttó sebességi állandók, ill. ezek hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energiák értékeit állapítottuk meg. A bruttó sebességi állandó meghatározása elérhető, ha a reakciósebesség reciprokának logaritmusát a mindenkor i dinitrogénoxid nyomás reciprokának függvényében ábrázoljuk, tehát a Langmuir-Hinshelwood-féle egyenlet

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{kp}{1 + b(p_0 - p)} \quad \dots (22)$$

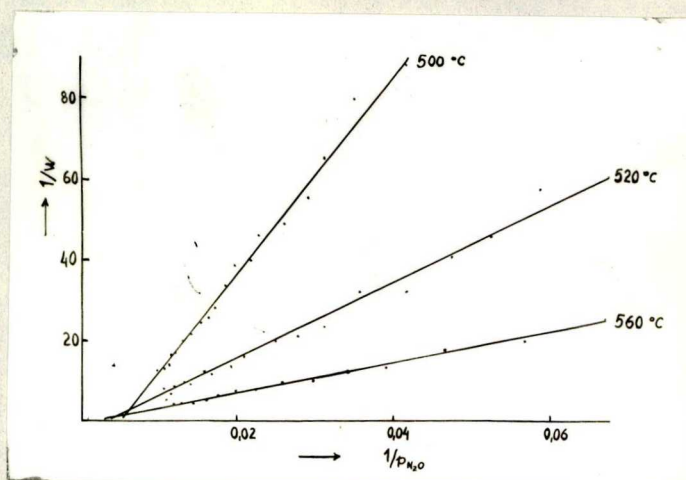
(ahol p_0 = a dinitrogénoxid kezdeti nyomása Hgmm-ben
 p = a dinitrogénoxid mindenkor parciális nyomása
 b és k = konstansok)

reciprok egyenlete szerint:

$$-\frac{dt}{dp} = \frac{1}{w} = \frac{1 + bp_0 - bp}{kp} = \frac{1 + bp_0}{k} \cdot \frac{1}{p} - \frac{b}{k} \quad \dots (23)$$

A 18. ábrán látható, hogy a reciprok sebességek a dinitrogénoxid parciális nyomás reciprokának függvényében igen jó egyeneseket adnak, amelyek hajlásszögéből a bruttósebességi állandók értéke egyszerűen kiszámítható. Természetesen az így nyert sebességi állandók értéke függ a dinitrogénoxid kezdeti

nyomásától.



18. ábra.

A dinitrogénoxid bomlásának reciprok sebessége a dinitrogénoxid parciális nyomása reciprokának függvényében.

Éppen ezért az összehasonlíthatóság érdekében minden esetben azonos 100-110 Hgmm dinitrogénoxid kezdeti nyomással dolgoztunk. Az így meghatározható bruttó sebességi állandók magukba foglalják az oxigén adszorpciókoefficiensét is. Mint azonban majd dolgozatunk későbbi részében is látható, az oxigén gátló hatásának, adszorpciójának figyelembevétele az aktiválási energiák értékében csak csekély változást eredményez.

Égetési hőmérséklet hatása. A kinetikus vizsgálatokat az égetési hőmérséklet hatásának tanulmányozásával folytattuk. Az előzőekben már röviden említettük Cremer és Marschall[32] kísérleteit, akik a rézoxid hőkezelésének hatását tanulmányozták

a dinitrogénoxid-bomlás aktiválási energiájára. A katalizátor égetési hőmérsékletének függvényében kb. 30 kcal-ás növekedést figyeltek meg. Ilyen jellegű megállapítások más katalizátorok és reakciók esetében is ismeretesek, bár meg kell jegyezni, hogy

ilyen nagy aktiválási energiakülönbség az irodalomban alig található. A különbözőképpen adalékolt rézoxid legmegfelelőbb hőkezelésével kapcsolatos tájékozódó vizsgálataink során meglepően tapasztaltuk, hogy 680-750°C között a reakció aktiválási energiája csak kismértékben változott. Figyelembe véve Schwab és Schultes[34] adatait, akik 450 és 650°C-on égetett rézoxidon teljesen hasonló aktiválási energiát találtak, mindenképpen szükségesnek látszott az égetési hőmérséklet hatását újól megvizsgálni.

A II. táblázatban, ill. a 19. ábrán a (23) egyenlet szerint számított, 1 g anyagra vonatkoztatott bruttó sebességi állandót

($k_{\text{bruttó}} = \frac{k}{1+bp_0}$), valamint az 1 m²-re vonatkoztatott specifikus aktivitást (k/F), a reakció aktiválási energiáját és a log A

értéket tüntettük fel az égetési hőmérséklet függvényében. Mint látható, a sebességi állandó és a specifikus aktivitás függése az égetési hőmérséklettől egészen eltérő. Míg a grammra vonatkoztatott sebességi állandó értéke az égetési hőmérséklet növekedésével csökken, a specifikus aktivitás ezzel szemben kismértékben nő. Hasonló növekedés tapasztalható az aktiválási energia értékében is. Meg kell azonban jegyezni, hogy ez az aktiválási energia növekedés lényegesen kisebb mértékű (250°C hőmérsékletkülönbségre kb. 10-12 kcal esik), mint a Gremer és Marschall közleményében. A következő egyenletek alapján

$$k = Ae^{-E/RT}$$

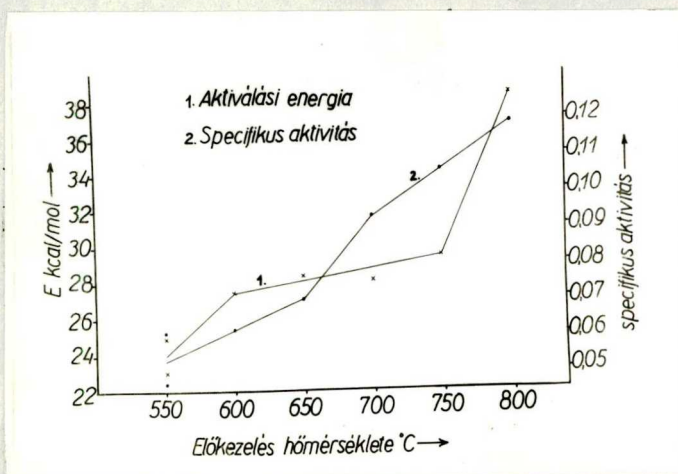
$$\text{ill. } \log A = \log k/F + E/2,303RT \quad \dots (24)$$

kiszámítottuk a preexponenciális tényezőt is, és mint a 20. ábrán látható log A az aktiválási energia függvényében igen szép egyenest ad.

II. táblázat.

Előkeze- lés hő- mérsékl. °C	Katali- zátor felü- lete F=m ²	Mérés hő- mérséklet- tartománya	k _{bruttó} min ⁻¹ 574°C-on	k _{bruttó} /F min ⁻¹ .m ⁻² 574°C-on	E kcal/mol	logA
550	2,23	500-550	0,136	0,061	23,0	4,7
550			0,104	0,047	24,9	5,1
600	2,00	520-580	0,124	0,062	27,4	5,8
650	1,65	530-580	0,116	0,070	28,3	6,1
700	0,84	540-600	0,078	0,093	28,0	6,2
750	0,52	550-610	0,055	0,106	29,4	6,6
800	0,59	560-630	0,070	0,119	38,4	9,0

(A táblázat k_{bruttó}, 574°C értékét a sebességi állandók hőmér-
séklétfüggését ábrázoló egyenesből extra- ill. interpoláltuk.)



19. ábra.

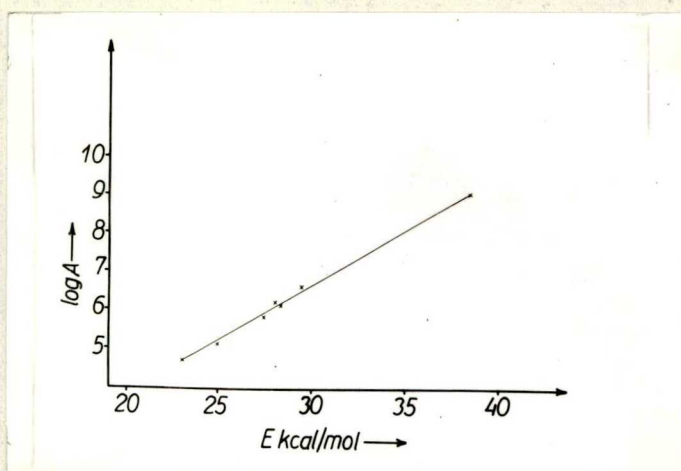
Az aktiválási energia ill. a specifikus
aktivitás függése az izzítási hőmérsék-
lettől.

Constable[36], Schwab és Gremer[37] az aktiválási energia

és a gyakorisági tényezők között korábban a következő összefüg-
gést állapították meg:

$$\log A = E/a + \text{konst.} \quad (a = \text{tapasztalati állandó}) \quad \dots (25)$$

Ezt az összefüggést már számos esetben sikerült kísérletileg igazolni. Eredményeink a különböző hőmérsékleten előkezelt rézoxid katalizátoron szintén megfelelnek az előbbi összefüggésnek. Az egyenlet alapján számított $a = 3,5 \cdot 10^3$ érték közelítőleg megegyezik Cremer és Maschall eredményeiből számított $a = 3,2 \cdot 10^3$ értékkel, annak ellenére, hogy az égetési hőmérséklet függvényében lényegesen kisebb aktiválási energiaváltozásokat kaptunk, mint az idézett szerzők. Az előbbi összefüggésből számított $\Theta = a/2,3R$ a jellemző hőmérséklet értéke 780°K -nek adódott Cremer és Marschall 710°K értékével szemben.



20. ábra.

$\log A$ az aktiválási energia függvényében.

Az előző értékek megegyezése ellenére meglehetősen nehéz magyarázni az aktiválási energiák változásában mutatkozó nagy eltérést. Véleményünk szerint az eltérő viselkedés a rézoxid előállítási körülményeinek különbözőségeiben keresendő. Nézetünk szerint elképzelhető, hogy Cremer és Marschall kísérleteiben a nagy aktiválási energia növekedés kialakításában, kisebb-nagyobb



szerep jutott a rézoxid káliumhidroxidos lecsapása során visszamaradó alkáli szennyezésnek. Az újabb vizsgálatokból ismeretes, hogy már egészen kismennyiségű eltérő vegyértékű idegen ion a félvezető oxidok sajátságait döntően befolyásolja [38]. Az irodalomban található néhány utalás arra vonatkozóan, hogy a káliumhidroxidos lecsapással előállított rézoxid kontakt még rendkívül hosszú tisztítás után sem mentes az alkáli ionoktól. Az így előállított katalizátor, -pl. a szénmonoxid oxidációjánál-, nagymértékű reprodukálhatatlanságot eredményezett. Bár Gremer és Marschall vizsgálataiban a szerzők állítása szerint a mérések jól reprodukálhatók voltak, elképzelhető, hogy az égetési hőmérséklet emelésekor előálló nagy aktiválási energia növekedést főként az okozza, hogy a rézoxid felületi rétegében koncentrálnak káliumionok fokozatosan bediffundálnak a rézoxid belsejébe, és ezáltal a felületi defektelektron-koncentráció csökken.

Az idegen ionok beépítésének hatása. A továbbiakban a dinitrogén bomlását a különböző idegen ionokkal szennyezett rézoxid katalizátorokon tanulmányoztuk. A katalizátorokat minden esetben 750°C -on égettük ki. A bruttó sebességi állandókat itt is a (23) egyenlet alapján határoztuk meg, és 1 g anyagra vonatkoztattuk. Az eredményeket a III. táblázatban foglaltuk össze.

A specifikus aktivitás lítiumoxid beépítésével gyakorlatilag nem változik. Nagy aktivitáscsökkenés tapasztalható azonban krómoxid, ill. vasoxid beépítésekor. Az aktiválási energia lítiumoxid adalékoláskor kismértékben csökken, a lítiumoxid mennyiségével azonban alig változik. Ezzel szemben már egészen kismennyiségű krómoxid jelenlétében az aktiválási energia nagymértékben, kb. 38 kcal-ra növekedett meg. Kismennyiségű (0,1 mol-%) vasoxid, ill. alumíniumoxid az aktiválási energiát lényegesen nem változtatta meg.

III. táblázat.

Katalizátor	Katalizátor felülete $F = m^2/g$	Mérés h ^o mér- séklet -tarto- mánya	$k_{bruttó} \cdot min^{-1}$ 574 ^o C-on	$k_{bruttó}/P$ $min^{-1} \cdot m^{-2}$ 574 ^o C	E kcal/mol	logA
CuO + 1 mol-% Li ₂ O	0,92	550-610	0,114	0,125	29,4	6,6
CuO + 0,2 mol-% Li ₂ O	0,99	560-610	0,112	0,113	27,8	6,2
CuO	0,52	560-610	0,063	0,121	29,4	6,6
CuO + 0,1 mol-% Cr ₂ O ₃	0,72	600-650	0,0066	0,0091	38,0	7,7
CuO + 1 mol-% Cr ₂ O ₃	0,70	600-650	0,0039	0,0056	39,0	7,8
CuO + 0,1 mol-% Fe ₂ O ₃		540-630	0,092		29,8	
CuO + 1 mol-% Fe ₂ O ₃		*650 ^o C-on	*0,0065			
CuO + 0,1 mol-% Al ₂ O ₃		520-580	0,094		28,0	
CuO + 1 mol-% Al ₂ O ₃		570-630	0,044		36,2	
CuO + 1 mol-% I ₂ O ₃		520-610	0,175		31,2	

(A specifikus aktivitás kiszámításához szükséges felület meghatározások részben hiányoznak.)

1 mol-% alumíniumoxid beépítése azonban az aktiválási energia értékét kb. 6 kcal-val megnövelte. 1 mol-% vasoxid beépítésekor a reakciósebesség olymértékben lecsökkent, hogy az aktiválási energiát már nem tudtuk meghatározni. Az itriumoxid lényegében alig befolyásolta az aktiválási energiát, bár meg kell jegyeznünk, hogy 1 mol-% itrium hatására a reakciósebesség nagymértékben megnövekedett.

Az oxigén gátló hatásának tanulmányozása. Mint már a dolgozat bevezető részében említettük, a kapott aktiválási energia érték természetesen csak az dinitrogénoxid alkalmazott kezdeti nyomására vonatkozik. Ahhoz, hogy a gáz összetételről és a kezdeti nyomástól független sebességi állandókat és aktiválási energia értékeket nyerjünk, szükséges a reakció teljes kinetikai analízise. Az oxigén gátló hatásának bizonyítására mi is megfigyeltük, hogy a dinitrogénoxidhoz hozzáadott, ill. a bomlás során keletkezett oxigén a reakciósebességet csökkentette. Megállapítottuk azt is, hogy a nitrogén jelenléte a reakciót gyakorlatilag nem befolyásolja, ezenkívül a reakció előtt a reakciótérbe bevezetett oxigén hatása valamivel kisebb a reakció során keletkezett oxigén hatásánál. A reakció teljes kinetikai analízise a kezdeti nyomás és az adalék gáz változtatásával érhető el. A látványos sebességi állandó és az oxigén adszorpciós faktora a Langmuir-Hinshelwood-féle egyenletből (22) levezetett

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{kp}{1+b(p_0-p+p')}$$

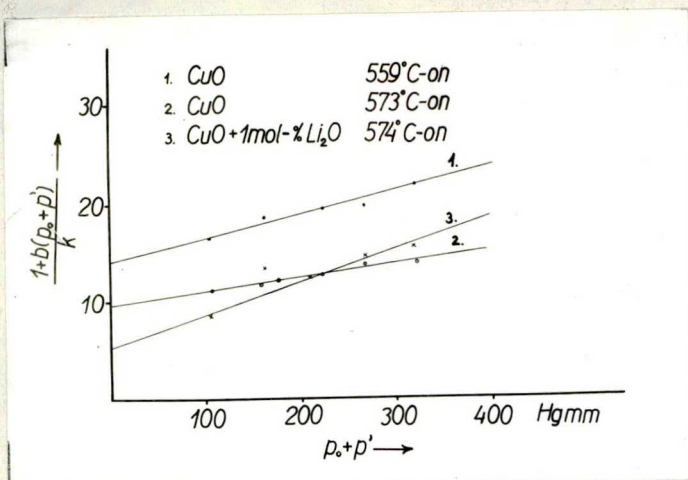
... (26)

egyenlet alapján állapítható meg, ahol a p_0 a dinitrogénoxid kezdeti nyomását, p' pedig az adalékolt oxigén nyomását jelenti

a dinitrogénoxid azon nyomásában kifejezve, amelyből az előző kísérletben keletkezett. Tehát ha a következő egyenlet szerint

$$1/k_{\text{bruttó}} = 1/k + \frac{b}{k} (p_0 + p') \quad \dots (27)$$

a bruttó sebességi állandó reciprokát $(p_0 + p')$ függvényében grafikusán ábrázoljuk, a tengelymetszetből a sebességi állandó reciproka meghatározható. A következő (21. ábrán példaként bemutatunk néhányat az így kapott egyenesek közül, melyekből megállapítható, hogy a mérési adatok a kísérleti hibahatáron belül kielégítő lineáris funkciót szolgáltatnak.



21. ábra.

A reciprok bruttó-sebességi állandók függése a kezdeti nyomástól

A 750°C-on zsugorított tiszta rézoxiddal különböző hőmérsékleten végzett kísérleteink eredményeit, a (27) egyenlet szerint számított k és b értékeit az IV. táblázatban foglaltuk össze.

Ez a módszer elsősorban a k meghatározások számára nyújt pontosabb értéket. A b meghatározásának nagyobb hibája abban rejlik, hogy az oxigéngátlás kismértékű, és éppen a kismértékű oxigéngátlás variálásából kapjuk meg az értékét. Az így kapott k értékek hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energia 26 kcal.

IV. táblázat.

$^{\circ}\text{C}$	p_0	p'	$\frac{1+b(p_0+p')}{k}$ talált	k	b	b/k	$\frac{1+b(p_0+p')}{k}$ számított	$\Delta\%$
560	104,2	0	16,5	0,072	0,00182	0,0253	15,5	0
559	107,7	53,3	18,6	"	"	"	18,0	-3
559	108,3	104,3	19,5	"	"	"	19,3	-1
560	107,8	158,8	19,8	"	"	"	20,7	+5
559	107,3	212,7	21,9	"	"	"	22,1	+1
573	106,8	0	11,1	0,104	0,00145	0,014	11,1	0
573	124,0	53,4	12,1	"	"	"	12,1	0
573	105,3	54,0	11,7	"	"	"	11,8	+1
573	115,3	106,8	12,7	"	"	"	12,7	0
573	105,2	162,8	13,7	"	"	"	13,3	-3
573	100,1	222,0	13,8	"	"	"	14,1	+2
594	107,0	0	8,8	0,155	0,00087	0,00561	7,1	-19
594	106,0	53,0	7,5	"	"	"	7,4	-1
595	110,5	100,0	7,9	"	"	"	7,7	-3
594	108,3	159,0	7,6	"	"	"	8,0	+5
594	116,0	218,0	8,5	"	"	"	8,4	-1
611	104,0	0	5,9	0,184	0,00058	0,00313	5,8	-2
613	103,7	0	5,6	"	"	"	5,8	+2
613	104,7	55,0	5,0	"	"	"	6,0	+20
612	111,0	104,0	7,1	"	"	"	6,1	-13
613	106,3	160,0	6,2	"	"	"	6,3	+2
613	105,2	215,0	6,6	"	"	"	6,5	-1
563	106,8	0	22,4	0,062	0,00151	0,024	18,7	-16
564	60,0	34,0	18,6	"	"	"	18,4	-1
564	116,7	34,3	19,6	"	"	"	19,8	+1
564	179,5	34,0	21,9	"	"	"	21,3	-2
564	238,0	33,6	22,3	"	"	"	22,7	+2

IV. táblázat folytatása.

$^{\circ}\text{C}$	p_0	p'	$\frac{1+b(p_0+p')}{k}$ talált	k	b	b/k	$\frac{1+b(p_0+p')}{k}$ számított	$\Delta\%$
577	66,2	33,7	12,5	0,085	0,00063	0,0074	12,5	0
577	114,0	34,0	13,0	"	"	"	12,9	-1
578	173,3	33,7	13,4	"	"	"	13,4	0
577	223,0	33,7	13,8	"	"	"	13,8	0
593	104,7	0	10,3	0,112	0,00044	0,0039	9,3	-10
593	67,3	32,3	9,3	"	"	"	9,3	0
593	120,4	33,0	9,7	"	"	"	9,5	-3
593	176,5	33,3	9,3	"	"	"	9,7	+4
593	186,7	33,6	9,9	"	"	"	9,7	-2
593	189,7	33,3	9,6	"	"	"	9,8	+2
610	105,7	0	6,8	0,152	0,00037	0,0024	6,8	0
612	62,1	34,0	6,8	"	"	"	6,8	-2
611	118,6	33,7	6,7	"	"	"	6,9	+3
611	175,2	34,0	7,0	"	"	"	7,0	0
611	236,5	33,3	7,6	"	"	"	7,3	-4

Tehát a k bruttó hőmérsékletfüggése alapján meghatározott aktiválási energiaértéknél kb. 2-3 kcal-val kisebb. Ez az érték pontosan meg-
 egyezik Schwab és Staeger[29] által a sebességi állandók hőmérséklet-
 függéséből megállapított aktiválási energiaértékkel, bár meg kell
 jegyezni, hogy Schwab és Staeger a b értékének meghatározását csak
 589 és 569 $^{\circ}\text{C}$ -on végezték el, és a méréseikhez 610 $^{\circ}\text{C}$ -on zsugorított
 rézoxidot használtak. A két hőmérsékleten végzett mérésből a b hő-
 mérsékleti faktor számára 21 kcal adszorpciós hő nyertek. A mi ered-
 ményeinkből 28, 111. 30 kcal adszorpciós hő adódik, amely természe-
 tesen szintén rendkívül nagy érték. Schwab és Staeger dolgozatukban

feltételezték, hogy az oxigén adszorpció hőjének értéke 21 kcal-nál mindenképpen kisebbnek kell lennie. Ha $k_{\text{bruttó}}$ sebességi állandó értékeket hasonlóan, mint Schwab és Staeger egy átlagos b értékkel korrigáljuk, akkor 29,7 kcal aktiválási energiát kapunk. Mindezekből teljes megegyezésben Schwab és Staeger eredményeivel következik, hogy a kinetikus korrekció a bruttó aktiválási energia értékét csak kismértékben változtatja meg.

A b/k értéke, eltekintve az 573°C -on végzett méréstől, a hőmérséklet csökkenésével nő, ami magyarázható azszal, hogy a hőmérsékletcsökkenés a k értékét csökkenti, a b értékét pedig kismértékben növeli. Említésre méltó, hogy Schwab és Staeger vizsgálataiban a b/k hányados értékei alacsonyabb hőmérsékleten növekedés helyett egészen kis értékre estek le. Ez azt eredményezte, hogy ezen a hőmérsékleten mért kísérletben a reakciósebesség a dinitrogénoxid parciális nyomásának függvényében ismét egyenest adott. Ezt a meglepő viselkedést az előbbi szerzők úgy értelmezték, hogy nemcsak az oxigén, hanem a dinitrogénoxid is beborítja a felület egy tekintélyes részét, és ez a hatás (β) magas hőmérsékleten az oxigén adszorpciójával szemben kismértékű, viszont alacsonyabb hőmérsékleten a két hatás közel azonos értéket vesz fel. A gátló hatás eltűnését úgy értelmezték, hogy az ordináta metszete új jelentőséget kapott, azaz egy differenciaértéket a $\frac{b - \beta}{k}$ -t. A mi vizsgálatainkban ez a tényező nem jelentkezett, ami feltehetően arra vezethető vissza, hogy méréseinket magasabb hőmérséklettartományban végeztük, ahol a dinitrogénoxid adszorpció koefficiense a tengelymetszet alapján meghatározott b értékeknek csak kis részét teszi ki.

A k és b meghatározására az előbbi módszereken kívül a (23) egyenlet egy másik lehetőséget is nyújt. Az egyenlet szerint a reciprok sebességnek a mindenkor i dinitrogénoxid nyomással szemben történő ábrázolásából az y tengelymetszet b/k értékét, a hajlásszög pedig $1/k_{\text{bruttó}}$ értékét adja meg. A dinitrogénoxid kezdeti nyomásának figyelembevételével az

$$1/k_{\text{bruttó}} - \frac{b}{k} \cdot p_0 = 1/k \quad \dots (28)$$

egyenlet segítségével k és b értéke egymástól függetlenül szintén kiszámítható. Ez a módszer azonban az előző eljárásnál nagyobb hibát tartalmaz, mivel a tengelymetszet legtöbb esetben alig valamivel nagyobb, mint saját hibahatára. Ezzel a módszerrel végzett számolások eredményeit a V. táblázatban foglaltuk össze, melyek a 750°C-on zsugorított tiszta rézoxidra vonatkoznak.

V. táblázat.

$^{\circ}\text{C}$	$1/k_{\text{bruttó}}$	b/k	p_0	k	b
560	16,55	0,0545	99,0	0,087	0,0047
571	9,78	0,0171	98,0	0,123	0,0021
573	11,09	0,0398	100,0	0,123	0,0049
594	10,50	0,0315	110,0	0,142	0,0045
594	8,82	0,0241	103,0	0,158	0,0038
611	5,89	0,0221	98,0	0,269	0,0069

Az előzőekhez hasonló vizsgálatokat végeztünk el az 1% litium-oxiddal, ill. 1 % krómoxiddal adalékolt rézoxid katalizátorokon is. Méréseinkből hasonló következtetés vonható le, mint a tiszta rézoxid esetében. A kinetikus korrekció figyelembevétele, rézoxid-

-litiumoxid katalizátoron a bruttó aktiválási energiát csak 1-2 kcal-val, azaz 28 kcal-ra csökkentette le. Krómoxiddal adalékolt rézoxidon pedig 39 kcal helyett 36 kcal aktiválási energiát nyertünk. Ezekből az eredményekből megállapítható, hogy a bruttó sebességi állandók alapján megállapított aktiválási energia értékek összehasonlítása a különböző rézoxid preparátumokon megengedhető. A $\text{CuO} + 1 \text{ mol-\% Li}_2\text{O}$ -on kapott eredményeinket a VI. táblázatban foglaltuk össze.

VI. táblázat.

$^{\circ}\text{C}$	p_0	p'	$\frac{1+b(p_0+p')}{k}$ talált	k	b	b/k	$\frac{1+b(p_0+p')}{k}$ számított	$\Delta\%$
557	104,3	0	13,2	0,133	0,0068	0,051	12,8	-3
557	108,2	52,6	26,2	"	"	"	15,6	-40
557	107,7	104,3	17,8	"	"	"	18,3	+3
557	107,0	212,0	24,2	"	"	"	23,8	-2
574	105,3	0	8,5	0,193	0,0065	0,034	8,8	+3
574	110,7	51,3	13,4	"	"	"	10,6	-20
574	104,7	105,3	12,4	"	"	"	12,3	-2
575	109,4	158,7	14,5	"	"	"	14,2	-2
574	108,6	210,0	15,5	"	"	"	15,9	+2

Elektromos vezetőképességi mérések. A különböző adalékolások hatásának értelmezésére részletes vezetőképességi méréseket végeztünk. A rézoxid elektromos sajátásaival korábban főként Wagner és munkatársai [39] a későbbiekben pedig Hauffe és Grünwald [40] foglalkoztak. Amint a félvezető elméletből ismeretes, a vezetés jellegére, vagyis a töltéshordozók minőségére a Hall-effektus mérésén kívül

a félvezető oxidok vezetőképességének az oxigén nyomásától való függéséből is következtetni lehet. Wagner és munkatársai mérései szerint magas hőmérsékleten ($800-1000^{\circ}\text{C}$ -on) a rézoxid vezetőképessége gyakorlatilag független az oxigén nyomásától. E megfigyelések alapján a rézoxidot a sajátvezetők csoportjába sorolták. A későbbi munkákban azonban több adat található arra vonatkozóan is, hogy különösen alacsony hőmérsékleten (500°C -on) a rézoxid vezetőképessége az oxigén nyomás növelésével kismértékben növekszik, ami a defektvezető jellegét igazolná.

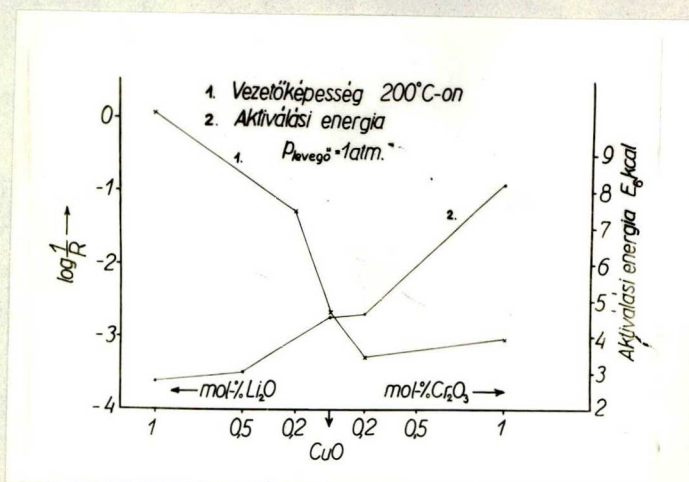
A rézoxid sajátvezető jellegét bizonyították Hauffe és Grünewald mérései is, akik mind a litiumoxid, mind pedig a krómoxid beépítésekor vezetőképesség növekedést kaptak.

A vezetőképességi vizsgálataink szerint, amint a 22. ábrán látható, csak részben egyeznek meg Hauffe és Grünewald eredményeivel. A litiumoxid beépülés hatására a rézoxid vezetőképessége nagymértékben megnövekedett, krómoxid beépítésekor azonban minden esetben csökkent. Mivel a vezetőképességi eredmények lényegesen kevésbé voltak reprodukálhatók, mint más oxidok esetében, (a rézoxid vezetőképessége egy meghatározott hőmérsékleten időben meglehetősen sokáig változott), a vezetőképesség aktiválási energiájának meghatározásához minden anyagnál legalább 5-6 méréssorozatot végeztünk el. A megadott értékek ezen méréssorozatok átlagértékei.

A vezetőképesség aktiválási energiája, az idegen ionok beépítésekor, hasonló értelemben változott, mint az oxidok vezetőképessége, tehát a litiumoxid hatására csökkent, krómoxid hatására pedig nőtt.

A vezetőképességi eredményekből megállapítható, hogy a

rézoxid vezetőképességét a Hauffe és Grünwald korábbi méréseivel ellentétben a krómoxid nem növeli, hanem csökkenti.



22. ábra.

Rézoxid vezetőképessége és a vezetőképesség aktiválási energiája a beépített litiumoxid ill. krómoxid függvényében.

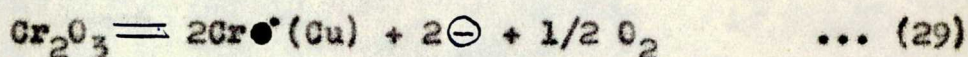
A rézoxid eltérő viselkedésének okát természetesen azonnal a különböző előállítási módokban kerestük. Már 1933-ban Le Blanc és munkatársai [41] kimutatták, hogy a rézoxid vezetőképessége és elektromos sajátságai rendkívül érzékenyen változnak a rézoxid előállításának körülményeivel, és ennek fontosságát hangsúlyozták. Éppen ezért meglepő, hogy Hauffe és Grünwald dolgozatukban a rézoxid előállításáról és az idegen ionok beépítésének módjáról egyáltalán nem tesznek említést. Sajnos erre a későbbiekben sem kaptunk felvilágosítást. Mivel valószínűnek tartottuk, hogy az eltérő eredmények a különböző előállítási és dotálási körülményekre vezethetők vissza, ezért vizsgálatokat végeztünk az előállítások hatásának megállapítására.

Kétségtelen, hogy attól függően, hogy a rézoxidot réznitrát, rézkarbonát vagy rézhidroxid hevítésével állítottuk elő, az ellenállási értékekben mutatkoznak eltérések, kvalitatíve azonban teljesen azonosan viselkednek, vagyis a krómoxid tar-

talmu rézoxid ellenállása minden esetben nagyobb volt, mint az azonos módon előállított tiszta rézoxidé.

A krómon kívül megvizsgáltuk más háromértékű ion befolyását is a rézoxid vezetőképességére. Vizsgálatainkból kintűnt, hogy az alumíniumoxid, vasoxid és ittriumoxid egyaránt csökkentették a rézoxid vezetőképességét. Különösen nagy vezetőképesség-csökkenést tapasztaltunk vasoxid-adalékoláskor. Mindezekből az eredményekből megállapítható, hogy a nagyobb vegyértékű ionok-a vizsgált előállítási módoktól függetlenül - a rézoxid vezetőképességét csökkentik.

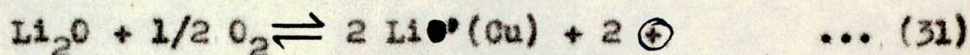
A vezetőképesség oxigénfüggése. Mint már az előzőekben említettük a félvezető oxidok vezetőképességének változása az oxigén parciális nyomásának függvényében legtöbb esetben felvilágosítást nyújt a félvezető oxidok vezetési jellegére. Hauffe és Grünewald[40] mérése értelmében a krómoxid beépülésének hatására az elektronkoncentráció



egyenlet szerint növekszik meg. Ennek megfelelően:

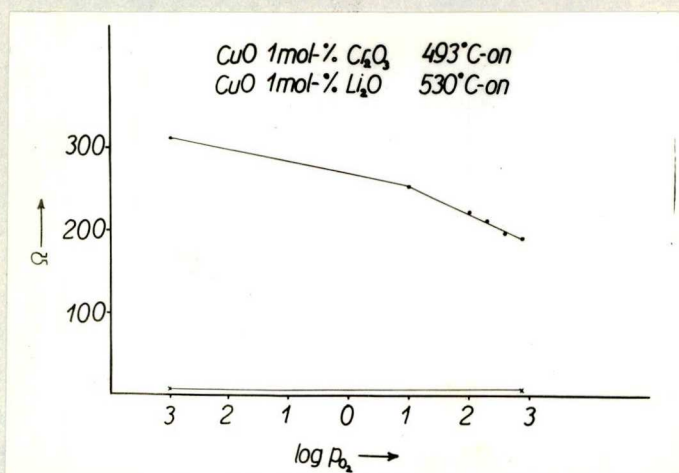
$$X_- \cdot X_+ = K \quad \dots (30)$$

egyenlet alapján a defektelektron-koncentráció csökken. A litiumoxid beépülése a



szerint defektelektron koncentráció növekedést, ill. a (30) egyenletnek megfelelően az elektronkoncentráció csökkenést idéz elő. Tehát a krómoxid beépülésekor tulajdonképpen elektronvezetéssel, a litiumoxid beépítésekor pedig defektvezetéssel állnánk szemben. Ennek alapján a krómoxiddal adalékolt rézoxid vezetőképességének - az elektronvezető jellegnek megfelelően - az oxigénnyomás növelésével csökkenni, a litiumoxiddal ada-

lékolt rézoxid vezetőképességének pedig növekedni kellene. (A tiszta rézoxid vezetőképessége az oxigén parciális nyomásától független.) Megjegyezni kívánjuk, hogy korábban az oxigén hatását Wagner és munkatársai [39] csak tiszta rézoxidon tanulmányozták. Különbözőképpen adalékolt rézoxidok vezetőképességének oxigén függését a 23. ábrán mutatjuk be. Mint látható a tiszta rézoxid vezetőképessége az oxigénnyomás növelésével kismértékben növekszik, de a litiumoxiddal dotált rézoxid vezetőképessége egyáltalán nem változik. Megfigyelhető az is, hogy nagyobb vegyértékű ionokkal adalékolt rézoxidon egyetlen esetben sem áll elő vezetőképességcsökkenés, hanem az oxigénnyomás növelésével a vezetőképesség - a tiszta rézoxidnál mindig nagyobb mértékben - növekszik.



23. ábra.

Tiszta és dotált rézoxid vezetőképessége az oxigén nyomásának függvényében.

Az a tény, hogy a rézoxid vezetőképessége a vizsgált hőmérsékleten az oxigénnyomás növelésével - a korábbi munkákkal megegyezésben - csak rendkívül kismértékben nő meg, még nem jelenti azt, hogy az általunk előállított rézoxid is sajátvezető tulajdonsággal bír. Felvehető ugyanis, hogy az oxigén

kemiszorpciója során

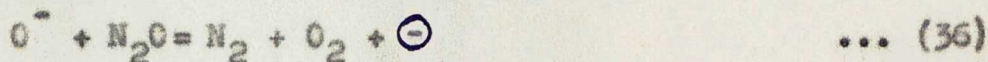


előálló defektelektron-többlet elhanyagolhatóan csekély a katalizátor nagy defektelektron koncentrációjához viszonyítva, éppen ezért az oxigén kemiszorpciója a vezetőképesség értékében nem okoz változást. Sokkal inkább kifejezésre jut ez a litium-oxiddal adalékolt rézoxid katalizátoron, ahol a vezetőképesség még alacsony hőmérsékleten is teljesen azonos vákuumban és 1 atm. oxigénben, amiből szintén nem lehet arra következtetni, hogy a litiumoxidtartalmú rézoxidban az elektronok és a defektelektronok száma azonos, és ezáltal a keverénoxid sajátvezető lenne. (Emellett szólnak Hauße és Block[42] megfigyelései is a nikkeloxid-rendszerrel kapcsolatban, ahol a nikkeloxid vezetőképessége az oxigénnyomás növelésével nő, a litiumoxid tartalmú nikkeloxid vezetőképessége azonban nem változott.) Az a megfigyelés, hogy a krómoxiddal és más nagyobb vegyértékű ionnal dotált rézoxid vezetőképessége nagyobb mértékben nő az oxigénnyomással, mint a tiszta rézoxidé, az előzők alapján szintén értelmezhető, mivel a krómoxid beépítésével a rézoxidban a defektelektron koncentráció nagymértékben lecsökken, és így az oxigén kemiszorpciója során létrejövő defektelektron-többlet már a vezetőképesség értékében is jelentkezik.

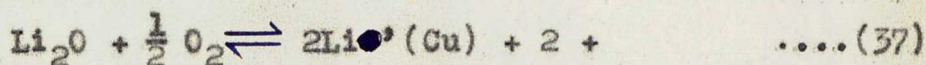
A reakció mechanizmusa. A korábbi vizsgálatok során már számos szerző megállapította, hogy a dinitrogén-oxid bomlásának sebességére a félvezető katalizátorok elektromos sajátságai jelentős hatást gyakorolnak. Defektvezető oxidokon a dinitrogén-oxid bomlásának elektronmechanizmusa a következő lépésekből tevődhet össze:



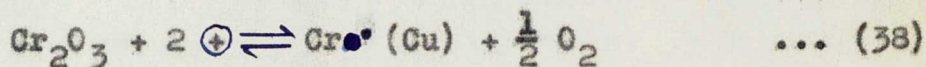
egyes szerzők felvesszik még az



lépést is, melyet azonban a későbbi mérések nem igazoltak. A különböző oxidokon végzett vizsgálatok eredményei - mint már említettük - a (35) reakció sebességmeghatározó lépése mellett szóltak. Figyelembe véve a rézoxid elektromos sajátságait, valamint a IV. táblázatban közölt kinetikai eredményeket, arra lehet következtetni, hogy a dinitrogénoxid bomlás sebességmeghatározó lépése a rézoxidon is a kemisorbeálódott oxigén deszorpciója. Mint a vezetőképességi méréseink mutatják, a lítium-oxid beépítése feltehetően a



beépülés reakció szerint a defektelektronkoncentrációt megnöveli, és ezáltal a (35) reakció lefutását könnyítheti meg. A nagyobb vegyértékű ionok aktiválási energiát növelő hatása szintén magyarázható a feltételezett reakciósémával, ill. a (35) sebességmeghatározó lépés felvételével, mivel a krómoxid és más nagyobb vegyértékű ionok adalékolásakor, valószínűleg a



beépülési egyenlet szerint, a defektelektronkoncentráció nagymértékben lecsökken. Hasonló következtetések vonhatók le Hauffe és Grünewald vezetőképességi eredményeinek elfogadásával is, mivel a krómoxid beépülésekor a (29) egyenlet szerint

előálló elektronkoncentráció növekedés - feltételezve a rézoxid sajátvezető jellegét - a (30) egyenlet szerint szintén defekt-elektron-koncentráció csökkenést eredményez.

A javasolt mechanizmus felvételével bizonyos tekintetben magyarázatra szorul a litiumoxid beépítésének az aktiválási energiára és a specifikus sebességi állandóra gyakorolt csekély hatása. A litiumoxid beépítése, ugyanis a vezetőképességi mérések szerint egybehangzóan, nagy defektelektron-koncentráció növekedést okoz. Jelentősebb hatás elmaradásának oka valószínűleg abban keresendő, hogy a reakció számára csak egy optimális elektron- ill. defektelektron-koncentráció kedvező, amely már a tiszta rézoxidban is jelen van, és a litiumoxid beépítésekor előálló nagy defektelektron sűrűség a reakció lefutására nézve már nem jelent könnyítést.

IV. Szilárd fázisú reakciók kataliziséről.

A nikkelloxid és ferrioxid között szilárd fázisban lefolyó reakció könnyen követhető, mivel a paramágneses kiindulási anyagokból ferromágneses nikkelferrit képződik. A mágneses szuszeptibilitás értékében bekövetkező nagy változás alapján remélhető volt, hogy ezen az úton a rendszerben lezajló egyéb változásokat a különböző reakció-paraméterektől való függésben is észlelni lehet. Ismeretes, hogy Hüttig különböző átmeneti állapotokat talált még a spinelképződés megindulása előtt. Vizsgálataink egyik célja tehát annak felderítése volt, hogy ezek az átmeneti állapotok kimutathatók-e a szuszeptibilitás mérése alapján. Megvizsgálni kívántuk továbbá a nyomás hatását a reakciósebességre. Nagy nyomáson a reagáló részecskék között az érintkező határfelület megnövekszik, és így a sebesség monoton növekedése várható. Közismert azonban az is, hogy számos szilárd fázisú reakció sebessége a környező gázatmoszférától is függ. Forester és munkatársai [43] kimutatták, hogy elsősorban az oxigén és a vizgőz a nikkelferrit spinelképződését nagymértékben elősegíti. Előző vizsgálatokban [44] rámutattak arra, hogy a dotálással rendezetlenné tett nikkelloxid, ill. α -vasoxid között a reakció sebessége úgy pozitív, mint negatív irányban változhat.

Jelen munkánkban ezen hatások komplex érvényesülésére vonatkozó vizsgálatok eredményeiről és az eredményeknek a félvezető elmélet fényében való diszkussziójáról szeretnénk beszámolni.

1. Kísérleti eljárás.

A különböző kísérleti célú vizsgálatokhoz különböző anyagokat állítottunk elő. Így a Hüttig-féle átmeneti állapotok kimu-

tatását célzó kísérletekhez úgy a nikkeloxidot, mint az α -vas-oxidot alacsony hőmérsékleten, 400°C -on állítottuk elő nikkel-karbonátból, ill. α - FeOOH -ból vákuumban hevítve. A viszonylag alacsonyabb hőmérsékleteken kialakuló Hüttig-féle állapotokat csak az alacsonyabb hőmérsékleten képződött, ill. előkezelt anyagokkal remélhetjük kimutatni.

A magasabb hőmérsékletű, tehát már a spinelképződéshez vezető reakciók vizsgálatához a kiindulási tiszta és dotált anyagokat 1000°C - 1050°C közötti hőmérsékleten 5 órán levegőn történő izzitással standardizáltuk.

A reakcióelegyeket különböző nyomásokon tablettává sajtoltuk. A tablettákat a megfelelő hőmérsékleteken egy órán át izxitottuk és utána gyorsan lehűtöttük. A reakció lezajlása után az elegyet achát mozsárban elporítottuk és a szuszceptibilitását egy 3 mm belvilágú üvegcsőben Gouy módszerrel mértük. A méréseket 1 és 5 A mágnesmező áramerősség mellett végeztük, és az áram irányát is változtattuk. Magukat az effektív szuszceptibilitás értékeket rendszerint nem számítottuk ki, hanem a táblázatokban az 1 g anyagra és 1 cm oszlopra vonatkoztatott súlynövekedéseket adtuk meg a megfelelő térerősségnél.

2. Kísérleti eredmények.

Az alacsony hőmérsékleten előállított nikkeloxid és α -vas-oxid 1:1 arányú keverékéből 3000 kg/cm^2 nyomással készítettünk tablettákat. Ezeket különböző hőmérsékleteken egy órán át hevítettük. Az adatok értékeléséhez lemértük az ugyanezen a nyomásokon és hőmérsékleteken előkezelt nikkeloxid, ill. α -vasoxid mágneses szuszceptibilitását is. A kísérleti adatokat a VII. táblázatban gyűjtöttük össze. A tiszta anyagokra vonatkozó szuszceptibilitás értékekből az additivitási szabály alapján kiszámítottuk a keve-

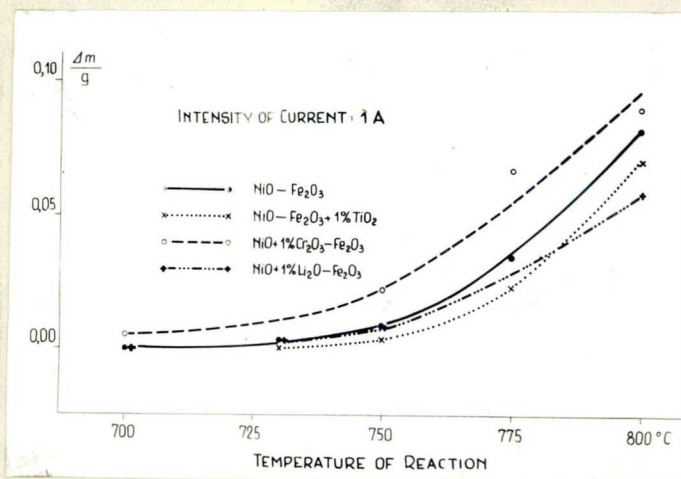
VII. táblázat.

A nikkeloxid és α -vasoxid mágneses szuszeptibilitásai.

Izzítási hőmérsék- let °C		a l k a l m a z o t t n y o m á s kg/cm ²						Áramin- tenzitás
		NiO+Fe ₂ O ₃ 0 2 3	NiO+Fe ₂ O ₃ 3000 2 3	Fe ₂ O ₃ 0 2 3	Fe ₂ O ₃ 3000	NiO 0	NiO 3000	
20	talált	0,0074	0,0064	0,0087	0,0122	0,0026	0,0026	5 A
	szám.	0,0067	0,0091	-	-	-	-	
350	talált	0,0070	0,0066	0,0089	0,0095	0,0023	0,0023	5 A
	szám.	0,0068	0,0072	-	-	-	-	
400	talált	0,0069	0,0057	0,0085	0,0074	0,0023	0,0023	5 A
	szám.	0,0065	0,0058	-	-	-	-	
500	talált	0,0052	0,0053	0,0068	0,0065	0,0023	0,0022	5 A
	szám.	0,0054	0,0049	-	-	-	-	

rek szuszeptibilitását is. A táblázat 3. és 4. oszlopainak összehasonlításából a következő megállapítások vonhatók le:

A nyomás hatására a keverék szuszeptibilitása 400°C hőmérsékletig csökken, 500°C -on pedig gyakorlatilag nem változik. A hőmérséklet emelésével a szuszeptibilitás értéke 500°C -ig csökkenő tendenciát mutat. Figyelembe véve az 5. és 6., ill. a 7. és 8. oszlop adatait, kitűnik, hogy a nyomás csak a vasoxid szuszeptibilitásában idéz elő csekély, nem is mindig egyértelmű változást, a nikkelloxidnál nem. Ugyancsak közömbös a hőmérséklet-emelkedés a nikkelloxidnál, ellenben az α -vasoxid szuszeptibilitása, különösen az összenyomott mintáé, a hőmérséklet emelésével csökken. Az additivitási szabály alkalmazása jól bizonyítja, hogy a keverékek szuszeptibilitásának változása tulajdonképpen az α -vasoxid szuszeptibilitás változására vezethető vissza. Ez a szuszeptibilitás-változás, egyben a talált és számított szuszeptibilitások közötti kismértékű eltérés arra mutat, hogy az átmeneti állapotok esetleges kialakulása nem a spinelképződés felé mutató folyamatokkal kapcsolatos. A kölcsönhatás, amennyiben fellépése a kísérleti hibák határain kívül esik, inkább a momentumok kompenzálódása, mint ferromágnesesség kialakulása irányában zajlik le.



24. ábra.

Tiszta és adalékolt $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$ rendszer mágneses szuszeptibilitásának változása a reakció hőmérsékletének függvényében.

Magasabb hőmérsékleten (650°C -tól kezdve) a szuszceptibilitás értéke határozott növekedést mutat, jelölül az elkezdődő spinelképződésnek.

A magas hőmérsékletű kísérletekben az intézetben már vizsgálták a kismennyiségű idegen ionok beépítésének hatását [44]. Ennek fontosabb eredményeit a 24. ábrán foglaltuk össze, melyekből a következő aktiválási energiák voltak kiszámíthatók:

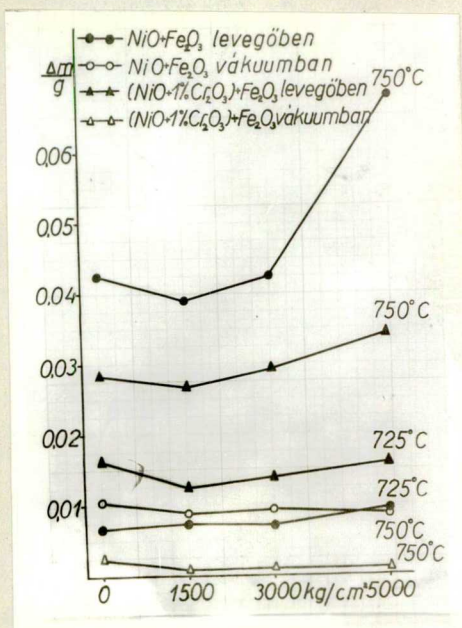
VIII. táblázat.

Aktiválási energiák.

$\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	95 kcal
$(\text{NiO} + 1\% \text{Li}_2\text{O}) + \text{Fe}_2\text{O}_3$	80 kcal
$(\text{NiO} + 1\% \text{Cr}_2\text{O}_3) + \text{Fe}_2\text{O}_3$	59 kcal
$\text{NiO} + (\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1\% \text{TiO}_2)$	132 kcal

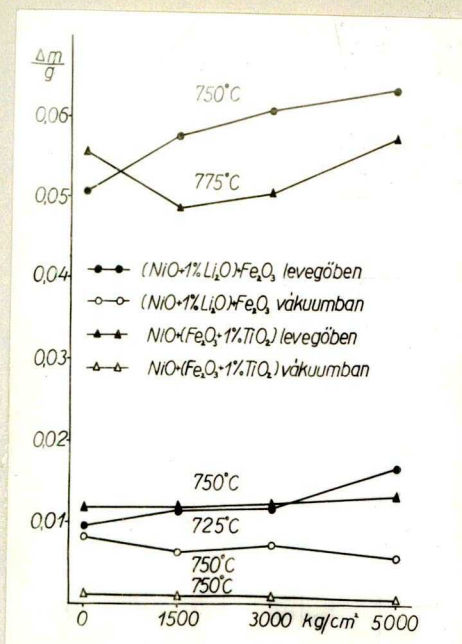
Ezeket a kísérleteket bővítettük ki a nyomás és gázatmoszféra hatásainak további vizsgálatával.

Néhány kísérlet eredményét a 25. és 26. ábrán mutatjuk be.



25. ábra.

Tiszta és adalékolt $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ rendszer mágneses szuszceptibilitásának változása az alkalmazott nyomás függvényében.



26. ábra.

Tiszta és adalékolt $NiO-Fe_2O_3$ rendszer mágneses szuszeptibilitásának változása az alkalmazott nyomás függvényében, a reakció különböző hőmérsékleténél.

Az ábrákból látható, hogy az alacsonyabb hőmérsékletű reakciókban a szuszeptibilitás a nyomás hatására gyakorlatilag alig változik. Magasabb hőmérsékleten a függvények - kivéve a litiumoxiddal dotált kísérleteknél - minimumon futnak keresztül. A legnagyobb alkalmazott nyomáshoz tartozó kísérleti adatok, amelyek sebességjellegű értékek, különösen a tiszta anyagoknál, a reakció gyorsulására mutatnak.

A sebességekben megfigyelhető minimum értelmezésére feltételeztük, hogy az összenyomott porkeverék a levegő oxigénje számára kisebb mértékben járható át, mint az össze nem nyomott minta. Így az oxigénnek már Forestier és munkatársai által is megfigyelt hatása kevésbé érvényesülhet. A nyomás további megnövelésekor a keverénoxid átjárhatósága az oxigén számára még tovább csökken, de az ebből származó sebességcsökkenést az érintkező határfelületek megnövekedése túlkompenzálja, és a reakcióképesség is emelkedést mutat.

Lemértük a keverénoxid szuszeptibilitását vákuumban a

750°C-on lefolytatott zsugorítás után is. A mért szuszceptibilitásokat a 25. ábra mutatja. Ebből megállapítható, hogy a sebesség sokkal kisebb, mint ugyanezen a hőfokon, de levegőn zsugorított keverék esetében. A sebesség gyakorlatilag független a nyomástól.

3. A kísérleti eredmények diszkussziója.

Kísérleti eredményeink némi támpontot nyújtanak a szilárd fázisu reakciókban lezajló transzpont-folyamatok jellegére, vagyis más szóval választ adnak arra a kérdésre, hogy vajon a nikkel vagy a vas diffúziója-e a döntő tényező. Vegyük figyelembe a dotálás minőségének a reakciósebességre gyakorolt hatását.

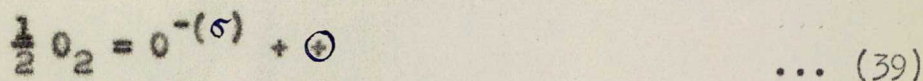
Ha a nikkeldioxidot krómoxiddal dotáljuk, akkor az üres nikkel helyek ($Ni^{\square}$) száma megnövekszik, és egyúttal a reakciósebesség is nő. Ebből következik, hogy a ferriionoknak a nikkeldioxid rácsába való diffúziója könnyebbé válik.

Hasonló következtetés vonható le a vasoxidnak kismennyiségű titándioxiddal történő adalékolásából is. Ez nagyobb ionátmérőjű, tehát kisebb mozgékonyaságú ferriionokat eredményez. Tekintettel arra, hogy a titándioxiddal történő adalékolás a szilárd fázisu reakció sebességének csökkenéséhez, ill. az aktiválási energia növekedéséhez vezet, ez a kísérleti megfigyelésünk is a vasionok diffúziójának jelentőségére mutat rá.

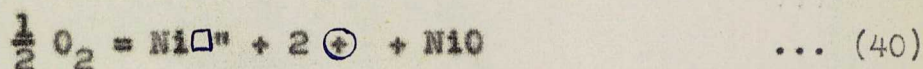
Bizonyos tekintetben nehézséget jelent az aktiválási energia csökkenésének értelmezése, akkor, ha a nikkeldioxidot lítiumoxiddal adalékoljuk. A lítiumoxid beépítése a nikkeldioxid defekt-elektron koncentrációjának megnövekedését eredményezi. Ez a Wagner-Hauffe szabály [45] alapján - ami szerint az üres nikkel helyek és a defektelektronok koncentrációjának szorzata, állandó oxigénnyomás mellett állandó - az üres nikkel helyek számának csökkenésével

jár. Az a tény, hogy a tiszta nikkelloxidhoz viszonyítva az aktíválási energia mégis csökken, csak úgy értelmezhető, hogy a lítium-oxiddal való dotálás háromértékű nikkellionokat hoz létre. Ezeknek ionátmérője kisebb, a diffúziójuk tehát gyorsabb. Eszerint a nikkelferrit spinelképződésében nemcsak a ferri-, hanem a nikkellionok diffúziójával is számolnunk kell az oxigén ionok által alkotott merev rács közeiben.

A környező oxigénatmoszféra sebességnövelő hatása könnyen értelmezhető, ha figyelembe vesszük, hogy az oxidok félvezetők és rajtuk a kemisorpció is a defektszerkezet megváltozásával kapcsolatos. Ismeretes, hogy az oxigén kemisorpciója akceptor lépés. A nikkelloxidon ez tehát egy elektron eltávolítását jelenti, a nikkelloxid vegyértéksávjából feltehetően a következő egyenlet szerint:



vagy beépülés után magas hőmérsékleten



Az oxigén kemisorpciója tehát a defektelektron-koncentrációt, beépülése pedig ezenkívül még az üres nikkell helyek számának növekedését is eredményezi. Az elektrofil gázok hatása tehát ugyanolyan jellegű, mint egy kisebb vegyértékű ionnal történő dotálásé.

Összefoglalás.

I. A hordozóhatás tanulmányozása céljából megvizsgáltuk a nikkeloxid felületén létrehozott fémnikkel katalitikus aktivitását a hangyasav bomlásában.

1.) Először a különböző hőmérsékleten zsugorított nikkeloxidnak a hangyasavgőz hatására végbemenő felületi redukcióját tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy megfelelő hőmérsékleten előkezelt nikkeloxid katalitikus aktivitása csak addig változik, amíg vékony összefüggő fémnikkelréteg nem képződik.

2.) A fémnikkel-nikkeloxid katalizátoron észlelt különösen kis aktivítási energia értelmezésére feltételeztük, hogy a nikkeloxid mint hordozó, jó defektvezető tulajdonsága következtében a szubsztrát elektronjának a fémnikkelre való átcsuszását elősegíti.

Elképzelésünket alátámasztották azok a mérések, amelyeket a különbözőképpen adalékolt nikkeloxid-hordozón végeztünk el. A fémnikkelen mért aktiválási energia a nikkeloxid hordozó defektelektron-koncentrációjának növelésével tovább csökkent, viszont a defektelektron-koncentráció csökkentésével nőtt.

II. Részletesen tanulmányoztuk a különbözőképpen adalékolt rézoxid katalitikus aktivitását a dinitrogénoxid bomlás-reakciójában. Vezetőképességi mérésekkel ellenőriztük a rézoxid elektromos sajátosságait, és megállapítottuk, hogy az általunk alkalmazott, különböző módszerekkel előállított rézoxid nem sajátvezető, hanem defektvezető tulajdonsága.

1.) Litiumoxid beépítésekor a rézoxid specifikus aktivitása alig változott, a krómoxid dotálásokor pedig nagymértékben lecsökkent.

Litiumoxid beépítésekor az aktiválási energia értéke lényegesen nem változott, viszont krómoxid hatására az aktiválási energia megnőtt.

Egyéb háromértékű ionok hatása hasonlóan bizonyult a króméhoz.

2.) Részletes kinetikai analízist végeztünk az oxigén gátló hatásának tanulmányozása céljából. Ennek alapján megállapítást nyert, hogy az oxigéngátlás a különbözőképpen adalékolt rézoxidon is kismértékű, és a bruttó sebességi állandókból számított aktiválási energiák összehasonlítása megengedhető.

3.) A rézoxid elektromos sajátságaiából és a kinetikai adatokból arra lehet következtetni, hogy a dinitrogénoxid-bomlás sebesség meghatározás lépése a kemisorbeálódott oxigén deszorpciója. Eredményeink alapján megadtuk a rézoxiddal katalizált dinitrogénoxid-bomlás valószínű mechanizmusát.

III. A nikkelloxid és ferrioxid között lefolyó szilárdfázisú reakciót mágneses szuszeptibilitás-méréssel követtük. Erre az adott lehetőséget, hogy a kiindulási anyagok paramágneses, viszont a nikkelferrit-spinel ferromágneses tulajdonságu.

1.) Megvizsgáltuk a nyomás hatását a reakciósebességre, és megállapítottuk, hogy Hüttig által a spinelképződés megindulása előtt kimutatott kölcsönhatás a nikkelloxid-ferrioxid reakcióban nem a ferromágnesesség kialakulása irányában vezet.

2.) A nikkelloxid, ill. a ferrioxid defektszerkezetét idegen ion dotálással megváltoztattuk, és a reakciósebességek, ill. az aktiválási energiák változásából a vasionok diffúziójának jelentőségéről mutattunk rá.

Értekezésem egy részét a Magyar Kémiai Folyóirat 66, 278 (1960) és a Magyar Kémiai Folyóirat 67, 3 (1961)-ben már publikáltuk.

Hálás köszönetemet fejezem ki dr. Szabó Zoltán egyetemi tanár urnak, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának, aki e téma kidolgozását rábízta, értékes, sokoldalú tanácsaival munkám sikeres befejezését lehetővé tette. Köszönetemet fejezem ki továbbá dr. Solymosi Frigyes tudományos munkatársnak, a kémiai tudományok kandidátusának, a kísérleti eredmények értékelése folyamán nyújtott segítségéért.

I r o d a l o m .

- 1.) Hauffe K., Engell J.: Z. Elektrochem. 56, 366 (1952). USSR
- 2.) Volkenstein F.F.: Chemische Technik 11, 8, 103 (1959)
- 3.) Garner W.E., Gray T.J., Stone F.S.: Disc. Faraday Soc. 8, 246 (1950)
Garner W.E., Stone F.S., Tiley P.F.: Proc. Roy. Soc. A211, 472 (1952)
- 4.) Stone F.S., Tiley P.F.: Disc. Faraday Soc. 8, 256 (1950)
- 5.) Parravano G.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 1448 (1953)
- 6.) Schwab G.M., Block J.: Z. Elektrochem. 58, 756 (1954)
- 7.) Hauffe K., Glang R., Engell H.J.: Z. phys. Chem. 201, 223 (1952)
- 8.) Schwab G.M., Block J.: Z. phys. Chem. N.F. 1, 42 (1954)
- 9.) Molinari E., Parravano G.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 5233 (1953)
- 10.) Sandler J.L.: J. phys. Chem. 58, 54, 58 (1954)
- 11.) Schwab G.M., Schwab-Agallidis E.: J. Amer. Chem. Soc. 71, 1806 (1949)
- 12.) Eucken A.: Naturwiss. 36, 48 (1949)
Wicke E.: Z. Elektrochem. 53, 279 (1949)
- 13.) Hauffe K.: Angew. Chem. 67, 205 (1955)
- 14.) Adadurov J.J. et al.: J. Phys. Chem. USSR 12, 445 (1938)
Adadurov J.J. et al.: J. Phys. Chem. USSR 5, 136, 1139 (1934)
- 15.) Selwood P.W.: Advances in Catalysis III, 28 (1951)
- 16.) Szabó Z., Solymosi F.: M.K.F. 66, 462 (1960)
- 17.) Szabó Z., Solymosi F.: M.K.F. 66, 469 (1960)
- 18.) Szabó Z., Solymosi F., Batta I.: MTA Kémia Osztály Közleményei 11, 147 (1959)
- 19.) Schwab G.M.: Z. Elektrochem. 53, 274 (1949)
- 20.) Parravano G.: J. Amer. Chem. Soc. 74, 1194 (1954)
- 21.) Hauffe K., Rahmell A.: Z. phys. Chem. N.F. 1, 104 (1954)
- 22.) Dowden D.A., Reynolds P.: Disc. Faraday Soc. 8, 184 (1950)

- 23.) Rienäcker G., Völter J.: Z anorg.Chem. 296, 210 (1958)
- 24.) Toyama O., Kubokawa S.: J.Chem.Soc.Japan, 74, 289 (1953)
- 25.) Walton D.K., Verhoek F.H.: Advances in Catalysis IX. 686
(1957)
- 26.) Schwab G.M., Block J., Müller W., Schultze D.: Naturwiss. 44,
582 (1957)
- 27.) Szabó Z., Solymosi F., Batta I.: Z.phys.Chem. N.F. 17, 125
(1958)
- 28.) Nem közölt eredmények
- 29.) Schwab G.M., Staeger R.: Z.phys.Chem. B 25, 418 (1934)
- 30.) Amphlett G.B.: Trans.Faraday Soc. 50, 273 (1954)
- 31.) Schmid G., Keller N.: Naturwiss. 37, 42 (1950)
- 32.) Cremer E., Marschall E.: Mh.Chem. 82, 840 (1951)
- 33.) Rienäcker G., Horn G.: Z.Elektrochem. 60, 828 (1956)
- 34.) Schwab G.M., Schultes H.: Z.phys.Chem. B 2, 265 (1930)
- 35.) Hauffe K., Glang R., Engell H.J.: Z.phys.Chem. 201, 223
(1952)
- 36.) Constable H.F.: Handbuch der Katalyse 5, Heterogene Katalyse
II. 202 (Springer Verlag Wien) (1957)
- 37.) Cremer E., Schwab G.M.: Z.phys.Chem. A 144, 223 (1929)
- 38.) Hauffe K.: Reaktionen in und an festen Stoffen, (Springer
Verlag Berlin) 128 (1955)
- 39.) Baumbach H.H., Dünwald H., Wagner C.: Z.phys.Chem. B 22,
226 (1933)
- Gunderman J., Wagner C.: Z.phys.Chem. B 37, 157 (1937)
- 40.) Hauffe K., Grünwald H.: Z.phys.Chem. 198, 248 (1951)
- 41.) Le Blanc M., Sachse H., Schöpel H.: Anal.Physik 17, 334 (1933)
- 42.) Hauffe K., Block J.: Z.phys.Chem. 196, 438 (1951)
- 43.) Forestier H., Haesser Ch.: C.R.Acad.Sci. (Paris) 225, 188
(1947)
- Forestier H., Kiehl G.P.: C.R.Acad.Sci. (Paris) 229, 47 (1949)

- 44.) Solymosi F., Szabó Z.G.: J.Chem.Soc., megjelenés alatt
- 45.) Hauffe K.; Reaktionen in und an festen Stoffen, (Springer Verlag Berlin 1955) 149

