

EGYES FÉLVEZETŐ OXIDOK KATALITIKUS ÉS FÉLVEZETŐ
SAJÁTSÁGAINAK VIZSGÁLATA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Irta

és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához

benyújtja

BÖRCSÖK SÁNDOR

Készült:

A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Kutatócsoportjában
Szeged, 1967.



Diss. | B 69



TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
Bevezetés	1
Az izopropil alkohol katalitikus bontása	9
Kísérleti rész	11
Mérési eredmények	16
Különböző vegyületekből előállított cink-oxid katalitikus hatása	16
Az izmitási hőmérséklet hatása	17
Kation dotálások hatása	19
Anion dotálások hatása	22
A króm-oxid katalitikus hatása	24
A kísérleti eredmények értékelése	26
A cink-oxid és króm-oxid közötti szilárd-fázisú reakció előrehaladásának követése katalitikus uton	31
Kismennyiségű gázok adszorpciójának hatása félvezető oxidok és vezetési sajátosságaira	36
Kísérleti rész	39
Mérési eredmények	
A Bunsen-analízis eredményei	44
Mérések króm-oxid tablettán	
Oxidált tablettá redukciója	45
Redukált tablettá oxidációja	50
Redukált tablettá hidrogén adszorpciója	53
Az aktív oxigén-tartalom és a felület összefüggése	58

	Oldal
Egyéb gázok adszorpciója	59
Króm-oxiddal dotált titán-dioxid rend- szer fokozatos oxidációja és redukciója . .	67
Kísérleti eredmények értékelése	78
Összefoglalás	81

I. Bevezetés

A heterogén katalízis első általánosabb elméletét Taylor állította fel. Kimutatta, hogy a katalizátor felületén csak egyes pontok "az aktív centrumok" (élek, csúcsok) hatásosak annak következményeként, hogy ezek a kristályrácsban energetikai szempontból nincsenek teljesen kiegyensúlyozva.

Jelentős előrehaladást jelentett a katalitikus reakció magyarázatában a Balandin-féle multiplett elmélet. Balandin a katalizátorok szelektivitását a reagáló molekula és a katalizátor atomjainak geometriai szerkezetével és méretük viszonyával, valamint energetikai okokkal értelmezte.

Az elmúlt évtizedben a katalizátorok geometriai szemlélete mellett egyre jobban előretör a katalízis elektronelmélete, amely elsősorban Wagner, Wolkenstein, Hauffe, Schwab és Garner alapvető munkásságából nőtt ki.

A katalízis elektronelméletének megszületésével a Taylor-féle aktív centrum elmélet új megvilágítást kapott, nem az élek és a csúcsok az aktív helyek, hanem az elektroncsere végbemenetelére alkalmas rácspontok. Az elektroncsere végbemenetele szempontjából a katalizátorok elektronjainak elektrokémiai potenciálja szab irányt. A molekula fizikai adszorpcióját polarizáció követi, elektron csuszik át a félvezetőről az adszorbeált molekulára, vagy fordított

irányba. Hauffe [1] annak alapján, hogy az elektronátcsuszás eredményeként növekszik-e a vezetőképesség vagy csökken, gazdagodási peremréteget (Anreicherungs Randschicht) vagy kimerülési peremréteget (Verarmungs Randschicht) definiál a kristály-egyenirányítók peremréteg elméletének analógiáján. Az adszorbeált molekulák megváltoztatják a peremréteg elektronjainak potenciálját és akkor áll be egyensúly, ha ennek potenciálja eléri az adszorbatum elektronjainak potenciálját. Hauffe kvantitatíve is összefüggést adott meg a potenciál változásáról a felületről a tömb belseje felé haladva. A katalitikus reakciókat is az elektronelmélet alapján magyarázza [2] és ezt az elméletet sikeresen alkalmazta a fémeken és félvezetőkön történő katalitikus folyamatok szelektivitásának magyarázatára.

Wolkenstein az adszorbeált molekulát és a félvezetőt egységes térbeli rendszernek tekintette [3]. A különben egységes elektronszerkezet adszorpció hatására megváltozik, az addig szabadon mozgó elektronok, illetve defekt-elektronok kötődnek az adszorpció helyéhez. Wolkenstein két kemisorpciót különböztet meg:

A "gyenge" kemisorpciót ma inkább fizikai adszorpciónak nevezhetjük, mert úgy határozza meg, hogy a kötésben elektron vagy defektelektron nem vesz részt.

Az "erős" kemisorpciót szintén két csoportba osztja:

Erős akceptor vagy n kötés áll fenn, ha elektron vesz részt a kötésben. Erős donor vagy p-kötés jön létre, ha defektelektron köti meg az adszorbeálódott molekulát.

A különböző adszorpciós formák egymásba átalakulhatnak ugyanazon felület esetén is. A felület potenciálja csak azt szabja meg, hogy a háromféle adszorpciós forma közül melyik van nagyobb részben jelen. Ha a háromféleképpen adszorbeált molekula különbözőképpen reagál tovább, három reakcióterméket kapunk. Arányuk az energianívó által megszabott.

A polarizált molekulák könnyebben reagálnak a gáztérből jövő más molekulákkal is.

A katalízis elektronelméletének fejlődése mellett szép eredményeket mutatott fel a geometriai szemlélet is.

Schwab [4] szerint a magas hőmérsékleten izzított anyag dehidrogénező, míg az alacsony hőmérsékleten izzítottak dehidratáló hatásúak. A különbség a felület állapotából adódik. A magas hőmérsékleten képződött katalizátorok nagy fajszálya kis felületű anyagok és egy ponton történő adszorpcióval dehidrogéneznek. Míg az alacsony hőmérsékleten előkezelt katalizátoroknak nagy a felülete és a pórusokban dehidratáció játszódik le a képpontos adszorpciónak megfelelően.

Bár legelőször a fémkatalizátorok elektronszerkezete és katalitikus hatásossága között állapították meg össze-

függést a katalizis elektronelmélet akkor indult nagyobb fejlődésnek, amikor a nemfémes anyagok a fémoxidok és szulfidok hibás szerkezetét és elektromos sajátságait jobban megismerték. Ezen a területen Frenkel [5], Schottky [6] és Wagner [7] munkássága érdemel említést. Az ő munkájuk eredményeként ismerjük a szilárd anyagok hibahelyszerkezetét, melyet a következőkben vázolunk [8].

A félvezetők típusai

A stöchiometrikus összetételű kristályokban négyfajta hibás elrendeződést találtak:

Frenkel hibák:

1) Kationok a rácsközi helyen és üres helyek a kationrácsban (pl. ezüst-bromid)

2) Anionok a rácsközi helyeken és üres helyek az anionrácsban (pl. stroncium-fluorid)

Schottky hibák:

3) Kationok és anionok a rácsközi helyeken (pl. kalcium-fluorid)

4) Kation és anion üreshelyek a kation és anionrácsban. (pl. alkáli halogenidek)

Ezekben az esetekben többnyire ionvezetés történik.

A nem stöchiometrikus összetételű kristályoknak szintén négy csoportja van, ezek a katalizis szempontjából fontos oxidok és szulfidok. Ezek analitikailag sokszor alig kimutatható anion vagy kation felesleget

tartalmaznak.

A kation felesleg két okból lép fel:

1) Fémfelesleg a rácspontokban levő anionhiány következtében (pl. titán-dioxid).

2) Fémfelesleg a fémnek rácsközi helyen történő elhelyezkedése következtében (pl. cink-oxid).

Az anion feleslegnek szintén két oka lehet:

3) Anion felesleg a rácsközi helyen levő anionok következtében.

4) Anion felesleg a rácspontokban levő kationhiány következtében (pl. nikkell-oxid).

Mivel az elektroneutralitásnak fenn kell állni a kationfelesleg pozitív töltését elektronok, az anion felesleg negatív töltését pedig elektron hiányok, defektelektronok kompenzálják. Ezek mozgékonyak és a nem stöchiometrikus összetételű kristályokban külső elektromos tér hatására elmozdulnak, vezetik az elektromos áramot.

A félvezetők vezetési típusai

Az elektron vezetést n vezetésnek, a defektelektron vezetést p vezetésnek nevezzük. A stöchiometrikus összetételű elektronvezető kristályokat nevezzük i azaz intrinsic vezetőknek.

A katalízis szempontjából nagy jelentőségű az a tény, hogy a félvezetők hibahelyszerkezetét kismennyiségű eltérő vegyértékű ionok adagolásával befolyásolni lehet. Másként befolyásolja egy kisebb értékű ion az n és másként

a p vezető anyag vezetőképességét. A cink-oxid elektronvezetése a következő reakciók eredménye:



(A későbbiekben is a Schottky által bevezetett szimbolikát alkalmazzuk a félvezetők hibahelyképződési reakcióiban). A fenti két egyenlet azt jelenti, hogy oxigén leadása következtében rácsközti helyen Zn^+ és Zn^{2+} ionok keletkeznek. A töltésüket kompenzáló elektronok könnyen elmozdulhatnak és ezek okozzák az elektromos vezetőképességet. A kisebb vegyértékű litium-ion a következőképpen csökkenti a cink-oxid vezetőképességét:



Nagyobb vegyértékű ion ellenkező értelemben hat:



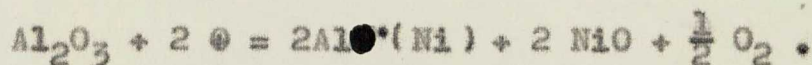
Más a helyzet a defektvezető nikkell-oxidnál. Itt a rácspan nikkell üreshelyek vannak és ez úgy alakul ki, hogy oxigén épül be az anion-rácspanba:



és a kétértékű nikkell-ionok egy része Ni^{3+} lesz. Ekkor a kisebb értékű kation növeli a vezetőképességet:



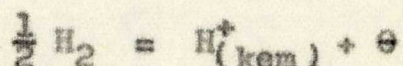
a nagyobb értékű pedig csökkenti



A gázok adszorpciójának hatása a félvezetők
vezetési sajátságaira

A félvezető oxidok elektromos vezetőképességét nemcsak az eltérő vegyértékű ionok beépülése, hanem a különböző gázok jelenléte is befolyásolja [9]. A vizsgálatok szerint az oxigén kemisorpciója félvezetők felületén elektronfelvétellel történik, ennek alapján az n vezetők vezetőképessége az oxigén parciális nyomásának növelésével nő, a p vezetőké pedig csökken. Nemcsak kvalitatív, de a tömeghatás törvénye alapján kvantitatív összefüggést is kaphatunk a gázok nyomása (gyakorlatban legtöbbször oxigén) és a félvezető vezetőképessége között. Ha kísérletileg kapott és az elméletilegs számolt összefüggés egyezik, helyes reakciót vettünk fel alapul. A saját vezetők vezetőképessége az oxigénnyomástól független. Ismerünk olyan anyagokat is, ahol a vezetőképesség oxigén nyomásfüggése nem egyirányú. A kalcium-oxid esetében az oxigénnyomás változásának hatására egy ideig csökken a vezetőképesség, egy minimum elérése után azonban növekedni kezd. Ez a minimum 10^{-2} Hgmm oxigénnyomásnál van. Az elektronleadó gázok, pl. a hidrogén, ammónia, az

oxigénnel ellentétes módon befolyásolják az oxidok vezetőképességét. Hidrogén hatására pl. a cink-oxid vezetőképessége növekszik:



a p vezető oxidok vezetőképessége hidrogén hatására csökken.



Egyes gázok pl. a kéndioxid és a széndioxid, mindkét irányban polarizálódva adszorbeálódhatnak. Ezeket az anyagokat adszorpciójuk miatt amfoter gázoknak nevezzük. Hatásukat azonban még részletesebben nem tanulmányozták.

A gázok adszorpciójának a katalízisben van nagy szerepe mint a következőkben ezt látni fogjuk.

Az izopropil alkohol katalitikus bomlásának

vizsgálata félvezető oxid katalizátorokon

Az izopropil alkohol bomlás mechanizmusának megállapítása céljából számos vizsgálatot végeztek. Két különböző elképzelés alakult ki az elektronelmélet alapján.

Hauffe [10] szerint a dehidrogénezést donor reakció és a képződött aceton deszorpciója a leglassabb reakció, mely a reakció sebességét meghatározza. Ezen az alapon negy defektelektron sűrűségű oxidok jó dehidrogénezők. Wolkenstein [11] éppen fordítva, a dehidrogénezést akceptor, a dehidratálást donor reakciónak tartja. Szerinte az n vezetők dehidrogéneznek, a p vezetők pedig dehidratálnak. A reakciósebesség, szelektivitás és aktiválási energia - elektron illetve defektelektron koncentráció függése döntést hozhatna, azonban a mérések eléggé ellentmondóak.

Otwinowska [12] és munkatársainak vizsgálatai Hauffe nézetét támasztja alá, Bielanski [13] és munkatársaié szintén.

Garner [14] és Matveev [15] Wolkenstein elméletét igazolták.

Egyes mérések viszont a geometriai szemlélet mellett bizonyítanak. Így Wheeler [16] jelentősen alátámasztotta Schwab geometriai elméletét, amikor elméletileg levezette a pórusszerkezet és a katalizátor aktivitása közötti összefüggést, amely a hőmérsékleti együtthatót, a kinetikai

rendet és a mérgezési jellemzőket befolyásolja és ezen keresztül a katalizátor szelektivitását is.

Wheeler a katalitikus reakciókat három csoportba osztja. Az izopropil alkohol bomlása a második típusba tartozik. Erre az a szabály érvényes, hogy azt a reakciót, amely alacsonyabb nyomáson jobban lefolyik, kis-pórusu katalizátor jobban gyorsítja, ez a reakció az alkoholok dehidratálása. A nagyobb nyomásokon inkább lefolyó reakciót pedig a nagypórusu katalizátor gyorsítja. Ez az alkoholok dehidrogénezése.

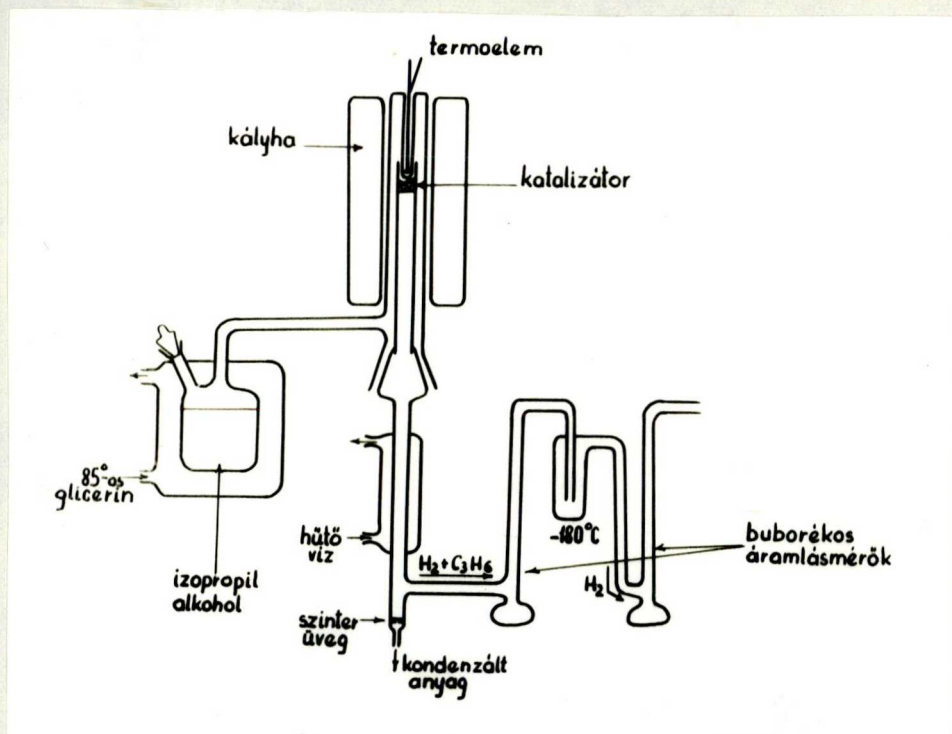
Bár Wheeler teoriájában csak geometriai tényezőket vesz figyelembe, eredményei nagyon érdekesek és értékesek gyakorlati alkalmazásra, de nem ad felvilágosítást a mechanizmusról. Így nem mutatja meg az egymás után következő reakciólépéseket és nem bizonyítja, hogyan befolyásolja a reakciót a katalizátor anyaga, azonos felületi jellemzőket feltételezve.

Vizsgálataink célja tanulmányozni azokat a tényezőket, amelyek befolyásolják az izopropil alkohol katalitikus bomlásának irányát és mértékét. Meg akartuk vizsgálni, hogy az n vezető tiszta cink-oxid, amely dehidrogénező katalizátor, hogyan változhat meg dehidratálás irányában. Ezért egyrészt a felületi állapotokat változtatva (az előállítási móddal és a hőkezeléssel), másrészt az elektron koncentrációt befolyásolva (idegen ion szennyezése) vizsgáltuk ezeknek a tényezőknek a reakcióra

velő hatását. Vizsgáltuk még a p vezető króm-oxid katalitikus sajátságainak változását is dotálás hatására, valamint a két tiszta oxid közötti spinellképződési reakció befolyását a katalízisre.

Kísérleti rész

Méréseinket az általunk módosított Schwab reaktorban végeztük.



1. ábra

Katalitikus készülékünk

A baloldali forralóedényben, melynek köpenyében termosztát keringette a 85 C^o-os víz-glicerín elegyet, 100 %-os víz- és peroxidmentesített izopropil alkoholt forraltunk. A fűrdő hőmérsékletét 2 C^o-kal a forráspont felett tartottuk. Így egyenletes áramban haladt át az alkoholgőz a katalizátoron. A gőzt felülről vezettük át a katalizátoron, így mire odaért, már felvette a kályha hőmérsékletét. A katalizátor hőmérsékletét egy felülről benyuló termoelemmel mértük. Az alkoholgőz a katalizátoron áthaladva elbomlott, a reakció termékei és a maradék alkohol egy hűtőben részben kondenzálódtak és továbbhaladva egy szinter üveg választotta el a folyadék és a gázfázist. A maradék gázokat buborékos áramlásmérővel mértük, majd egy cseppfolyós levegővel hűtött fallében kifagyasztva a propilént, mértük a hidrogénfejlődés sebességét. Az alkohol átpárolgási sebességét úgy kellett megválasztani, hogy a legnagyobb reakció esetén is feleslegben maradjon, de ne is párologjon el gyorsan a forralóedényből. Így küszöböltük ki azt, hogy túl sok propilén oldódjon a folyékony fázisban, valamint azt is, hogy a bomlástermékek tovább reagáljanak.

Változtatva a reaktor hőmérsékletet, a buborékos áramlásmérőn közvetlenül kapott gázsebességekből az Arrhenius-egyenlet alapján számolni tudtuk a két reakció aktíválási energiáját. Az aktivitást nem minden esetben tudtuk a megfelelő hőmérsékleten mérni, ekkor a többi adatról extrapoláltunk. A szelektivitást úgy adtuk meg, mint

a dehidrogénezési reakció százalékos viszonyát az összreakcióhoz.

Mérés menete

A katalizátort szinter üvegre raktuk por formában, vagy apró tabletták alakjában a reaktorba. Ezután megindítottuk a gőzáramot. A reaktor hőmérsékletét olyan hőmérsékletre állítottuk be, hogy 6-8 ml/perc legyen a fejlődött gázok sebessége. Ezen a hőmérsékleten kisebb-nagyobb mértékben változott az aktivitás, és aktiválási energia. Mérést csak azután végeztünk, miután az aktivitás állandósult. 5 C^o-onként csökkentve a hőmérsékletet, csökkent az aktivitás is. Buborékos áramlásmérőnkkel 0,5 ml/perc sebességig tudtunk mérni.

Egyéb mérések

A felület méréseket BET módszerrel végeztük nitrogén adszorpciójával -195 C^o-on.

Vezetőképességi méréseket a második részben közölt vákuumkészülékben végeztünk hidrogénben és oxigénben 340 C^o-on. Oxigénben néhány esetben megmértük a vezetőképesség aktiválási energiáját is.

A kísérletekhez használt anyagok előállítása

100 %-os izopropil alkoholt kereskedelmi p.a. minőségű áruból állítottunk elő úgy, hogy sztannokloriddal peroxidmentesítettük, majd magnézium-szulfáttal kezelve vizmentesítettük. Ezután desztillációval tisztítottuk.

titottuk, 82,5 C^o-tól 83 C^o-ig forró frakciót használtunk csak fel.

Cink-oxidot többféleképpen állítottunk elő:

1) cink-nitrátból 400 C^o-ra való hevítéssel, ekkor egy nagyon zsugorodott, tömör, kemény, sárgás színű kis aktivitású cink-oxidot kaptunk.

2) Cink-oxaláttól, szintén 400 C^o-on bontva, ekkor hófehér színű, laza, közepes aktivitású anyag állt elő.

3) Cink-karbonáttól szintén laza, szürkés port kaptunk.

4) Cink-hexamín-szulfát oldatából forralással választottuk le a cink-hidroxidot és ezt bontottuk aztán 400 C^o-on. Ekkor rózsaszínű, nagyon laza, nagy felületű por keletkezett, melynek nagy aktivitása volt és elég nagy szulfát tartalommal koprecipitált. Még akkor is 0,2 %-nyi szulfát tartalmat találtunk, ha a kiinduló oldatban csak 1 % volt a szulfát-só a nitrát mellett.

5) Anionokkal úgy dotáltuk a cink-oxidot, hogy vizes cink-oxid szuszpenzióba adtuk a megfelelő savakat/kénsav, foszforsav, sósav, bórsav, kóvasav/ majd szárazra pároltuk és 400 C^o-on izzítottuk.

6) Kationokat úgy vittünk az oxidrácsba, hogy a cink-oxidot a megfelelő kation nitrát-sójának oldatába szuszpendáltuk, majd szárazra pároltuk és 400 C^o-on oxiddá bontottuk a nitrátokat. Ezután magas hőmérsékleten /900-1100 C^o/ izzítottuk az oxidot, hogy a szennyező ionok beépüljenek a

kristályrácsba.

7) Króm-oxidot Resnal gyártmányut használtunk. A gyári készítményt 0,063-as szitán vízben szitáltuk, szárítottuk, majd megfelelő hőmérsékleten izzítottuk. Kationokkal a 6. pontban leírt módon szennyeztük.

8) Cink-oxid - króm-oxid alapkeveréket 1100 C°-on izzított 2-es cink-oxidból és 1100 C°-on izzított 7-es króm-oxidból mértük össze, 0,01 %-nyi pontossággal 1:1 arányban, majd 5 órán át golyósmalomban kevertük.

9) Megvizsgáltuk a gyári készítésű cink-oxid katalitikus hatását is, azonban nem mutatott fel jó reprodukálhatóságot és ezért ezt nem használtuk.

Az ily módon készített alap-oxidot kezeltük aztán különböző hőmérsékleten, minden alkalommal pontosan 5 óráig. Ezt a hőmérsékletet az oxid vagy a keverék összetétele mellé jellemző adatként feltüntettük.

Mérési eredmények

Az első táblázatban arra láthatunk példát, hogy milyen változatosan befolyásolja a reakció jellemzőit az, hogy milyen anyavegyületből állítottuk elő a cink-oxid katalizátort.

I. táblázat

mérés	anyag	súly g	izzítás C°	mérés- tart. C°	akti- vítás 340 C°	E _{akt} H ₂	E _{akt} prop.	H ₂ %	Elő- állít- ás
29	ZnO por	0,5	400	355- 400	0,5 ml	20,93	-	99	1
161	ZnO tabl.	2,37	500	290- 335	9 ml	22	(37)	93	4
163	ZnO tabl.	1,41	800	300- 360	6,6 ml	21,5	29,2	90-98	4
26	ZnO por	0,5	400	250- 290	40 ml kb.	25,9	(27)	98	3
87	ZnO por	0,5	400	255- 300	40 ml kb.	25,5	-	97	3
139	ZnO por	0,5	500	300- 350	11,5 ml	32,8	-	98	9
108	ZnO por	0,5	1100	370- 420	0,3 ml	30,5	(40,5)	70	9

Az első három anyag esetében nemcsak dehidrogénezés és dehidretálás játszódik le a reakció során, hanem krakkolódik is az izopropil alkohol. A mérés után a reaktorcsőből

kivett katalizátor szürke volt a krakkolódás során keletkezett széntől. A karbonátból bontott cink-oxid érdekes módon már a bontás után szürkés színű volt, valószínűleg a felületre kivált széntől. Az utolsó két katalizátort kereskedelmi cink-oxidból állítottuk elő, egyszeri izzítással. Ebben az esetben azonban a cink-oxidon a katalizis nem volt reprodukálható, nagymértékben függött attól, hogy milyen kiszerezésben vásároltuk.

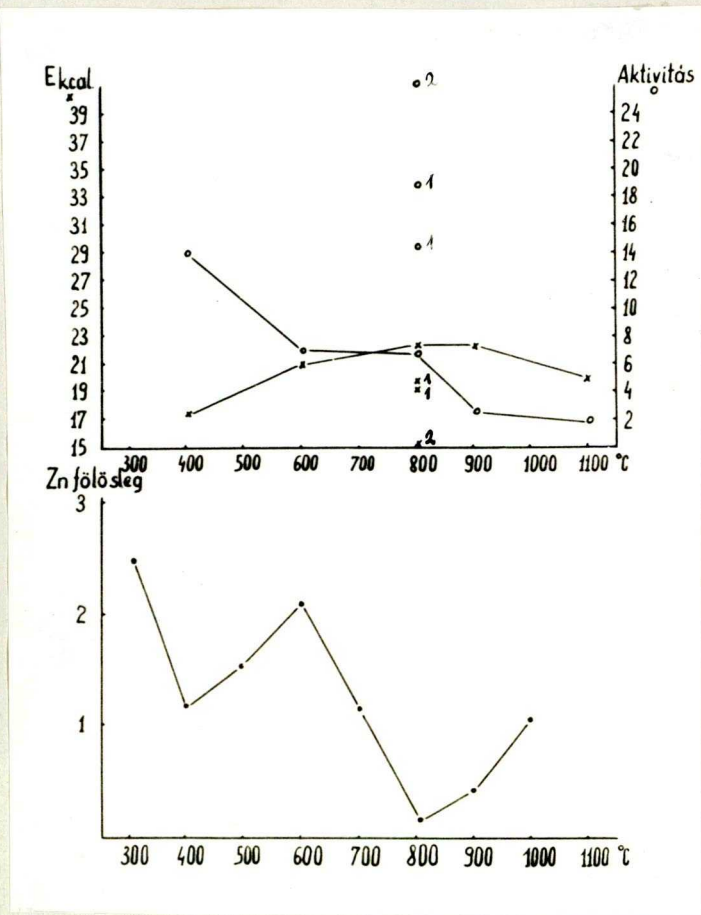
Jól reprodukálható mérési eredményeket kaptunk a cink-oxalátból előállított cink-oxid katalizátoron, ezért a legtöbb mérésünkhöz ezt az anyagot használtuk. Ezen az anyagon vizsgáltuk az égetési hőmérséklet hatását a katalitikus sajátságokra.

A II. táblázatban különböző hőmérsékleten izzított cink-oxid katalitikus sajátságait tüntettük fel. A 800 C° -on izzított anyag esetén megvizsgáltuk a katalizátor mennyiségének hatását is. Az aktivitás növekedett, az aktiválási energia pedig csökkent, növekvő katalizátor mennyiség esetén. A pontok mellé irt számok a katalizátor mennyiségét jelzik gramokban.

A 2. ábrán ugyanezeket a mennyiségeket tüntettük fel. Az ábra alján a 10^6 cink-ionra eső cink-atomok számát tüntettük fel az izzítási hőfok függvényében Arnold szerint [17].

II. táblázat

mérés	anyag	súly g	izzítás C°	mérés- tart. C°	akti- vitas 340 C° on ml	E _{akt} H ₂	E _{akt} prop.	H ₂ %	Elő- állít- ás
10	ZnO por	0,5	400	290-350	14	17,5	-	96	2
12	ZnO tabl.	1,0	800	290-350	14,5	19,3	-	97	2
13	ZnO por	0,5	800	320-350	6,7	22,3	-	95	2
14	ZnO por	1,0	800	290-350	19	19,5	-	95	2
15	ZnO por	2,0	800	275-335	34,0	14,4	-	96	2
17	ZnO por	0,5	600	320-360	6,9	21,0	-	98	2
82	ZnO por	0,5	1100	350-450	1,6	19,8	-	97	2
88	ZnO por	0,5	900	335-400	2,5	22,6	-	98	2
91	ZnO por	0,5	1100	390-465	0,6	18,5	-	99	2
92	ZnO por	0,5	1100	380-460	0,9	19,3	-	99	2
93	ZnO por	0,5	1100	420-490	0,25	22,2	-	99	2



2. ábra

A katalitikus aktivitás és az aktiválási energia függése az égetési hőmérséklettől.

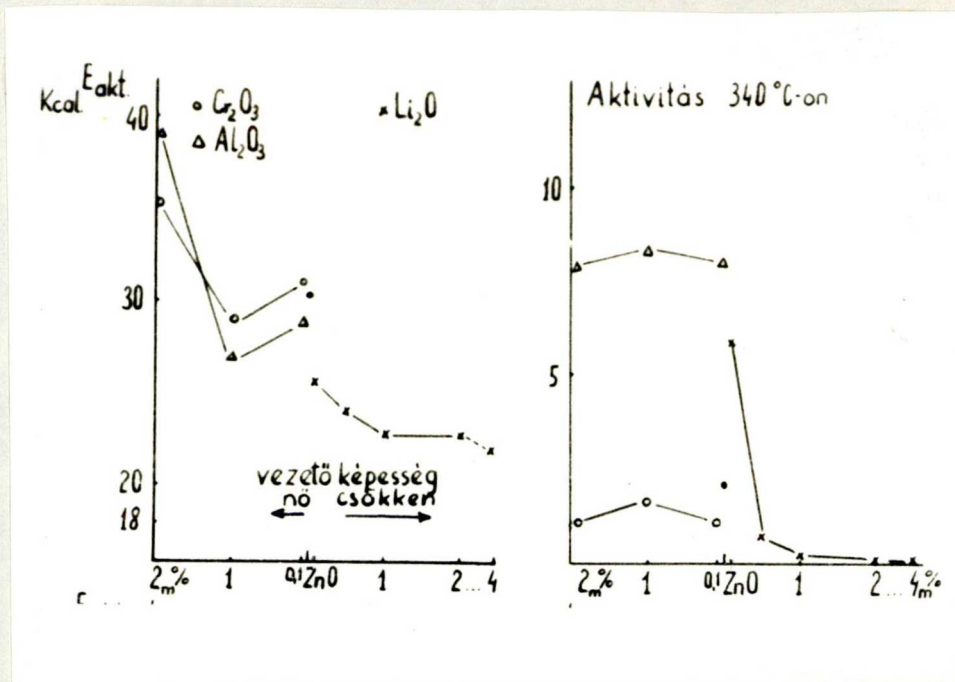
A kation dotálás hatása a katalitikus reakcióra

A következő mérésekben a kation dotálás hatását vizsgáltuk. A cink-oxidot litium-oxiddal és alumínium-oxiddal, valamint króm-oxiddal dotáltuk és vizsgáltuk, hogy milyen befolyással van a katalitikus bontás jellemzőire. A katalizátorokat a 6-os módszerrel állítottuk elő.

III. táblázat

mérés	anyag	suly	méréstart.	aktivitás ml	E_{akt} H ₂ kkal	H ₂ %
220	ZnO	0,8	330-370	2,1	30	96
225	ZnO	0,8	330-370	2,2	30	96
22	ZnO+4%Li ₂ O	0,5	390-440	0,2	22	100
23	ZnO+0,5%Li ₂ O	0,5	410-460	0,75	24	96
51	ZnO+0,1%Li ₂ O	0,5	310-355	6,0	25	100
53	ZnO+1%Li ₂ O	0,5	415-470	0,35	22	99
228	ZnO+2%Li ₂ O	0,8	430-465	0,1	22	100
47	ZnO+0,1%Al ₂ O ₃	0,5	310-340	8,2	29	99
49	ZnO+1%Al ₂ O ₃	0,5	300-350	8,5	27	97
231	ZnO+2%Al ₂ O ₃	0,8	350-380	7	39	97
222	ZnO+0,1%Cr ₂ O ₃	0,8	335-380	1,2	31	95
223	ZnO+1%Cr ₂ O ₃	0,8	330-370	1,7	29	95
224	ZnO+2%Cr ₂ O ₃	0,8	330-370	1,2	36	98

Minden anyagot 900 C^o-on izzítottunk, hogy a szennyező ionok beépüljenek a rácsba. A 3. ábrán láthatjuk az aktiválási energia, valamint az aktivitás változását a dotáló ionok mennyisége és töltése függvényében. Látható, hogy a litium-oxid elektronkoncentrációt csökkentő hatására csökken az aktiválási energia és az aktivitás is.

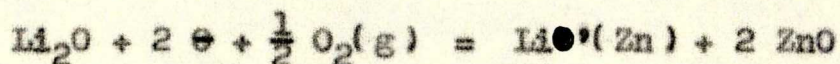


3. ábra

A cink-oxid katalitikus sajátságainak változása kation dotálás hatására

0,1 % litium-oxid hatására megnövekszik az aktivitás, további aktivitás csökkenés az oxidok nagy felületcsökkenéséből adódik. Króm-oxid és alumínium-oxid hatására 0,1 % esetén az aktiválási energia nem változik jelentősen, 1 % esetén csökken, 2 %-nál a 0 %-os fölé emelkedik. Az aktivitás a 3 értékű ionok hatására nem egyértelműen változik, míg króm-oxid hatására kissé csökken, alumínium-oxid hatására nagymértékben megnő. Valószínűleg az alumínium-oxid még nem épül be a cink-oxid rácsába, hanem csak a felületén helyezkedik el és az alumínium-oxid emegy is nagy aktivitását a cink-

oxid hordozóhatása még növelte. A litium-oxid a következő egyenlet szerint csökkenti az elektronkoncentrációt:



a króm-oxid növeli az elektronkoncentrációt:



A vezetőképesség változásával, amit idegen ionok beépítésével értünk el, nem teljesen egyértelmű a reakció jellemzők változása. A szelektivitást nem befolyásolja a dotálás, az aktiválási energiát és az aktivitást igen. Nagy vonalakban azonban nagyobb vezetőképességű anyagon az aktiválási energia is nagyobb és az aktivitás is. Eszerint Wolkenstein elmélete lenne helyesebb, mivel ő az elektronban gazdag katalizátort tartja dehidrogénezőnek.

Anion dotálással a katalizátor vezetőképességének kismértékű változása mellett a felület nagysága nagymértékben változtatható, vagyis a pórusszerkezet befolyásolható. A következő táblázatban mutatjuk ezeket a méréseket.

Ezekben az esetekben a vezetőképesség aránylag kismértékben változik, így a katalitikus sajátságok változását csak a pórusméret változás befolyásolja. Ezek a mérések tehát Wheeler elméletével magyarázhatók.

IV. táblázat
Az anion dotálás hatása a katalizisre

Szám	Anyag	Aktivitás 300°C-on $V(H_2+Pr)$ ml/perc.g	Felület m^2/g	Fajlagos aktivitás $V(H_2+Pr)$ ml/perc. m^2	Szelek- tivitás hidrogén %	E_{H_2} kcal/ /mól	E_{Pr} kcal/ /mól	R (ohm.cm) 340°C-on	E_R kcal/mól
koprecipitálással előállított, 500°C-on hőkezelt									
161	ZnO -	1,08	7,6	0,14	93-97	22,4	-	$8,5 \cdot 10^6(O_2)$	17,1
165	ZnO +0,2%SO ₃	0,32	5,6	0,065	36-45	33,6	33,4	$3,9(H_2)$	
146	ZnO +2,2%SO ₃	0,85	25,9	0,034	29-50	27,6	32,6		
162	ZnO +3,8%SO ₃	1,99	21,1	0,094	8-15	-	21,2	$3,1 \cdot 10^6(O_2)$ 193 (H ₂)	20,4
Koprecipitálással előállított, 800°C-on hőkezelt									
163	ZnO -	1,27	6,2	0,21	90-98	21,4	29,2	$0,63 \cdot 10^6(O_2)$ 19,3 (H ₂)	11,2
169	ZnO +0,2%SO ₃	0,57	5,9	0,097	80-92	25,4	28,3		
147	ZnO +1,9%SO ₃	0,38	27,8	0,014	33-50	30,2	44,7		
145	ZnO +3,3%SO ₃	0,26	18,6	0,014	20-28	36,6	37,4	$52,9 \cdot 10^6(O_2)$ 365(H ₂)	21,8
Szuszpendálással előállított, 500°C-on hőkezelt									
152	ZnO -	3,57	12,9	0,28	89-96	23,8	-		
160	ZnO +0,1%SO ₃	0,88			20-30	24,5	41,2		
158	ZnO +1,0%SO ₃	1,17	10,4	0,11	8-10	-	31,7		
166	ZnO +1,0%B ₂ O ₃	3,85			89-94	29,5	-		
170	ZnO +5,0%B ₂ O ₃	3,58	16,4	0,22	93-99	24,0	-		
168	ZnO +0,24%Cl	3,2			88-92	31,5	-		
150	ZnO +1,0%P ₂ O ₅	1,37			94-98	31,3	-		
Szuszpendálással előállított, 800°C-on hőkezelt									
167	ZnO +1,0%B ₂ O ₃	2,81			95-100	-	-		
151	ZnO +1,0%P ₂ O ₅	1,01			86-96	28,0	-		
154	ZnO +5,0%P ₂ O ₅	1,64			92-100	27,3	-		
153	ZnO +2,0%SiO ₂	2,31			96-100	29,3	-		
54	MgO (500°C)	0,20			96-100	26,6	-		
172	MgO (500°C) +0,6%SO ₃	0,23			91-94	26,6	-		
155	Zn ₂ P ₂ O ₇ (400°C)	1,0			0	-	53,4		
174	Zn ₂ P ₂ O ₇ (800°C)	0,19	17,0	0,011	0	-	37,0		
173	ZnSO ₄ (400°C)	9,3			0	-	41,0		

Pr = propilén

x = 100 Hgmm hidrogénben vagy oxigénben meghatározva

xx = 100 Hgmm oxigénben meghatározva

A króm-oxid katalitikus hatása az izopropil
alkohol bomlására

Vizsgáltuk a króm-oxid katalitikus hatását is az izopropil alkohol modellreakciókra és vizsgáltuk a különböző kationok hatását is kismennyiségű szennyezés-ként a króm-oxidba beépítve. A következő méréseredményeket kaptuk:

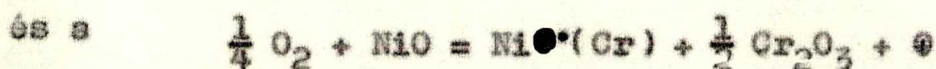
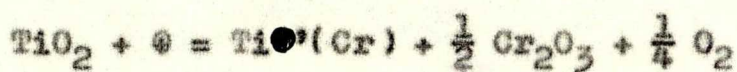
V. táblázat

mérés	anyag	súly g	izoi- tág C	mérés- tart.	akti- vitas	E_{H_2} akt	$E_{prop.}$ akt	H ₂ %
235	Cr ₂ O ₃	0,8	1100	350-380	0,5	35	33	50-60
233	Cr ₂ O ₃ +1%NiO	0,8	1100	350-380	0,4	41	84	80-95
234	Cr ₂ O ₃ +1%ZnO	0,8	1100	350-380	0,5	41	54	55-65
240	Cr ₂ O ₃ +0,1%ZnO	0,8	1100	345-370	0,45	36	-	80
236	Cr ₂ O ₃ +0,1%TiO ₂	0,8	1100	355-380	0,38	39	82	85-95
238	Cr ₂ O ₃ +1%TiO ₂	0,8	1100	370-395	0,2	40	80	85-95
239	Cr ₂ O ₃ +2%TiO ₂	0,8	1100	395-435	0,05	36	72	65-85
38	Cr ₂ O ₃ +2,5%TiO ₂	0,5	1100	520-560	10 ⁻⁴	44	64	80

A 4. ábrán láthatjuk a króm-oxid szennyezés hatását a reakció jellemzőire. A tiszta króm-oxid vezetése a

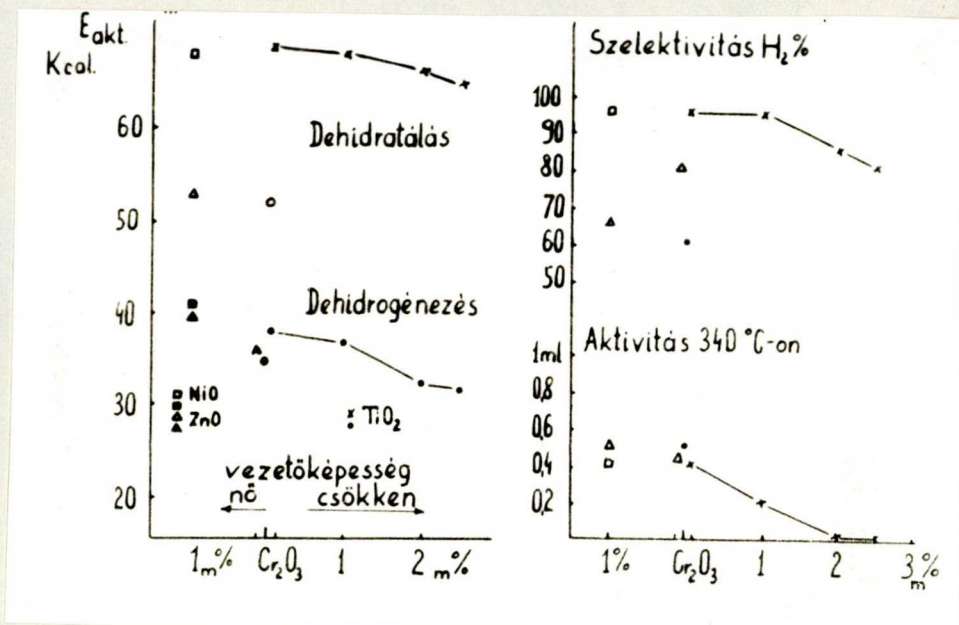


reakciókból adódik [18] és a szennyező ionok a következőképp befolyásolják a hibaszerkezetet



Látható, hogy míg a titán-dioxid 0,1 % mennyiségben nagymértékben megnöveli az aktiválási energiát, mind a dehidrogénezési, mind pedig a dehidratálási reakció esetén, ez a növekedés kisebb mértékű lesz, több titán-dioxid hatására. Nikkel-oxid és cink-oxid szintén növeli az aktiválási energiát. Feltűnő a nikkel nagyobb hatása. Ugyenilyen módon változik a reakció szelektivitása is. Az aktivitást a titán-dioxid nagyobb százalékban jobban csökkenti, míg nikkel-oxid és cink-oxid hatására gyakorlatilag ugyanez marad.

Általánosságban a króm-oxid esetén a vezetőképesség növekedésével - ami jelen esetben defektelektron koncentráció növekedést jelent - nő az aktivitás, a szelektivitás a dehidrogénezés felé tolódik el. Ez Hauffe nézetét igazolja.



4. ábra

Különböző ionokkal dotált króm-oxid katalitikus sejtáságainak változása a dotáló ion mennyisége és minősége függvényében.

Kísérleti eredmények értékelése

Kísérleti adataink nem adnak lehetőséget arra, hogy a bevezetésben említett nézetek között döntsünk, mivel eredményeink mindegyik megfontolást támogatják bizonyos tekintetben. Kisebb és nagyobb értékű kationokkal történő dotálás csökkenti, illetve növeli az elektromos vezetőképességet, ennek ellenére a katalitikus reakciónak csak az aktiválási energiáját befolyásolják, de a szelektivitást nem [19]. Ha különböző mennyiségű szulfát-iont adunk a cink-oxidhoz és a katalizátort ugyanugy hőkezeljük mint a tiszta cink-oxidot, a kapott katalizátor a dehidratálási reakciót feltűnő mértékben katalizálja. Ez a kísérleti eredmény az anionokkal való dotálás hatásossága mellett szól. A IV. táblázat mutatja, hogy a szulfát-tartalom növekedésével a dehidrogénezés aktiválási energiája növekszik, míg a dehidratációs reakciók aktiválási energiája csökken. Megkíséreltük más anionokkal is szennyezni a cink-oxidot. Foszfát és borát esetében, bár erős szelektivitás változást tapasztaltunk, a hatás sokkal kisebb volt mint amit a szulfát-ionnal való dotáláskor kaptunk. Nem befolyásolta a szelektivitást a szilikát és a klorid szennyezés. Ez utóbbi annak tulajdonítható, hogy a kísérlet hőmérsékletén a cink-klorid illékony és így a klorid-tartalom az előégetés és a mérés során csökken.

BET felületmérések mutatják, hogy szulfát adagolásával a cink-oxid felülete jelentősen megnövekszik. A kompakt katalizátor laza szerkezetűvé válik és dehidratál. Ez megfelel a Schwab-Wheeler elméletnek. Az elmélettől egy fontos eltérést kell kiemelnünk, nevezetesen, hogy a dehidratáció kifejezetten növekszik (azaz a szelektivitás csökken) ami megfelel a szulfát szennyezés arányának, azonban a dehidrogénező centrumok ugyanolyan aktívek maradnak. Tanulmányoztuk a szulfát dotálás hatását a cink-oxid vezetőképességére is, oxigénben és hidrogénben és mértük a vezetőképesség aktiválási energiáját is. Jelentősebb változást azonban nem találtunk. Ez a megállapítás is összhangban áll Schwab koncepciójával.

Azon a véleményen vagyunk, hogy az elektronkoncentrációt sem hagyhatjuk figyelmen kívül. Ezt a mi méréseink mellett a hangyasav bomlás szelektivitásának változása igazolja. Ilyen méréseket számos tiszta és kationokkal dotált katalizátoron végeztek. [20]. Az n vezető titán-dioxidon a hangyasav bomlásának szelektivitása a dehidratáció felé van eltolva, ha az elektronkoncentráció csökken a dotálás hatására. Másik részről a p vezető króm-oxidon az elektron lyukak számának csökkenésével a dehidratációs reakció szintén csökken. Így mind az n- mind a p- vezető oxidon, ha a katalizátor vezetőképessége növekszik, a dehidrogénezési reakció százalékosan és abszolút értékben is nő.

A katalizátor szerkezetét és a dotáló ionok beépülését röntgensugár analízissel vizsgáltuk. A szulfát-ion behatolt a cink-oxid rácsába, míg a többi anion nem. Ez összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy az utóbbi ionok nem befolyásolták a szelektivitást.

Kísérleti eredményeinkből helytelen lenne azt a következtetést levonni, hogy az egyedüli fontos tényező a geometriai faktor a szelektivitás meghatározásában. Az Eucken [21] által ajánlott összefüggés

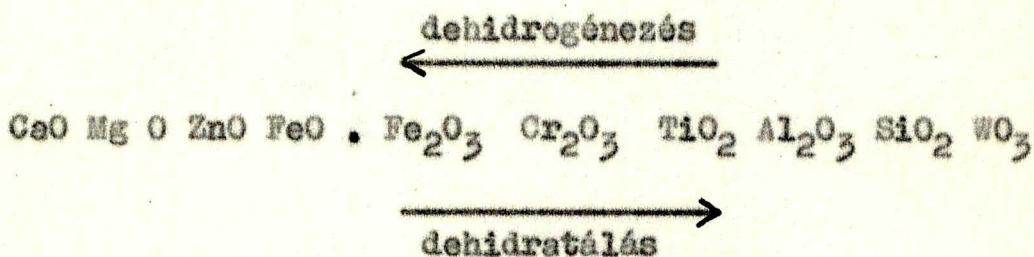
$$(kation\ sugar)^3$$

$$(mól\ tf/kation)(kation\ töltés)$$

alapjában helyes, csak a belőle levont következtetés helytelen, ha a kation mérete-mint Balandin multipllett elméletében-ugy van figyelembevéve, mint a katalitikus hatásosság független változója. A kísérleti adatok eltérése miatt nem vehetjük az Eucken-függvényt pontosan érvényesnek. Ha figyelembe vesszük, hogy a kation vegyértékének és sugarának aránya a polarizáló erőt adja, ugy a szelektivitás változása a katalizátorban lévő kötés jellegéhez viszonyítható. Vagyis ha nagyobb a polarizáló erő, kovalensebb lesz a kötés jellege és nagyobb a dehidratáció. Kis ion-töltés esetében, ha nagy az ion mérete, a kötés a teljesen, vagy közel teljesen pakolt oxigén ionok és a kation közt ionosabb jellegű. A pozitív fémek oxidjai dehidrogénezők. Ezért általában azt mondhatjuk, hogy minél ionosabb kötéssel ren-

delkezik egy oxid, annál inkább dehidrogénező és minél jobban megközelíti a kovalens jelleget, annál jobban dehidratál. Ezt tudva nyilvánvaló, hogy a szelektivitást nem a p- és n-típusú félvezető oxidok vezető jellege szabja meg, hanem az oxid-kation kötés jellege.

A szelektivitás változása az oxidok savas és bázikus jellegének felel meg, úgy is tárgyalhatjuk tehát, hogy a hidrogén-kötés jellegét a nem deformált (pozitívabb fémek oxidjai) és a deformált (savas oxidok) oxigén ionokon vesszük figyelembe. Az első esetben a hidrogén-kötés erős, azaz dehidrogénezés lép fel, a másik esetben, amikor a hidrogén-kötés gyenge, de erős hidroxil-kötés jöhet létre, dehidratáció játszódik le. A szelektivitási adatok kísérleti hibái ellenére a következő oxid-sorozatot írhatjuk fel



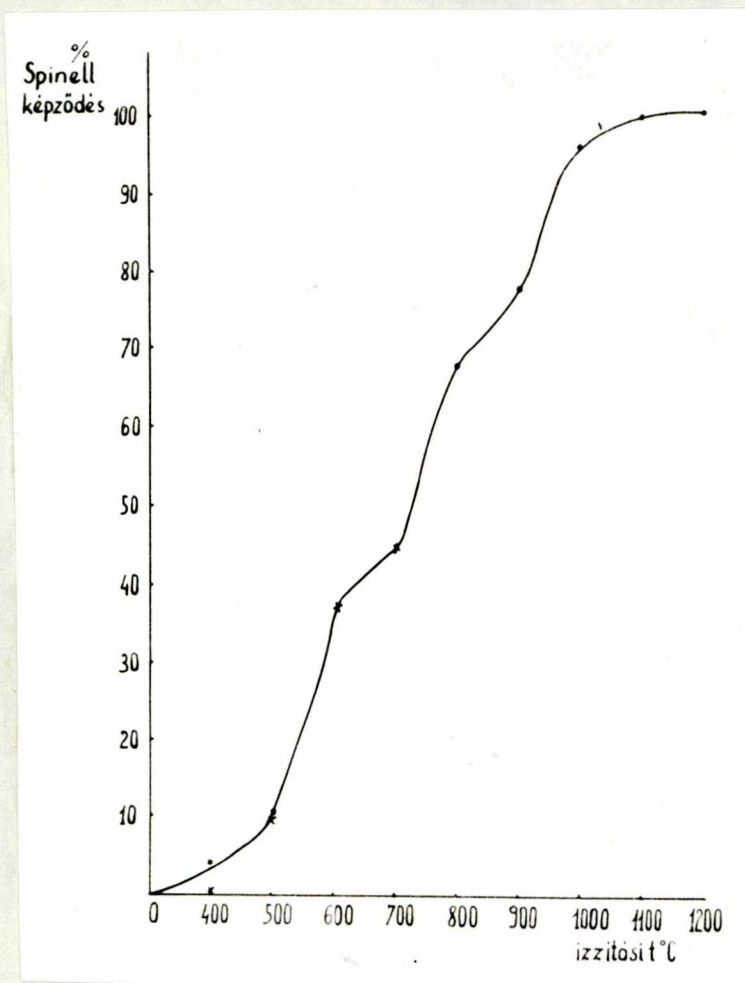
A félvezető oxidok ilyen sorrendbe állítása, bár különböző nézőpontból, de bizonyos mértékben hasonló tartalmu mint Schwab és munkatársai megállapításai a Lewis és Brönsted savak szerepéről [22].

Az, hogy itt az oxigén-ion elektromos állapota lényeges faktor, bizonyítható a cink-szulfáton és cink-

piroszulfáton kapott eredményekkel. Ezekben a sókban az oxigén kovalens jelleget mutat és így a katalízis teljesen a dehidratáció felé tolódik el.

A cink-oxid és króm-oxid közötti spinellképződési reakció vizsgálata

A cink-oxid és króm-oxid közötti szilárd fázisú reakció lezajlását különböző hőmérsékleteken úgy ellenőriztük, hogy a képződött cink-kromit spinell és a maradék króm-oxid mellől hig sósavval oldottuk ki az el nem reagált cink-oxidot. Ezeket az adatokat láthatjuk az 5. ábrán feltüntetve a hőmérséklet függvényében.



5. ábra

A cink-oxid és króm-oxid közötti spinellképződési reakció előrehaladása az égetési hőmérséklet függvényében

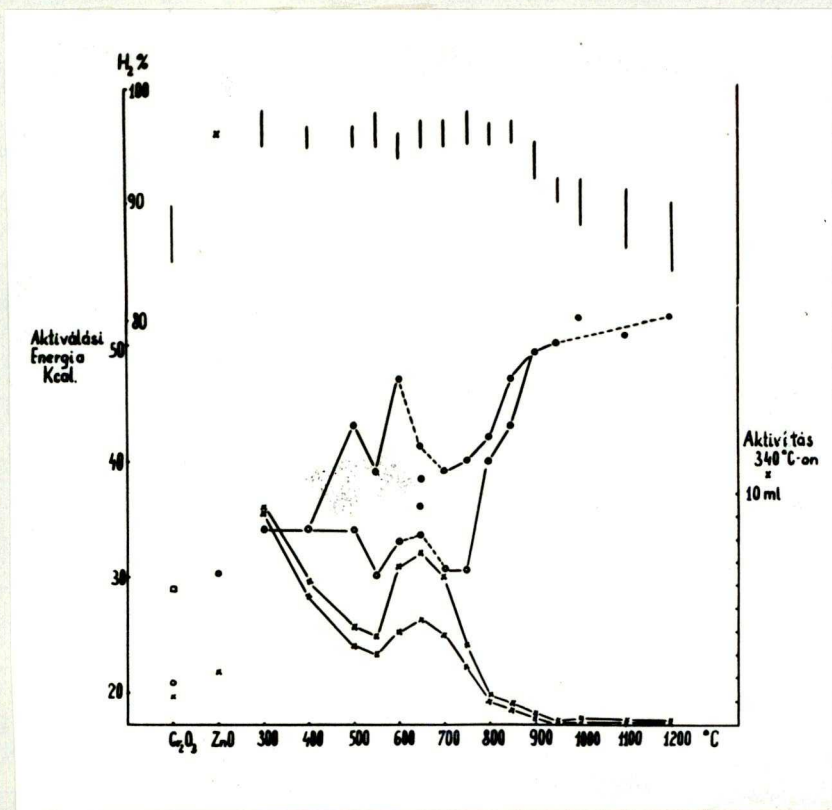
Katalitikus vizsgálatokat az előbb ismertetett reaktorban végeztünk. A katalizátor mennyisége minden esetben 0,8 g volt, mely anyagot 4 db. tablettává préseltük. A mérési eredményeink:

VI. táblázat

szám	Anyag	Izzitási hőmérséklet	Mérés- tartomány	Aktivi-		Aktiválási		Szelek- tivitás %
				tás 340 C ^o - on ml	H ₂ I	energia H ₂ II		
220	ZnO	1100	330-370	2,1	30,2	30,2	96	
266	Cr ₂ O ₃	1100	330-390	1,2	23,7 (32prop)	23,7	85-90	
209	ZnO.Cr ₂ O ₃	300	285-325	9,5-9,2	34	31	95-98	
205	ZnO.Cr ₂ O ₃	400	300-330	6,2-5,6	34	32	95-97	
202	ZnO.Cr ₂ O ₃	500	305-340	4,3-3,4	43	34	95-97	
213	ZnO.Cr ₂ O ₃	550	300-340	3,8-3,0	39	30	95-98	
212	ZnO.Cr ₂ O ₃	600	290-315	6,8-4,0	47	33	94-96	
204	ZnO.Cr ₂ O ₃	650	300-335	7,5-4,5	41	34	95-97	
203	ZnO.Cr ₂ O ₃	700	300-330	6,4-3,9	39	30	95-97	
210	ZnO.Cr ₂ O ₃	750	305-340	3,4-2,5	37	30	95-98	
207	ZnO.Cr ₂ O ₃	800	325-360	1,3-1,0	42	40	95-97	
206	ZnO.Cr ₂ O ₃	850	330-360	1,0-0,8	47	43	95-97	
211	ZnO.Cr ₂ O ₃	900	345-380	0,5-0,4	49	49	92-95	
208	ZnO.Cr ₂ O ₃	950	360-390	0,1-0,05	50	50	90-92	
214	ZnO.Cr ₂ O ₃	1000	350-380	0,2-0,1	53	53	88-92	
216	ZnO.Cr ₂ O ₃	1100	355-380	0,2-0,1	50	50	86-91	
217	ZnO.Cr ₂ O ₃	1200	365-400	0,1-0,05	53	53	84-90	

Az 5. oszlopban a 340 C° -on mért vagy extrapolált fejlődött összegáz mennyiséget adtuk meg ml/perc egységben, az első szám a mérés elején, a második a mérés végén mért aktivitást jelenti. A következő oszlopban található aktiválási energia értékek szintén, kettősek, az első a mérés elején számított, a második, a mérés végén számított aktiválási energia értéket mutatja. Az utolsó oszlop a szelektivitás hidrogén százalékokban kifejezve, az az érték nem egyirányúan változott a mérés során.

Az izopropil alkohol a cink-oxid - króm-oxid keverék katalizátoron a dehidrogénezési reakció irányába bomlott el. Míg a tiszta cink-oxid 96 %-ban dehidrogénezett, a króm-oxid 85-90 %-ban, $300-850\text{ C}^\circ$ közt izzított keverékük 95-97 %-ban, a képződött spinell (900 C° -on 80 %) egyre jobban a dehidretálási reakciót katalizálja.



6. ábra

A keverék katalizátorunk aktivitásának, szelektivitásának és aktiválási energiájának változása az előkezelés hatására

A katalitikus mérés során megváltozott a katalizátor anyaga is. Míg 300 és 400 C^o-on és a 900 C^o-nál nagyobb hőmérsékleten izzított katalizátor nagyon kismértékben változott meg, 500-850 C^o-ig nagy eltérés mutatkozott a katalitikus mérés elején és végén számolt aktiválási energiában is és aktivitásban is. A 6. ábrán látható, hogy 500 C^o-on a katalizátor aktivitása csökken és ugyanígy az aktiválási energia értéke is. Ugyanarra az értékre esik vissza, mint az alacsonyabb hőmérsékleten izzított keverék-oxidok aktiválási energiája. A két görbe lefutásából látható, hogy közepes hőmérséklet-tartományban az izzítás során olyan változást szenved a katalizátor, mely redukáló közegben instabil. Az eredeti anyagok aktivitása tisztán nagyon kicsiny, 1-2 ml, a keverék-oxid már sokkal nagyobb aktivitást mutat, ha csak 300 C^o-on is kezeljük. Ez a nagy aktivitás azonban magasabb hőmérsékleteken izzítva 550 C^o-ig csökken, ezután újra növekedni kezd, 650 C^o-on maximális értéket ér el és ettől kezdve 800 C^o-ig meredeken, 950 C^o-ig lassabban csökken, 1200 C^o-ig kb. állandó értéket tart. Az aktiválási energia cink-oxid esetén sokkal kisebb, króm-oxid esetén már nagyobb, azonban a keverék-oxid aktiválási energiája minden esetben magasabb mint a tiszta összetevőké. Az aktiválási energia 300 és 400 C^o-on ugyanakkora a mérés elején és a végén is, 500 C^o-tól 750 C^o-ig a mérés elején nagyobb, a végén pedig kisebb ezeknél az értékeknél, 800 C^o-tól meredeken növekedni kezd és a mérés eleji és végi mérés

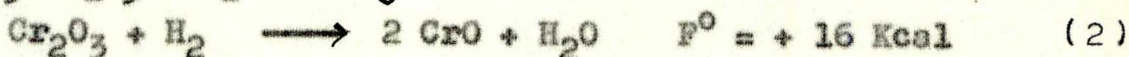
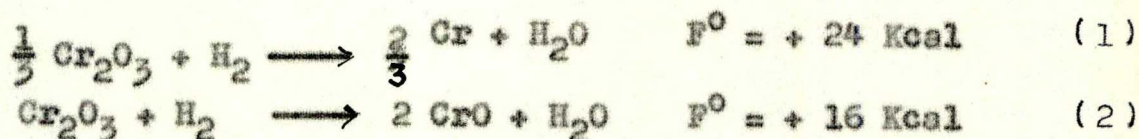
egyre közelebb kerül egymáshoz, miközben az értékük egyre magasabb lesz.

Az aktivitás azonosítható a fajlagos aktivitással, mivel ugyanannyi mennyiségű anyaggal végeztük a mérést és ezeket az anyagokat előzőleg külön-külön 1100 C° -on kiizzítottuk és így az együtt égetés során már zsugorodás nem folyt le, csak a kiinduló anyagok közötti reakció, valamint a króm-oxid felületi oxidációja. Erre az utóbbi folyamatra mutat rá közepes hőmérsékleten égetett keverék-oxid aktivitásának és aktiválási energiájának változása redukáló közegben. A króm-oxiddal foglalkozó részben látjuk, hogy a króm-oxid jelentős mennyiségű oxigént képes a felületén megkötni vagy leadni, attól függően, hogy a környező gáztér oxidáló vagy redukáló-e. Ezen a módon ketalitikus méréssel is követni lehetett a cink-oxid és króm-oxid közötti reakció lefutását, azonban itt még egy jelentős jelenségre is következtetni tudunk. Nevezetesen 300 C° -on még nincs jelentős spinellképződés, azonban a katalízisben már jelentős aktivitás-növekedés áll elő. Ez arra mutat, hogy jelentős lehet a kölcsönhatás két oxid között már akkor is, ha vegyérték erővel még nem kötődnek egymáshoz. Az aktivitásbeli 650 C° -nál bekövetkező másodlagos maximum pedig köztitermék (valószínűleg kromát) átmeneti képződésére mutat. A képződött spinell magasabb hőmérsékleten tovább változik, ha összetételében nem is, szelektivitása kismértékben csökken.

A tiszta króm-oxid és a króm-oxiddal szennyezett titán-
dioxid vezetési sajátságainak vizsgálata kismennyiségű
gázok ismételt adszorpciójának hatására

A króm-oxiddal kapcsolatos eddigi kutatások főként az oxigén adszorpció bruttó hatásának vizsgálatára irányultak. A próba vezetőképességének növekedése, illetve csökkenése az oxigén parciális nyomásának függvényében a vezetés jellegéről adott felvilágosítást. (Wagner-féle klasszikus vizsgálatok). Viszonylag kevés mérés ismeretes a hidrogén hatása felől. Az eddigi vizsgálatok elsősorban nagyobb nyomású hidrogénben történtek (300-760 torr) és elsődleges céljuk vagy csupán a hidrogén bruttó hatásának a regisztrálása, vagy az oxid vezetőképességének és a vezetőképesség aktiválási energiájának meghatározása. [23, 24]

Voltz és Weller vizsgálták a hidrogén és az oxigén adszorpcióját króm-oxiden és úgy találták, hogy 800 C° alatt kismennyiségű oxigén illetve hidrogén adszorbeálódik. [25] Így pl. 500 C°-on 140 u mol/g oxigén és 450 u mol/g hidrogén adszorbeálódott. Másik munkájukban [26] adták meg a következő reakciókat a króm-oxid redukciójára:



Ezek az értékek a következő egyensúlyi állandónak felelnek meg:

$$K = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \quad K_1 = 3 \cdot 10^{-7} \quad K_2 = 3 \cdot 10^{-5}$$

Egy atmoszféra nyomású hidrogén gáz esetén a vízgőz nyomásának $3 \cdot 10^{-7}$ ill. $3 \cdot 10^{-5}$ atmoszféránál kisebbnek kell lenni, hogy a reakció a nyíl irányába lefusszon. Azonban magas hőmérsékleten is csak felületi reakciót találtak a szerzők, ezt azzal magyarázták, hogy a reakció folyamán keletkező vízgőz megfordítja a reakció irányát.

A króm-oxid defektvezető félvezető és ezt abból lehet látni, hogy az oxigénnyomás növelésével vezetőképessége növekszik, bár ez eléggé kis mértékű. Hidrogén vagy szén-monoxid atmoszférában a vezetőképessége csökken. Ez alapján felvehetjük a következő hibahely egyenletet:

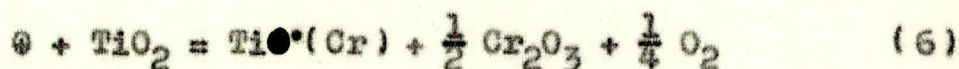


Ha itt is alkalmazzuk a tömeghatás törvényét [27], a következő összefüggést kapták $\chi = p_{\text{O}_2}^{1/5,3}$. Kísérletileg azonban a kitevőre $1/30$ érték jött ki [28]. Ezért a fenti reakció nem írja le jól a króm-oxid vezetését, illetve csak kis mértékben játszódik le. Ezért fel kell venni egy oxigénnyomástól független egyenletet:

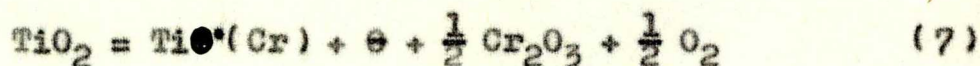


Tehát az előbb is feltételezett króm-üres helyek mellett, rácsközi króm-ionok is vannak. A kisebb értékű ionok csak egész kismértékben befolyásolják a vezetőképességet.

A TiO_2 a Cr_2O_3 -ba beépítve nagymértékben csökkentette a vezetőképességet, valószínűleg a



egyenletnek megfelelően. Bár más vizsgálatok azt mutatják, hogy oxigén kizárásával n vezető króm-oxidot kaptak, míg levegőn izzítva p vezető volt. Ez azt jelentené, hogy a fenti reakció oxigén szegény atmoszférában módosul a



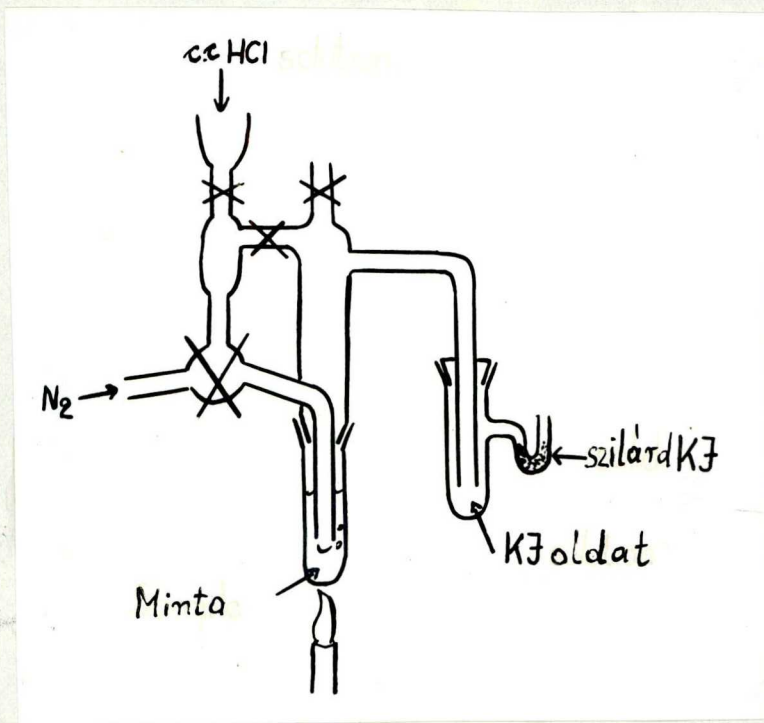
egyenlet szerint. Először a TiO_2 egy része semlegesíti a Cr_2O_3 defektelektronjait, a 6. egyenlet szerint, majd fölöslegbe kerülve n vezetővé válik a minta.

Kísérleteinkben elsősorban arra kívántunk feleletet kapni, hogy az elreagált hidrogén mennyisége milyen viszonyban van az oxid aktív oxigén tartalmával és a fölös oxigén, ill. az ennek megfelelő defektelektron koncentráció elreagáltatása a "defektelektronok titrálásának végpontja" megnyilvánul-e a próba vezetőképességének valamilyen változásában.

Kísérleti módszerek

A króm-oxid fölös oxigéntartalmának meghatározását két módszerrel végeztük el:

1) Bunsen analízis: A vizsgálandó mintát cc. sósavval hozzuk össze és hevítjük. Ekkor a 3-nál magasabb vegyértékű króm oxidálta^a sósavat klórgázzá, amia sósav egy részével átdestillált egy kálium-jodidos mosóba. A fejlődött jódot megtitráltuk. A teljesebb reakció elérése érdekében a króm-oxidot nagyon finoman elporítottuk és a sósavas melegítést 10 perces időközökben addig ismételtük, míg az utolsó próbában a kálium-jodidos szedőben jód nem fejlődött. Ezzel a módszerrel az aktív oxigén tartalmat $\pm 11\%$ pontossággal tudtuk meghatározni.



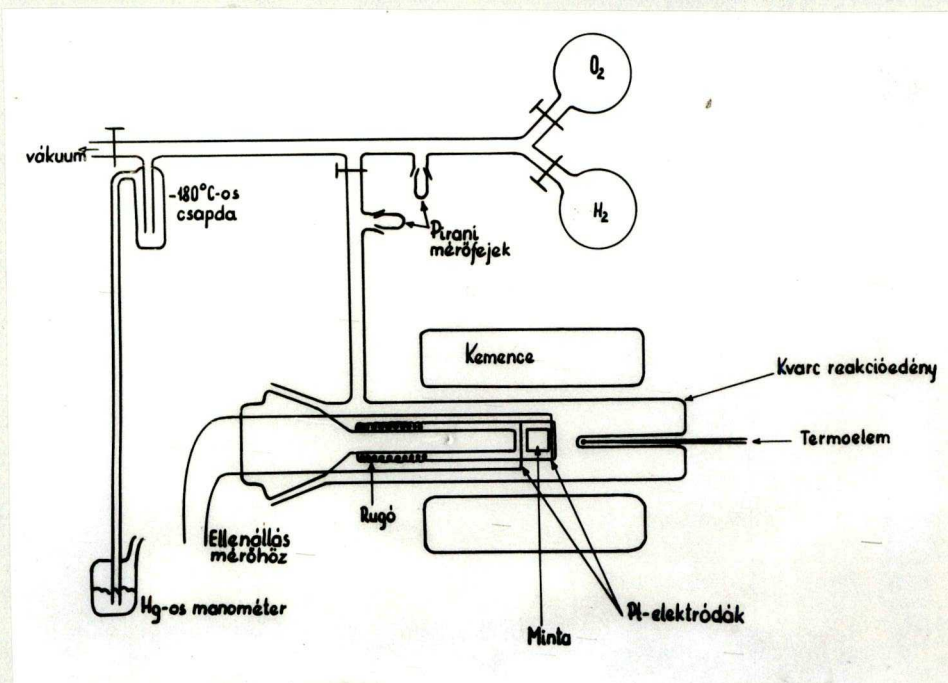
7. ábra

A Bunsen módszerrel történő aktív oxigéntartalom meghatározására szolgáló készülékünk.

2.) Vákuumkészülékben végzett méréseink

A króm-oxid és a Cr_2O_3 -mal dotált TiO_2 rendszer vezetési sajátságainak változását vizsgáltuk kismennyiségű gázok ismételt adagolásának hatására. Ezzel a módszerrel az ellenállás változás és az adszorbeálódott gázok mennyiségének összefüggését akartuk feltárni, és azt, hogy az adszorbeált gázok mennyisége milyen összefüggésben áll a Bunsen módszerrel meghatározott aktív oxigén tartalommal.

Méréseinkhez a következő vákuumkészüléket használtuk:



8. ábra

Vákuumkészülék

A mintát 1 cm átmérőjű és kb. 1 cm hosszú hengeralaku tabletta formájában Pt-elektrodok közé helyeztük. Ez pedig egy kvarc tartón nyult be a reakcióedénybe. A hőmérsékletet egy termoelemmel mértük, amely néhány mm-re helyezkedett el a mintától. Vákuumméréshez McLeod manométert és Pirani manométert használtunk, nagyobb nyomásokat higanyos hosszú manométerrel mértünk. A reakciótérhez csatlakozott egy előtérfogot, melyben az adagolandó gáz nyomását állítottuk be megfelelő értékre és egy cseppfolyós levegővel hűtött csapda a kondenzálódó gáz kifagyasztására. Az ellenállást egy $0,1\Omega - 10^{11}\Omega$ mérés hatású RLC mérőhíddal mértük egyen és 50 periódusú váltóárammal. A kemence hőmérsékletét ejtőkengyeles hőfokszabályozó tartotta $\pm 1\text{ C}^\circ$ eltéréssel a kívánt hőfokon.

Kísérleteinkhez felhasznált anyagok

Modellanyagként Reanal gyártmányú p.a. tisztaságú króm-oxidot használtunk, amelyet előzőleg 0,063 μ -os szitán szitáltunk vízben, mivel levegőn a króm-oxid erős tapadása miatt nem tudtuk a szitálást elvégezni. Ezután szaritottuk, 400 C° -on 5 órán át vizmentesítettük, majd 1100 C° -on 5 órán át izzítottuk. Az így kapott anyagot tablettáztuk 11,45 mm hosszú és 9,40 mm átmérőjű hengeralaku tablettává, 2000 kg nyomással. Ezt a tablettát a kellő szilárdság elérése céljából újból szinteráltuk 1100 C° -on 5 órán át.

A króm-oxiddal szennyezett titán-dioxidot úgy

készítettük, hogy a kereskedelmi titán-dioxidot 1100 C° -on kiizzítottuk, $0,063$ -as szitán szitáltuk és króm-nitrát oldatban szuszpendáltuk. Beszáritottuk, 400 C° -on bontottuk, majd tablettáztuk és magas hőmérsékleten szinteráltuk.

A Bunsen méréshez ezeket a tablettákat porítottuk, de úgy is elvégeztük a Bunsen-analizist, hogy ugyanúgy előkezeltük a 600 Hgmm nyomású oxigénben 600 C° -on a tablettát, mint a későbbi titrálásoknál.

Oxigént a vákuumos mérésekhez p.a. kálium-permanganát termikus bontásával nyertünk, mert már $1-2\%$ -os szennyező gáz is meghamisította volna a méréseredményeket.

A hidrogént úgy tisztítottuk, hogy a bombából nagyon lassan, -180 C° -os aktív szénen vezettük át.

4) A mérés menete. A tablettát a platina-elektrodok közé helyeztük, leszivattuk, 600 C° -ra hevítettük, és attól függően, hogy később hidrogénnel vagy oxigénnel adagoltuk-e, oxidáltuk 500 Hgmm nyomású oxigénnel vagy redukáltuk 500 Hgmm hidrogénnel, míg konstans ellenállás értéket nem vett fel a tablettá. Ezután a maradék gázokat leszivattuk. A leszívást több napig kellett végezni, mivel egy napi intenzív szívás után is, ha a reakcióedényt elzártuk, a tablettá egy óra alatt 10^{-4} Hgmm nyomású gáznál többet deszorbeált, nekünk pedig legalább 10^{-6} Hgmm vákuumot kellett elérni. A mérések előtti előkezelést mindig azonos ideig végeztük azonos módon, így kb. ugyanolyan állapotú tablettát nyer-

tünk vissza. Ezt az is igazolja, hogy az ellenállás eléggé reprodukálhatóan oxidálás után 1000-1500 Ohm, a redukálás után pedig 2500-4000 Ohm körüli értékre állt be. Az így előkezelt tablettákat aztán konstans hőmérsékleten kis-mennyiségű gázokkal reagáltattuk. A gázok mennyisége kb. 10^{-6} mólnyi volt, a tabletták $1,6 \cdot 10^{-2}$ mól króm-oxidot tartalmazott. A gáz beengedése pillanatától a próba ellenállását és a nyomás értékét először 1/2, később 1-2, majd 10 perces időközökben mértük. (Az ellenállásérték nem függött attól, hogy egyenárammal, vagy 50 periódusú váltóárammal mértük.) 1-1 adagolás után hosszú ideig változott mind a nyomás, mind pedig a minta ellenállása. Igyekeztünk a mérés során olyan hosszú ideig mérni, hogy az adott körülmények között egyensúlyi értéknek lehessen venni a nyomást és az ellenállást. Ezután újra az előzőhöz hasonló kis mennyiségben gázt adagoltunk a rendszerbe és folytattuk a mérést. Ezt az adagolást 600-700 Hgmm nyomásig ismételtük, fokozatosan növekvő adagokkal. Ekkor a nyomáscsökkenést nem észleltük, mert a maradék nyomás nagy volt, azonban az ellenállás még ekkor is változott.

Az egyes adagolások utáni nyomás-csökkenésből, - mivel ismertük a reakcióedény és az előtérfogat térfogat-értékét, - ki tudtuk számolni az elreagált gázok mennyiségét.

Mérési eredmények

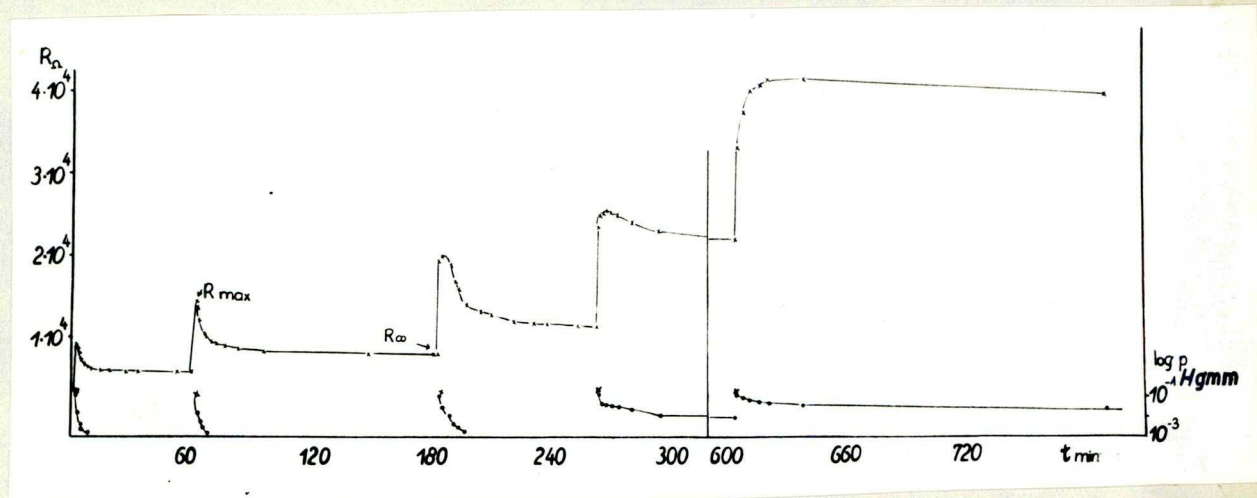
A Bunsen analízis eredményei:

anyag	súly g	égetési hőfok C°	oxigén súly %	mól% Cr ₂ O ₃	atom O tabl.	n ml O ₂ tabl.
Cr ₂ O ₃	2,4	1100	0,4015	0,3825	1,208.10 ⁻⁴	1,35
Cr ₂ O ₃	-	1100	0,1190	0,1033	-	-
TiO ₂ +0,1%Cr ₂ O ₃	2,9	1050	0,773	734,0	2,80.10 ⁻⁴	3,10
TiO ₂ +1%Cr ₂ O ₃	3,06	1050	0,505	47,9	1,92.10 ⁻⁴	2,15
TiO ₂ +1%Cr ₂ O ₃	2,58	950	0,846	80,6	2,73.10 ⁻⁴	3,06
TiO ₂ +5%Cr ₂ O ₃	1,70	950	0,698	13,3	1,17.10 ⁻⁴	1,31

Az első anyagot ugyanúgy kezeltük elő, mint a vákuumkészülékben vizsgált anyagokat, a többi minta levegőn volt a táblázatban közölt hőmérsékleten kiizzítva. A Bunsen analízist 0,5 g anyaggal végeztük el, legalább 3 alkalommal, az aktív oxigén tartalmat mólszázalékban kaptuk meg. Kiszámítottuk, - a későbbi vákuumos mérésekkel való összehasonlíthatóság kedvéért - az ott vizsgált tabletták oxigén tartalmát normál ml O₂/tabletta, és atom O/tabletta egységekben. A Bunsen analízis hibája elég nagy volt, ± 11 %-nak adódott, mert pl. a táblázatban a 2. anyagra kapott párhuzamos eredmények: 0,1140; 0,0973; 0,1130; 0,0889 = 0,1033 m% voltak.

Mérések vákuumkészülékben

Az első vákuumos mérésben oxidált tablettát kezeltük hidrogénnel. Az egyes adagolások után mért ellenállás- és nyomásváltozások a 9. ábrán láthatók. Az ábra eljén fel van tüntetve a gáztérben lévő hidrogén nyomásának logaritmusa is.



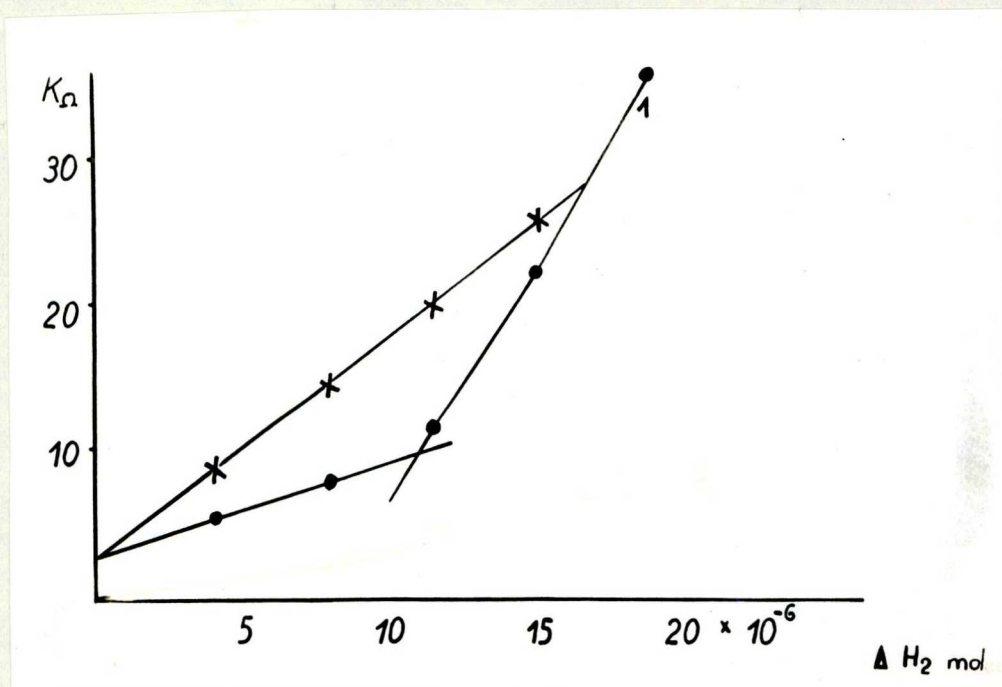
9. ábra

1100 C^o-on izzított króm-oxid tablettá/20 atmoszférán préselve/ ellenállásának változása hidrogén adagolások hatására.

A beszagolt kismennyiségű hidrogén hatására a minta ellenállása gyorsan maximum értéket ér el, majd pedig fokozatosan csökken, de mindig a kiindulási érték fölött marad.

A vezetőképesség csökkenés előidézésében nyilvánvalóan a hidrogén donátor jellegű kemiszorpciójának ($1/2 H_2 + \ominus = H^+$) ill. a króm-oxid aktív oxigénjei elreagálásának

van szerepe. A vezetőképesség növekedés értelmezése sokkal nehezebb, feltehetően a defektelektronoknak az oxid belsőjéből történő diffúziójával áll kapcsolatban. Ha a mérés R_{\max} és R_{∞} ellenállás értékeit az adszorbeált hidrogén mólokkal szemben a 10. ábrán mutatjuk be.

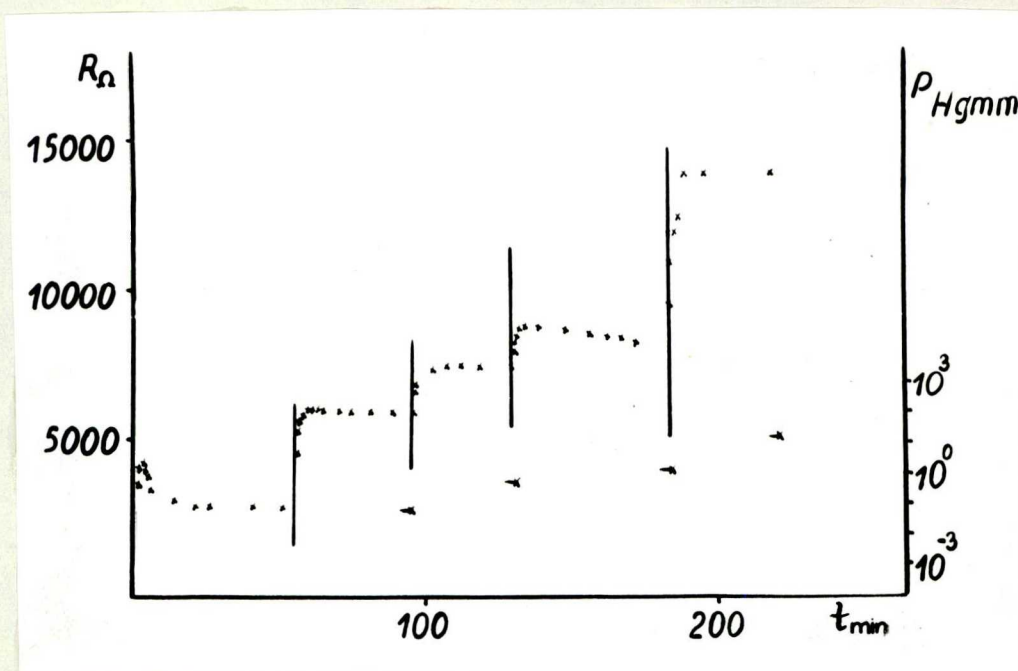


10. ábra

Az 1. mérés ellenállásértéke ($x = R_{\max}$, $\bullet = R_{\infty}$) az adszorbeált hidrogénmólok számával szemben. A Bunsen-analízis eredményei: $1,085 \cdot 10^{-4}$ mol oxigén, O_2 -ben előkezelve $8,00 \cdot 10^{-5}$ mol víz fejlődött. Tabletta súlya: 2,15 g.

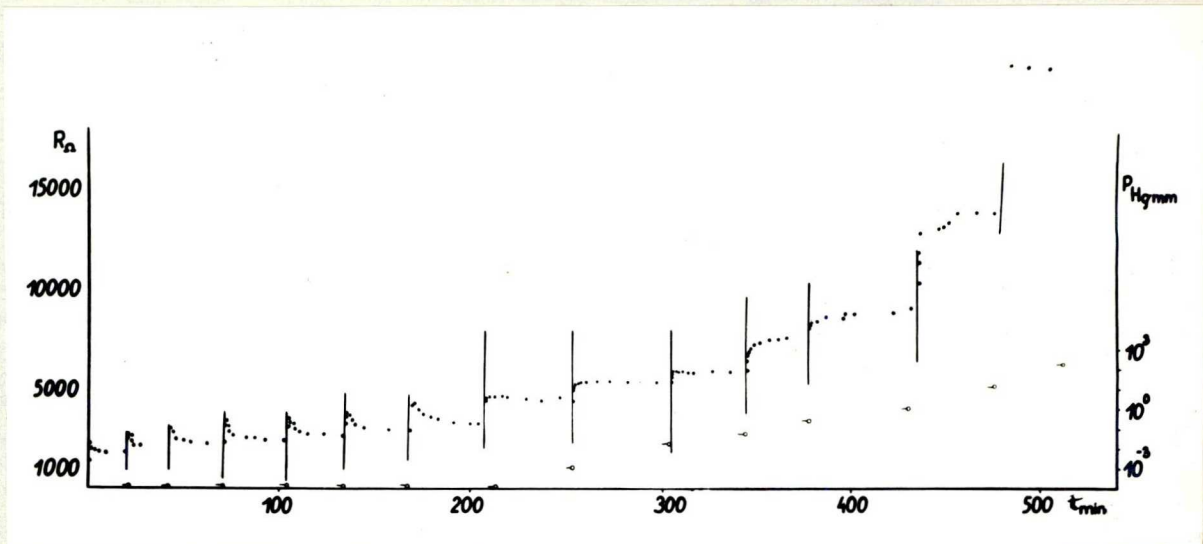
Az ábrából kitűnik, hogy a króm-oxid vezetőképessége csökken, de egy értéknél a görbe meredekebb lesz és azon túl ugyanannyi hidrogén hatására a vezetőképesség csökkenés nagyobb mértékű lesz.

Megismételtük az első mérést 80 atmoszférán préselt króm-oxid tablettával is, az második mérés-sorozatot (11.ábra) aránylag nagyobb adagokkal (kb. $5 \cdot 10^{-6}$ mól), a harmadik sorozatot (12.ábra) sokkal finomabban (kb. $5 \cdot 10^{-7}$ mól) mértük.



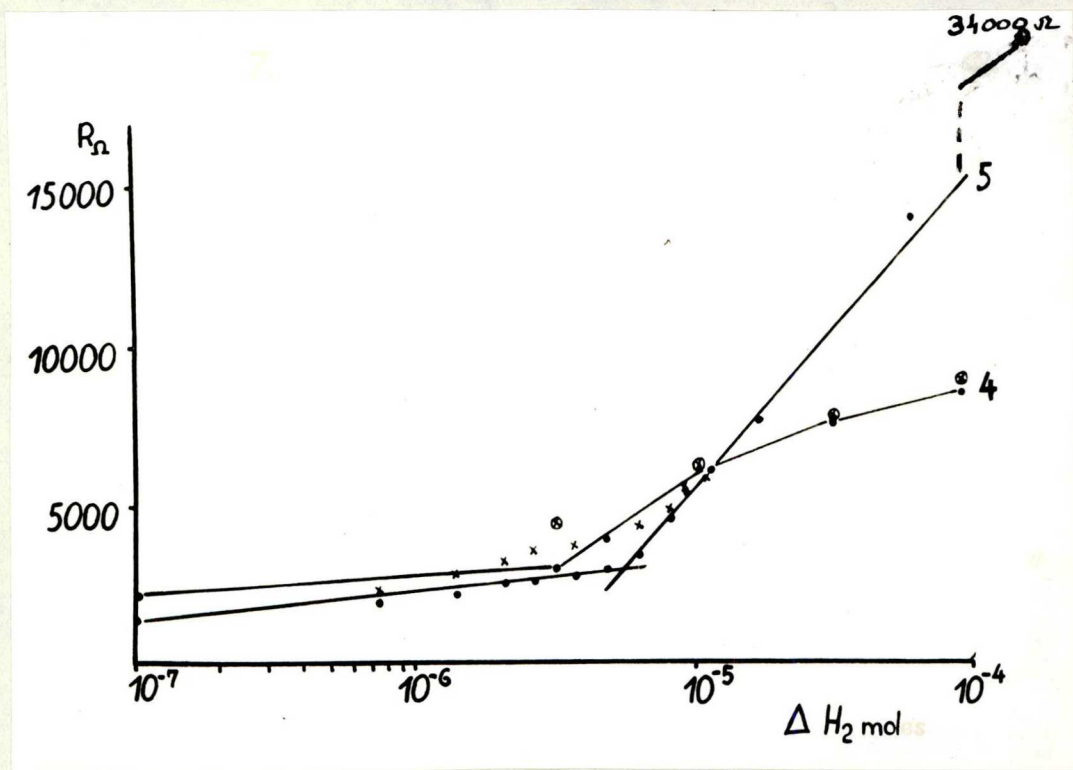
11. ábra

1100 C^o-on izzított 80 atmoszférán préselt króm-oxid tablette ellenállásának változása az időben (x = az ellenállás, -x = a nyomás végértéke). 1-1 lépés kb $5 \cdot 10^{-6}$ mól H₂.



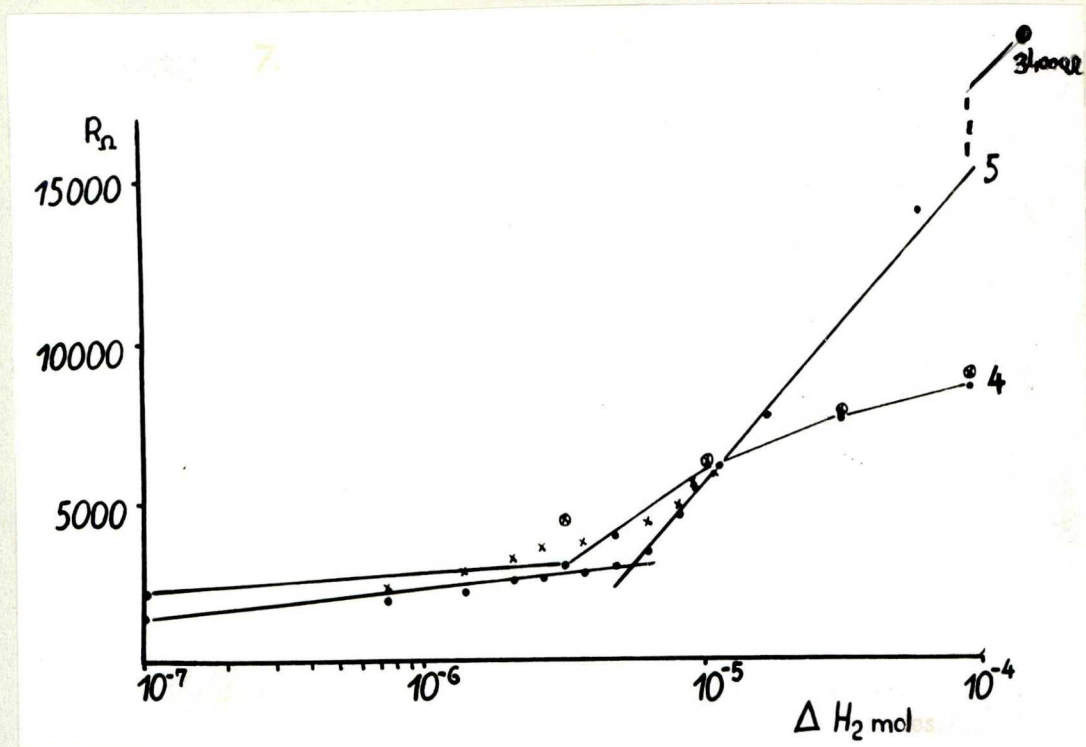
12. ábra

A 11. ábra anyaga, de kisebb adagokkal ismételve.
1-1 lépés kb. $5 \cdot 10^{-7}$ mól H_2 -nek felel meg.



13. ábra

A 2. és a 3. mérések ellenállásértékei az adszorbeált hidrogén mólok számával szemben ábrázolva ($\bullet = R_\infty$; $\blacktriangle = R_{\max}$ 2-es mérés; $\times = R_\infty$; $\circ = R_{\max}$ 3. mérés). A Bunsen analízis eredményei: $1,228 \cdot 10^{-4}$ atom oxigén, (oxigénben előkezelve). A tablettá sulya 2,4 g.

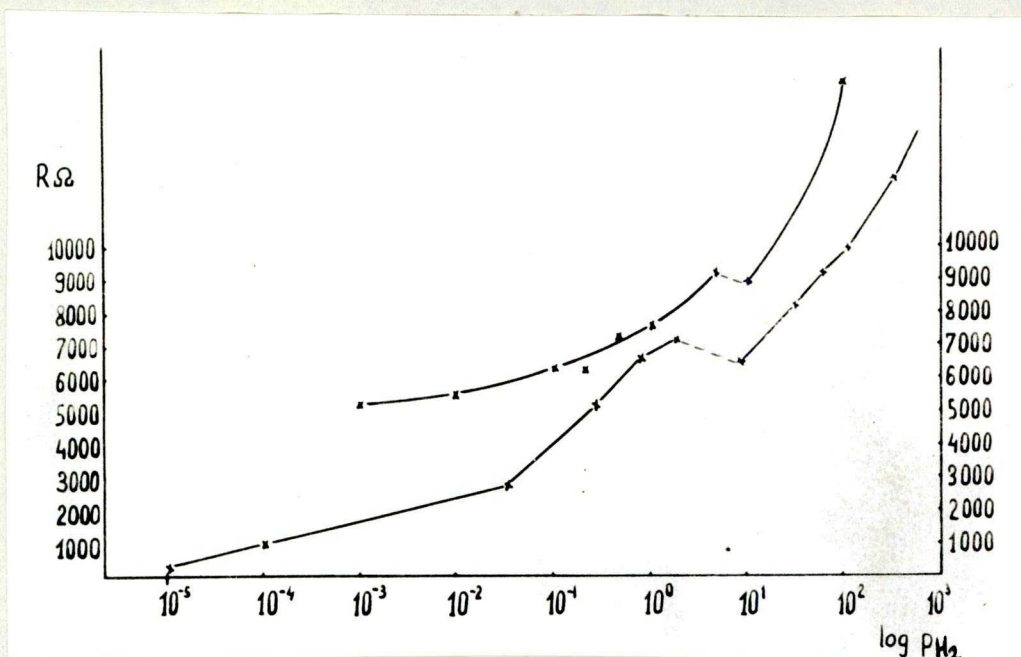


14. ábra

A 2. és 3. mérések eredményei az abszorbeált mólokat logaritmus skálán ábrázolva. (\odot = R_{max} ; \bullet = R_{∞} , 2.mérés)
 (\times = R_{max} ; \bullet = R_{∞} , 3. mérés)
 A Bunsen analízis eredménye: $6,04 \cdot 10^{-5}$ mól O_2 ($1,2 \cdot 10^{-4}$ mól H_2)

A króm-oxid tablettá ellenállásának függése a hidrogén nyomástól, a 15. ábrán látható. Szembetűnő a görbe törése kb. 5 Hgmm nyomásnál. Az ehhez a nyomáshoz tartozó adszorbeált hidrogén mennyisége már nem számolható a nyomásmérés pontatlansága miatt.





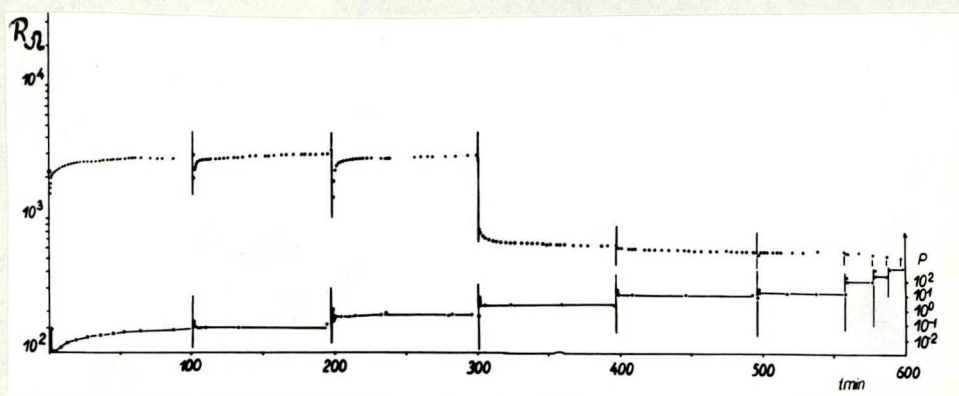
A króm-oxid tabletta ellenállásának függése a hidrogén nyomástól

15. ábra

Redukált króm-oxid tabletta fokozatos oxidációja

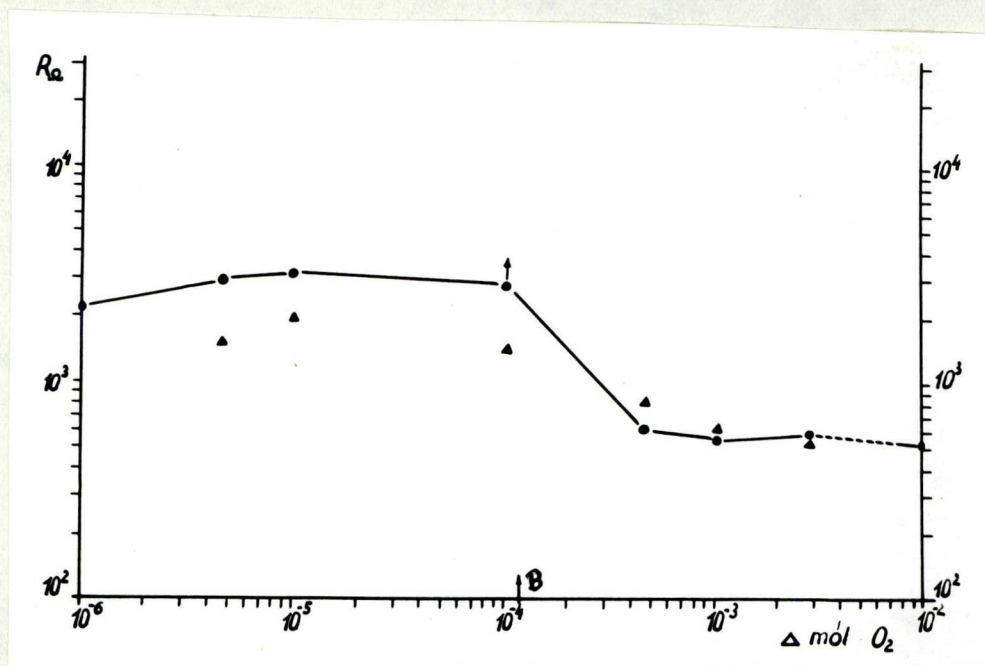
Az előző folyamatnak bizonyos mértékben az ellenkezőjét vizsgáltuk, mikor a króm-oxid felületét 600 C^o-on 600 Hgmm H₂-ben tartottuk állandó ellenállás érték eléréséig, majd 10⁻⁶ Hgmm nyomáson tartottuk az anyagot míg konstans ellenállásúvá nem vált. Erre a króm-oxidra adagoltunk kismennyiségű oxigént, hasonló módon, mint ahogy a hidrogénes adagolást végeztük. Oxigén hatására az ellenállás hirtelen (kevesebb mint 10 sec. alatt) lecsökkent, majd lassan újra növekedni kezdett egyre csökkenő mértékben és értéke a kezdeti ellenállásnál nagyobb lett. Újabb oxigén-mennyiség adagolásakor az előbbi jelenség még kétszer lejajlott. Eddig a szakaszig a króm-oxid kb. 10⁻⁴ mól

oxigént adszorbeált. A következő adag oxigén hatására csak annyiban hasonló az ellenállás-változás, hogy az ellenállás értéke hirtelen újra lecsökken, de ezután nem kezd el növekedni, hanem tovább csökken, egyre lassuló mértékben. A továbbiakban már nem kapunk jelentős ellenállás-változást, az ellenállás egészen kis csökkenő tendenciával közel állandó marad.



16. ábra

Hidrogénben és vákuumban állandó ellenállás-érték eléréséig előkezelt (redukált) króm-oxid tabletta ellenállásának változása kismennyiségű oxigén adagok hatására. Az ellenállás-változást az idővel szemben ábrázoltuk. A függőleges vonások jelzik az adagolás időpontjeit. A felső görbe az ellenállás, az alsó a nyomás értékeit mutatja.

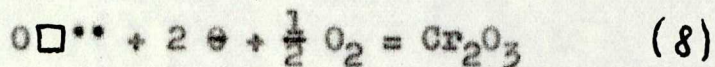


17. ábra

A redukált króm-oxid tabletta ellenállásának függése az adszorbeált oxigén-mennyiség függvényében. A króm-oxid mennyisége 2,4 g ($1,578 \cdot 10^{-1}$ mól).

- az ellenállás utolsó leolvasott értékeit jelzi,
- ▲ a kezdeti (minimum) értéket.

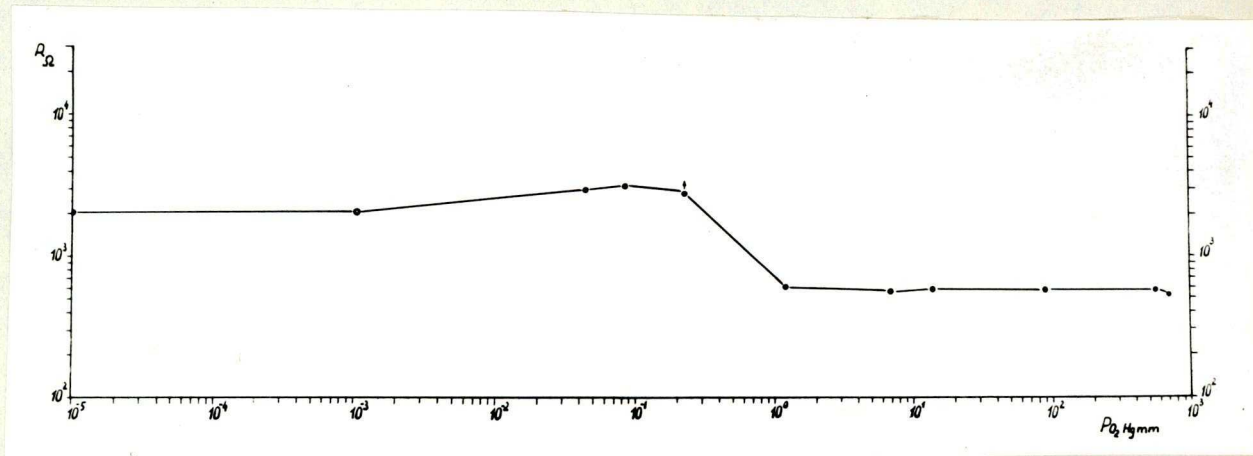
A 3000 Ω körüli ellenállásértékek helyett, amelyek hosszabb idő múlva is csak növekedésben voltak, 5-600 Ω körüli értékeket kaptunk. Azzal az adaggal, amellyel tulleptük a Bunsen-szerinti aktív oxigéntartalmat, ($4 \cdot 10^{-4}$ mól, Bunsen szerint: $1,2 \cdot 10^{-4}$ mól) ezután az ellenállás értéke nem növekedett, hanem csökkent. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy a redukált króm-oxidban oxigén hiány van és egy ideig, míg az nem pótlódik, az



egyenlet szerint csökken a vezető sávban lévő elektronok koncentrációja. Valóban itt mérhetjük az ellenállás maximális értékét. További oxigén adagolás hatására a



egyenlet szerint defektelektron koncentráció növekedés jön létre, ezáltal nő a vezetőképesség. (17. ábra) Az ellenállás oxigén-nyomás függését a 18. ábrán láthatjuk.

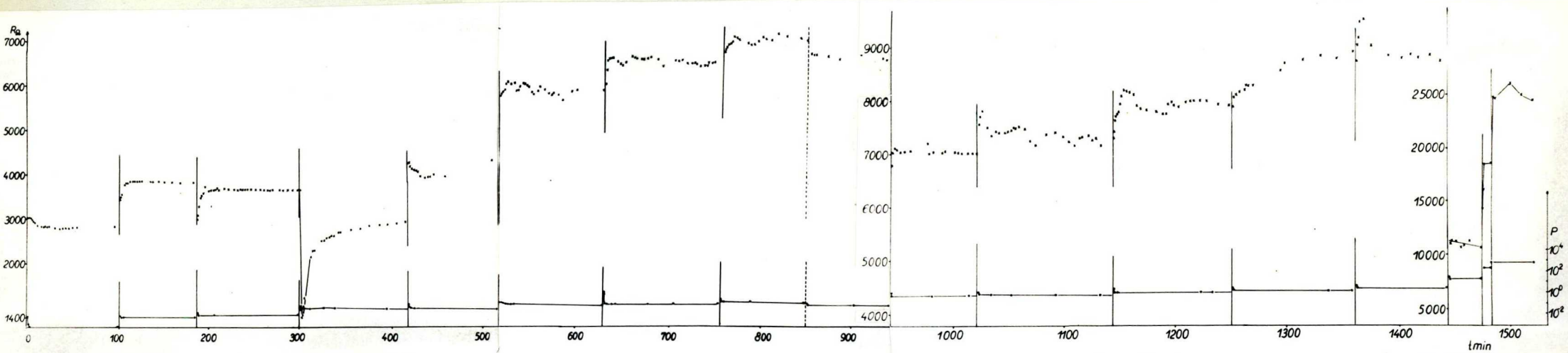


18. ábra

A redukált króm-oxid tablettá ellenállásának függése az oxigén parciális nyomásától.

Redukált króm-oxid tablettá hidrogén adszorpciója

A már ismertetett módon n vezetővé tett króm-oxid tablettát hidrogénnel adagoltuk (19. ábra).



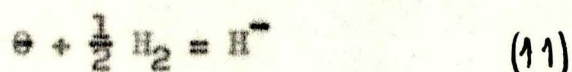
19. ábra

Redukált króm-oxid tablettá időbeli ellenállás-változása kis hidrogén
 adagok hatására, a felső görbe az ellenállás, az alsó a nyomás-értéket
 mutatja.

Ekkor az ellenállás elég gyorsan (2-3 perc alatt) növekedni kezdett, majd az eredeti érték alá csökkent. Ujabb adagok hatására csak a növekvő szakasz maradt meg, a csökkenés kisebb mértékűvé vált. A negyedik adagolásnál hirtelen ellenállás csökkenés, majd lassu növekedés lépett fel, amely azonban nem érte el az adagolás előtti értéket. További adagolások hatására különböző mértékben, de növekedett az ellenállás. A redukált tablettá jóval kisebb mennyiségű hidrogént adszorbeált, mint oxigént, az oxidált tablettá is sokkal több hidrogént adszorbeált. A hidrogén adszorpciója valószínűleg először az ellenállás-minimumig a



egyenletnek megfelelően adszorbeálódik. Később azonban a

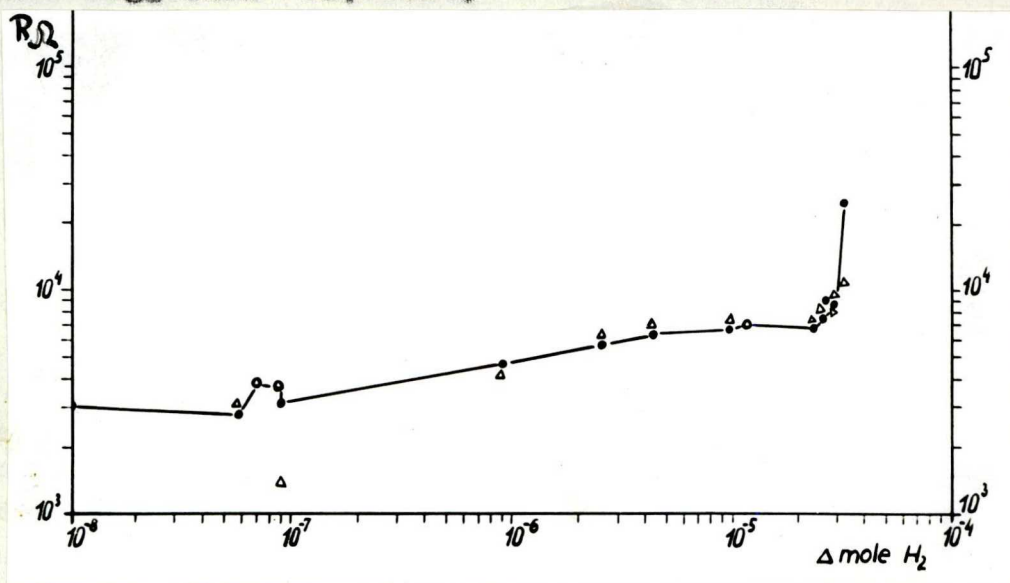


egyenletet kell feltételeznünk, Suhrman [29] alapján, ahol króm-filmen tapasztalták a hidrogén adszorpció polaritás változását. Ott először H^- alakban adszorbeálódott a hidrogén, majd nagyobb nyomásoknál H^+ adszorpció játszódott le. Feltételezhetjük még egy bizonyos ($9 \cdot 10^{-8}$ mól adszorbeált hidrogén, Bunsen $1,2 \cdot 10^{-4}$ mól oxigén) adszorbeált hidrogén mennyiségénél a króm-oxid vezetőtipus változását is. Ebben az esetben végig H^+ adszorpcióval számolhatunk. A 19. ábrán közölt mérés-sorozat végén egyes adagolások

után gyors ellenállás-változás van, amely lelassulva, kissé csillapított rezgéshez hasonlóan egy egyensúlyi érték körül oszcillál. Ezen mérések előtt nemcsak az ellenállás, hanem a nyomás is ingadozott. Valószínűleg ez abból adódott, hogy a kemence hőmérséklete ingadozott és a tablettá ellenállása nagyvákuumban vagy nagy nyomás alatt nem, de bizonyos nyomás esetén különösen érzékeny lesz a hőingadozásokra.

Későbbi vizsgálataink során is kaptunk hasonló hullámgörbét, azonban a hőmérséklet-ingadozást nem követte az ellenállás-ingadozás. Így inkább feltételezhető az ismételt adszorpció és deszorpció lehetősége.

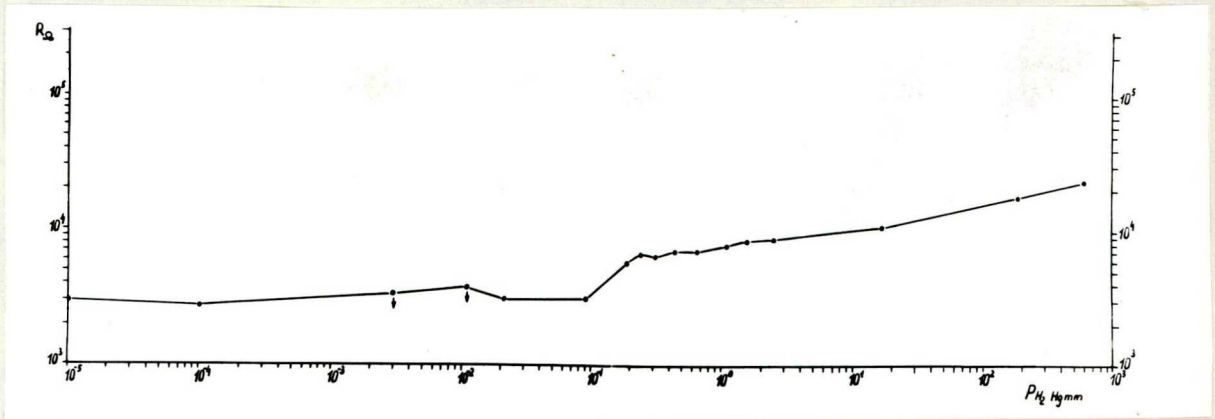
Az n-vezető tablettá ellenállásának változását az adszorbeált hidrogénnel szemben mutatjuk a 20. ábrán. Az ellenállás hidrogén nyomásfüggése inverze az ellenállás oxigénnyomás függésnek (21. ábra).



20. ábra

A 19-es ábrából számolt adszorbeált hidrogén-móloktól való függésben láthatjuk az ellenállás megfelelő értékét.

Δ a kezdeti, \bullet az egyensúlyi ellenállás érték.



21. ábra

Az n-vezető króm-oxid tablettá ellenállásának függése a hidrogén-nyomástól. A 18-as görbével összehasonlítva annak mintegy az inverzét képezi. A nyilak az ellenállás-változás irányát jelzik.

Az aktív oxigéntartalom és a felület-nagyság összefüggése

Felületmérést is végeztünk nitrogénnél ugyanazzal a tablettával, mint amelyre a gáz adagolások történtek. A 2,4 g súlyú tablettá felülete ($3,43 \text{ m}^2/\text{g} \cdot 2,4\text{g} =$) $8,23 \text{ m}^2$ volt. Ismerve egy mól nitrogén helyszükségletét, a mérés hőmérsékletén ($16,2 \text{ }^\circ\text{K}$) kiszámoltuk hány mól nitrogén borítja monomolekulás rétegben az króm-oxid tablettát.

$$\frac{8,23 \frac{\text{m}^2}{\text{tbl.}}}{6,03 \cdot 10^{23} \cdot 16,2 \text{ }^\circ\text{K}} = \frac{8,23 \cdot 10^{20}}{6,03 \cdot 10^{23} \cdot 16,2} = 8,42 \cdot 10^{-4} \text{ mól}$$

A mért aktív oxigén tartalomról ($3,825 \cdot 10^{-1}$ mól % O) kiszámítható egy tablettá aktív O tartalma:

$$\frac{2,4 \text{ g}}{76,1} \cdot \frac{3,825 \cdot 10^{-1}}{100} = 3,16 \cdot 10^{-2} \cdot 3,83 \cdot 10^{-3} = 12,08 \cdot 10^{-5}$$

mól O. Tekintetbe véve az aktív O tartalom meghatározásának ± 10 %-os és a felületmeghatározás (kis felületek esetén aránylag nagy) ± 20 %-os hibáját, viszonylag jó egyezést kapunk a két érték között. Ebből arra következtethetünk, hogy a nitrogén molekula számára aktív hely, aktív az O_2 számára is. Feltehető tehát továbbá, hogy csak a felületi króm-rétegben, a kiegyensúlyozatlan koordinációs erőkkel kötött O-ek távolíthatók el a redukció során az adott kísérleti körülmények között.

A következőkben megvizsgáltuk a króm-oxid vezetőképesség változását különböző gázok hatására.

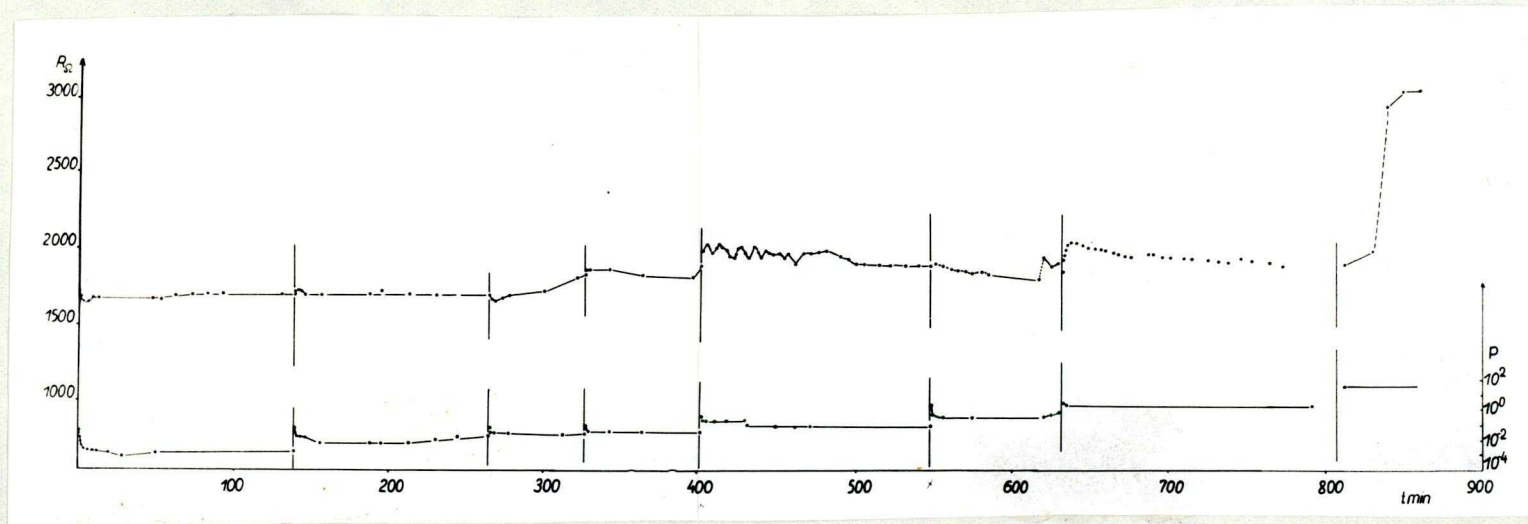
A króm-oxid ellenállásának függése egyéb gázok adszorpciójától.

A vizgőz adszorpciója oxidált króm-oxid tablettán.

Vizet adszorbeáltatva kis kvantumokban az oxidált króm-oxid tablettára nem kaptunk olyan éles változást, mint oxigén és hidrogén esetén, a kezdeti gyors és kisfokú ellenállás változás után alig változik az ellenállás értéke (22. ábra). Csak 25 Hgmm vizgőz hatására változott meg 24 óra alatt nagyobb mértékben az ellenállás. Az ellenállás függése az adszorbeált mólok számától a 23. ábrán láthatjuk, a 24. ábrán pedig a víz nyomástól való függést. A feltételezett adszorpciók egyenlet

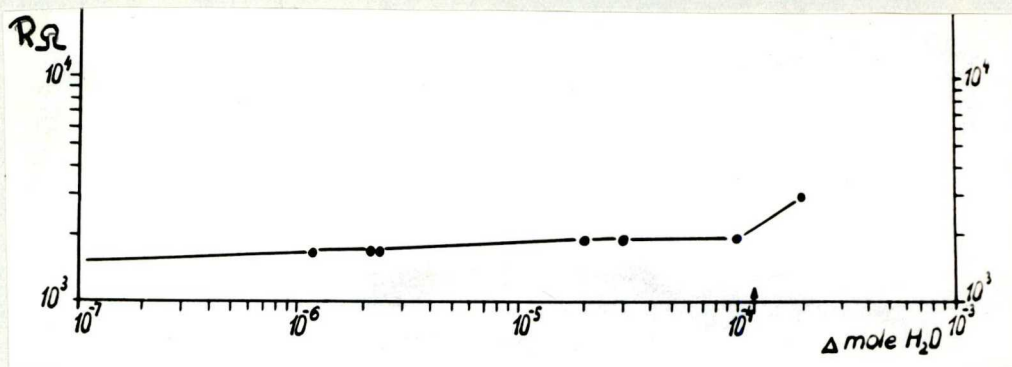


valószínűleg csak kis mértékben játszódik le, a töltés nélküli adszorpció mellett. Ebben az esetben is nagyobb ellenállás-változást ott kaptunk, ahol túlhaladtuk a Bunsen-módszerrel meghatározott oxigéntartalomnak megfelelő víz adszorpcióját.



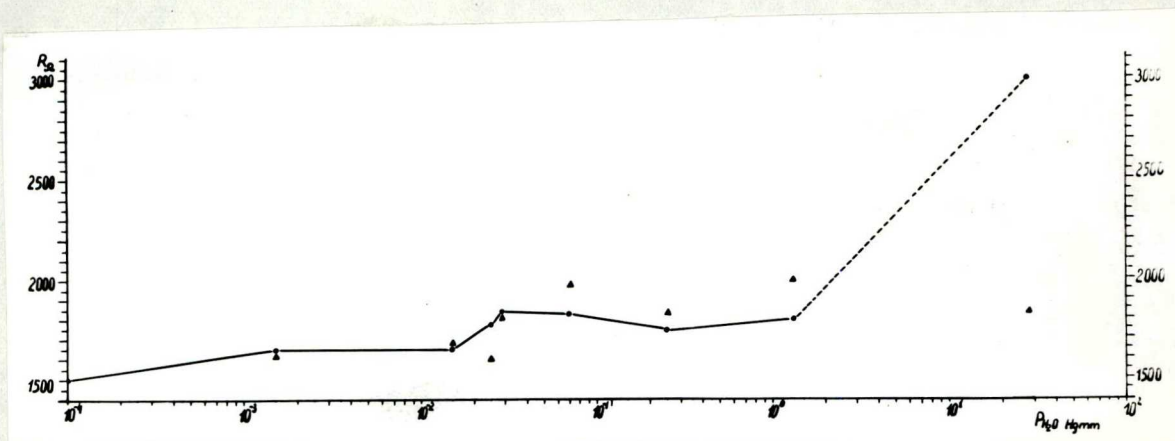
22. ábra

Az oxidált tablettá ellenállásának változása vizgöz
adagolások hatására



23. ábra

Az oxidált tabletták ellenállásának változása az adszorbeált vízmólok függvényében

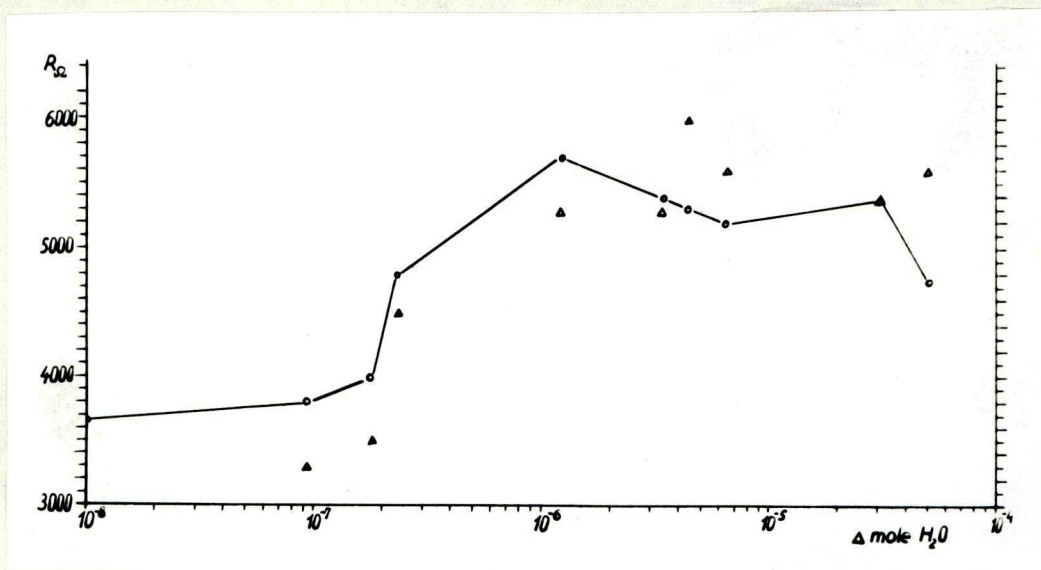


24. ábra

Az oxidált króm-oxid tabletták ellenállásának függése a vízgőznyomástól

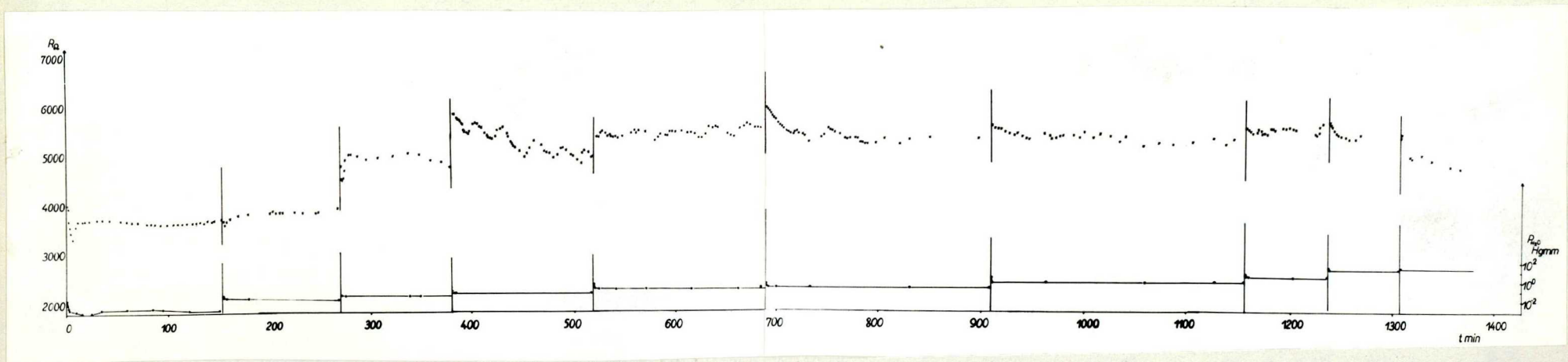
A redukált króm-oxid ellenállásának változása víz hatására

A redukált króm-oxid ellenállásának változása víz hatására kezdetben hasonlított az oxigén adszorpcióhoz azzal a különbséggel, hogy lassabb volt a változás és az ellenállás nem növekedett az eredeti érték fölé, csak a második adagolás után. Azon túl két újabb víz adag hatására növekedett, a 4. adagtól a 9.-ig gyakorlatilag változatlan volt az ellenállás, de megemlíthető a hidrogénnél is említett csillapított rezgéshez hasonló jelenség 0,1 Hgmm gőznyomás felett. Az utolsó két adagnál először gyorsan, majd egyre lassabban csökkent az ellenállás, hasonló lefutással, mint az oxigénes adagolás 2. szakaszában. (25. ábra). A 26. és 27. ábrák az ellenállás függését mutatják az adszorbeált mólok számától és a vízgőz nyomástól.



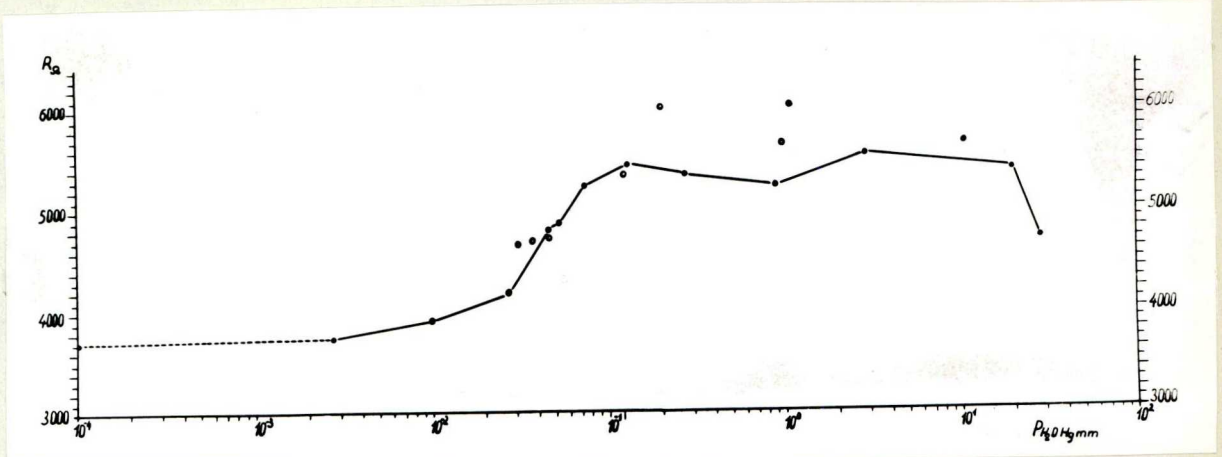
26. ábra

A redukált króm-oxid tableta ellenállásának függése az adszorbeált vízgőz mennyiségétől.



25. ábra

A redukált tabletta ellenállásának változása vizgőz hatására.

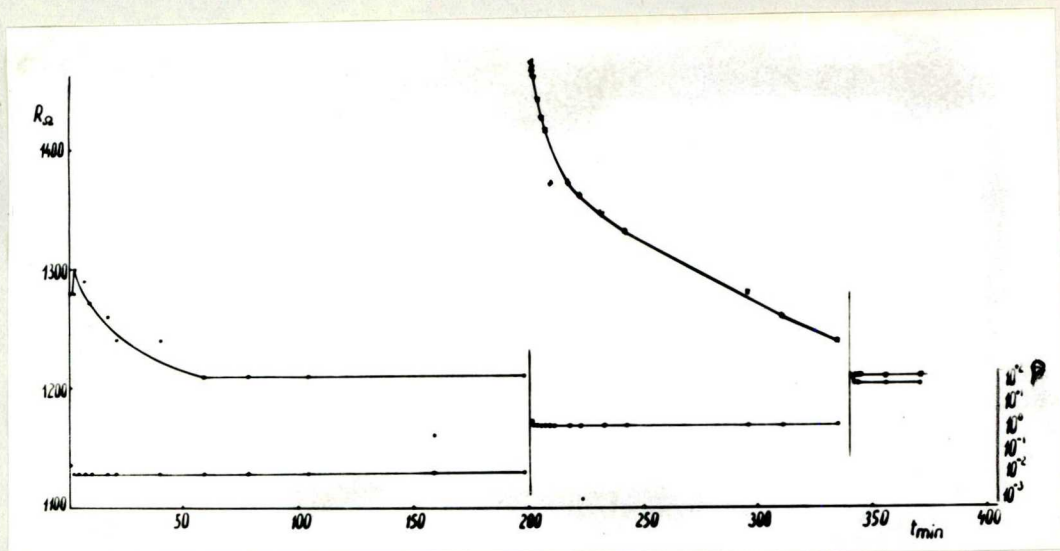


27. ábra

A tablettá ellenállásának függése a vízgőz nyomástól.

Széndioxid adszorpciója oxidált króm-oxidon

Széndioxid esetén, ha azt oxidált króm-oxiddal adszorbeáltattuk, az ellenállás hirtelen megnőtt, de ezután csökkent, egyre lassabb ütemben az eredeti érték alá (29. ábra). Ekkor -180 C° -ra való hűtéssel megnéztük, hogy a deszorbeált gáz /a nyomásgörbéből látható, hogy csak egy ideig adszorbeálódott, ezután ismét nőtt a gáz nyomása/ kondenzál-e. 3 % nem kondenzálódó gázt találtunk. Ekkor a leszivtatás hatására nagyon megnőtt az ellenállás, mintha redukáltuk volna. Ezután ugyanugy változik, állandóan csökken az ellenállás, mint a redukált tablettá.

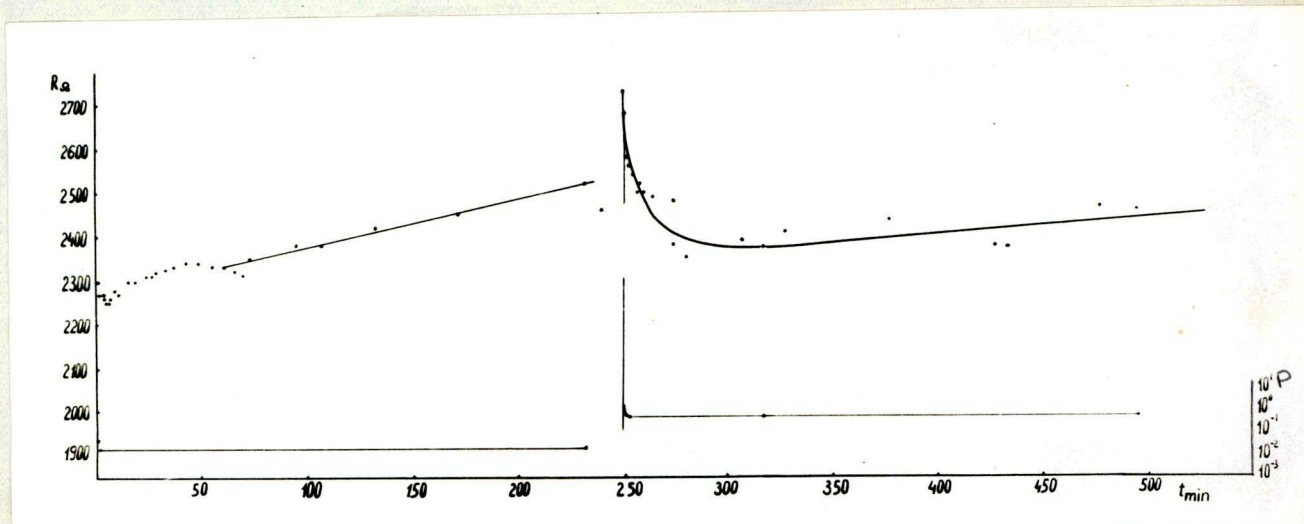


28. ábra

Az oxidált króm-oxid tabletták ellenállásának változása széndioxid adagolás hatására.

A széndioxid adszorpciójának hatása redukált króm-oxidon

A redukált tabletták éppen fordítva viselkedik az első lépésben, először kis minimumot kapunk, majd az eredeti érték fölé növekszik az ellenállás, további adagra azonban csökken. Kvantitatív méréseket nem tudtunk végezni, mert a deszorbeálódott gázt eltávolítva megváltozott a rendszer állapota és ezt nem tudtuk figyelembe venni.



29. ábra

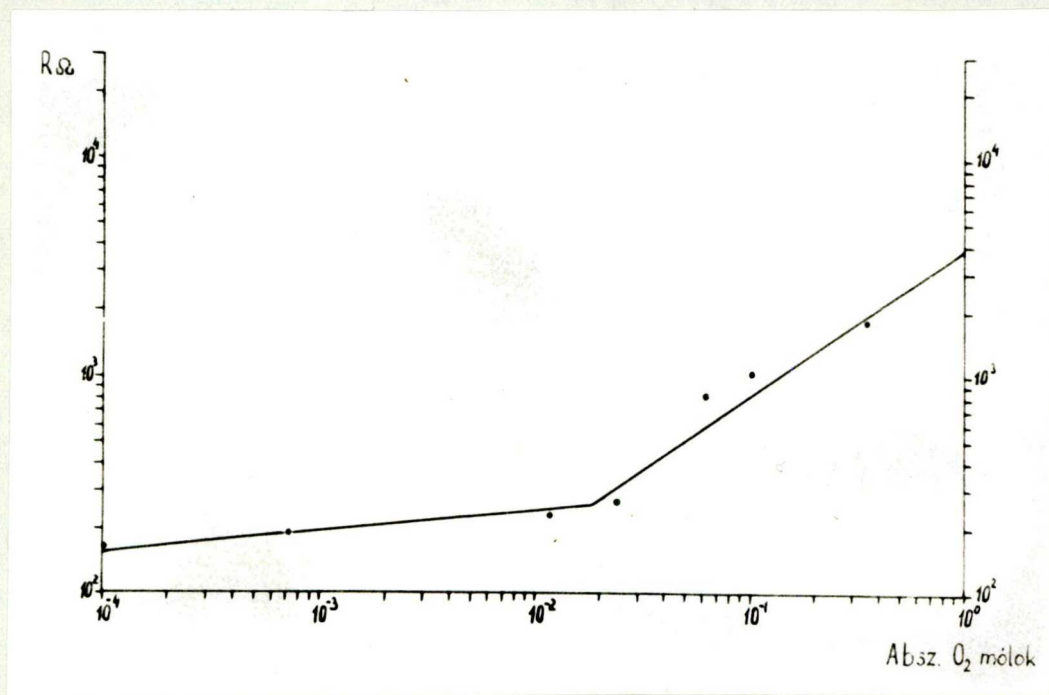
A redukált króm-oxid tablettá ellenállásának változása széndioxid adagolás hatására

A vizsgálat hőmérsékletén (600 C°) ammóniát és dinitrogén-oxidot is adagoltunk a vizsgált anyagra, de nem lehetett kiértékelni az eredményt, mert a gázok bomlása zavarta a mérést. Ilyen hosszú idő alatt még 300 C° -on is nagy volt a bomlás és így a mért nyomásértékek is hamisak (Pireni nyomásmérőt használtunk), a hatógáz is egy időben változó ismeretlen összetételű keverék. Ezért ezekkel a mérésekkel részletesebben nem foglalkozunk.

A hélium és xenon adszorpciója csak a nyomásváltozásból volt követhető. A nyomás először gyorsan, majd egyre lassabban csökkent, szután egy minimumot ért el, majd lassan növekedni kezdett. Az ellenállás nem változott.

A króm-oxiddal szennyezett titán-dioxid rendszer
fokozatos redukciója és oxidációja.

Vizsgálatokat végeztünk króm-oxiddal adalékolt titán-dioxiddal is. Az n-vezető tiszta titán-dioxid ellenállása az n-vezető jellegének megfelelően az oxigén nyomás függvényében növekedett (30. ábra).



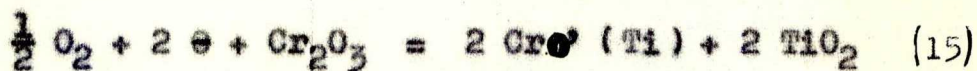
30. ábra

A titán-dioxid ellenállásának változása az adszorbeált oxigén mólok függvényében.

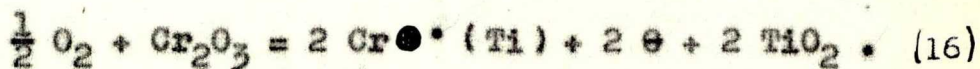
A titán-dioxid vezetőképességét az oxigénrácásban található oxigénhiány okozza:



A króm-oxid a titán-dioxidba beépülhet a félvezető vegyérték-elméletnek megfelelő módon, elektronkoncentráció csökkenést előidézve.



Megfigyelték azonban, hogy a króm-oxid a titán-dioxidba történő beépülés során oxigénben könnyen nagyobb vegyértékűvé oxidálódik és növeli a titán-dioxid vezetőképességét [30].



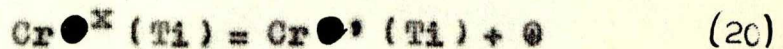
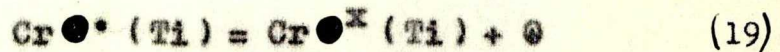
Intézetünkben történt újabb mérések szerint azonban [31] a króm-oxid az 15-ös egyenlet szerint épül be és nagyon könnyen oxidálhatóvá válik:



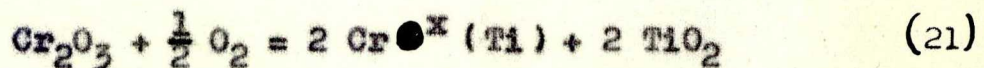
További oxigén kemisorpciójakor a



egyenletnek megfelelően ötértékűvé lesz a króm. A $\text{Cr}^{\bullet X}$ és a $\text{Cr}^{\bullet \bullet}$ szubsztitúciós hibahelyek könnyen disszociálnak és



reakciók szerint defektelektronok termelődnek. Méréseinkből látszik, hogy mind oxigénés adagolásakor, mind hidrogénés adagolásakor maximumot ér el az ellenállás egy értéknél, ami valószínűleg a



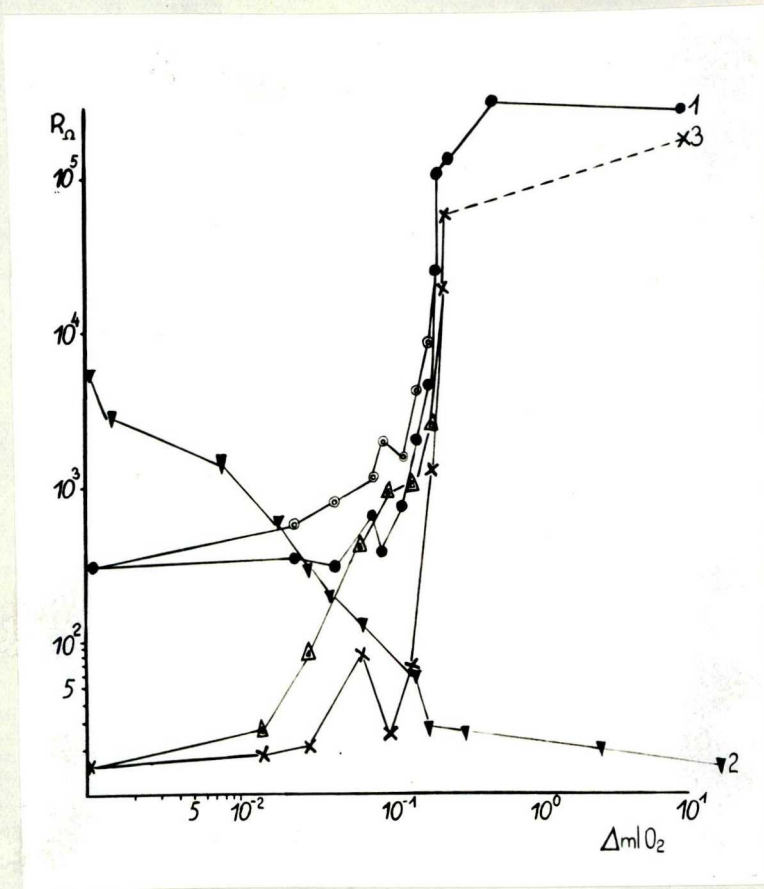
állapotnak vagy - mivel az ellenállás maximum értéke nagyobb a tiszta titán-dioxid ellenállás értékénél - az



egyenlettel leírt állapot felel meg a rendszernek.

A továbbiakban 0,1 - 1 - 5 % króm-oxid tartalmu titán-dioxid rendszereket vizsgáltunk a króm-oxidhoz hasonló módon.

1050 C^o-on izzított titán-dioxid + 0,1 % króm-oxid rendszert vizsgálva az alábbi eredményeket kaptuk (31. ábra).



31. ábra

Titán-dioxid + 0,1 % króm-oxid tabletták titrálása oxigénnel és hidrogénnel (előzőleg 1050 C^o-on izzítva).

(● = R_{∞1}; ○ = R_{max1}; ▼ = R_{∞2}; x = R_{max3})

Bunsen analízis 3,1 ml O₂.

Az 1-el jelölt görbe a redukált tabletták ellenállásának változását mutatja az adszorbeált oxigén ml-ek függvényében. Ezután vákuummal kezelve az oxid ellenállás csökkent. Hidrogén-adagolás hatására kaptuk a 2-es görbét. A hidrogén leszivatása után ismételt oxigénes kezeléskor a 3-as görbéhez jutottunk. Az ábrából kitűnik, hogy a

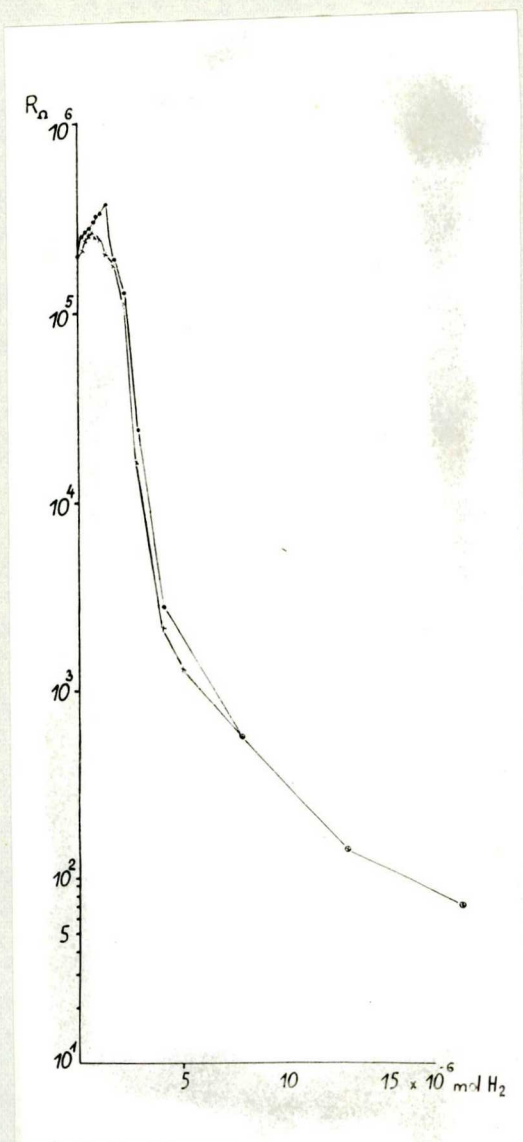
2. és 3. görbe alakja igen jó egyezést mutat.

Bunsen analizissel 3,1 ml oxigéntartalmat kaptunk. Láthatjuk, hogy az oxigénes telítés után leszívva mennyit változik az ellenállás, ennek megfelelően az aktív oxigén tartalomnak is változni kell. Nyilván a leszívott oxigént hidrogénnel nem tudtuk titrálni. Bunsen analízis pedig a levegőben levő oxigénnel egyensúlyban lévő tablettá oxigéntartalmát mérte.

A hidrogént az ábrán oxigén ekvivalensekben adtuk meg a könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért. Így jobbnak látszik, hogy a hidrogénes és az oxigénes titrálás görbéje nagyjából egymás reciproka. Figyelembe véve, hogy 0,4 ml-től 10 ml-ig az adszorpció reverzibilis (az oxigénes görbén visszafelé haladva itt érjük el a vákuumban kapott ellenállás értéket oxidálás után) és lineáris léptékekkel számolva az oxigénes görbe ezen a ponton nem olyan meredek, teljesnek mondható a reciprocitás.

A nagyobb százalék króm-oxid tartalmu minták már nagyobb részben p-vezetők.

1 % króm-oxid tartalmu titán-dioxid hidrogénes adagolása esetén kapott eredményeket láthatjuk a 32. ábrán.

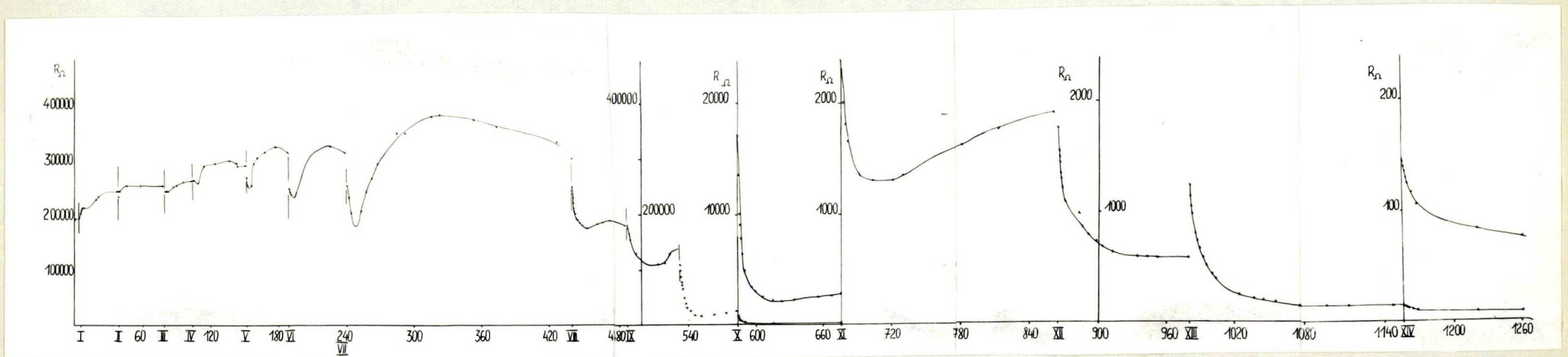


32. ábra

$\text{TiO}_2 + 1\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ellenállás változása az adszorbált hidrogén mólok függvényében. $\bullet = R_{\text{max}}$ $\times = R_{\infty}$
a Bunsen analízis eredmény $2,73 \cdot 10^{-4}$ mól oxigén

Az ellenállás változását az időben a 33. ábra mutatja. Láthatjuk, hogy míg a hidrogén hatására az ellenállás nő, p-vezető az oxid, a 300. perctől már n-vezető.

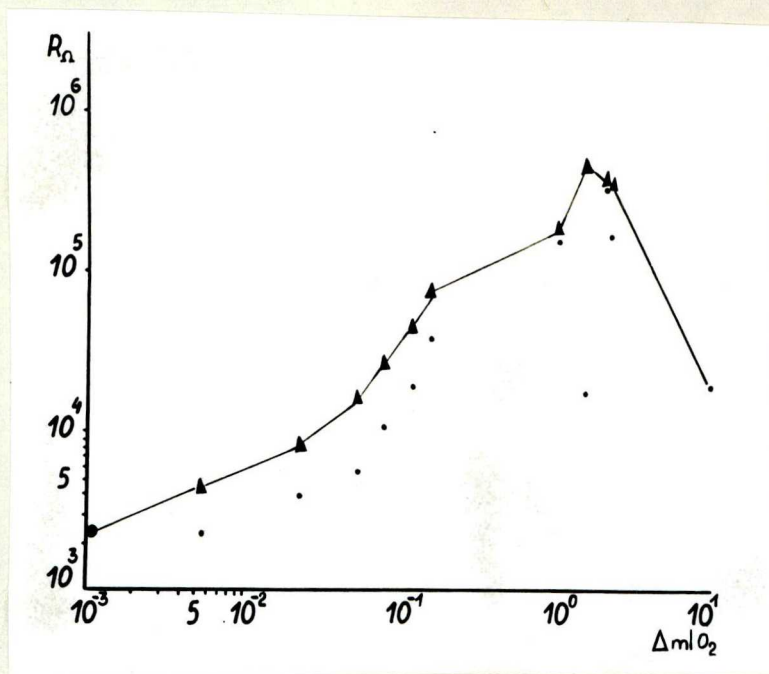
Hidrogénnel tehát, mivel az aktív oxigén egy része reverzibilisen kötődik és szivattással könnyen el lehet a felületről távolítani, nem könnyű azt meghatározni. Sokkal jobb eredményt kapunk, ha a redukált tablettát leszivattva oxigénnel titráljuk.



33. ábra

A titán-dioxid + 1 % króm-oxid ellenállásának változása
hidrogén adagolás hatására.

A redukált állapot nem függ a gáz nyomástól úgy mint az oxidált állapot. Ebben az esetben jól egyezik a Bunsen-féle aktív oxigén meghatározás értéke a kapott ellenállás maximum értékével.

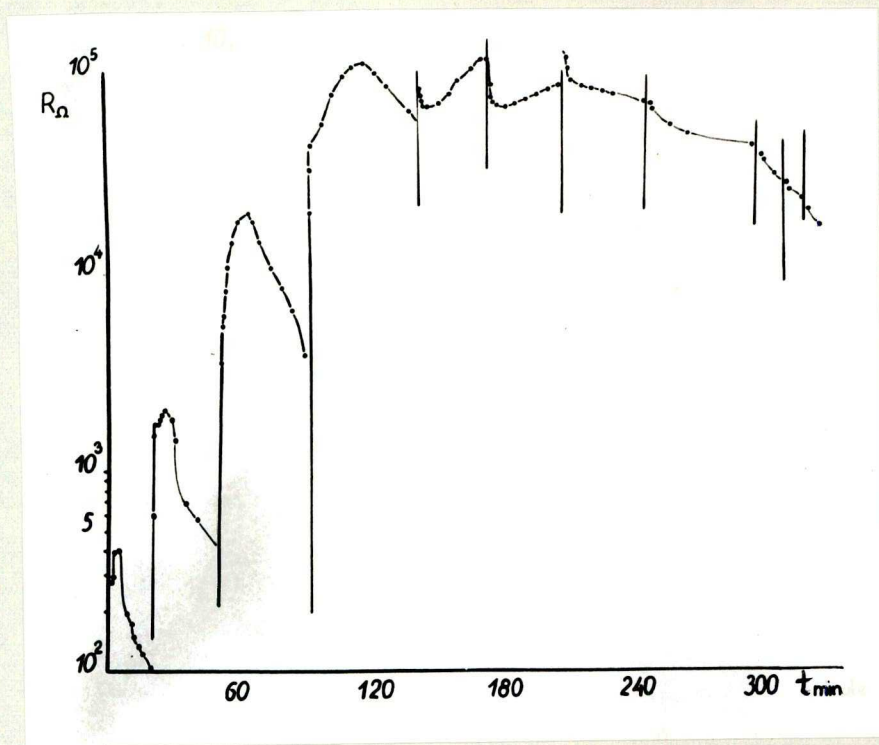


34. ábra

Redukált titán-dioxid + 1 % króm-oxid (1050 C^o-on izzitva) titrálva oxigénnel. A Bunsen analízis eredménye a görbe maximumnál van: 2,15 ml O₂. (• = R_∞; ▲ = R_{max})

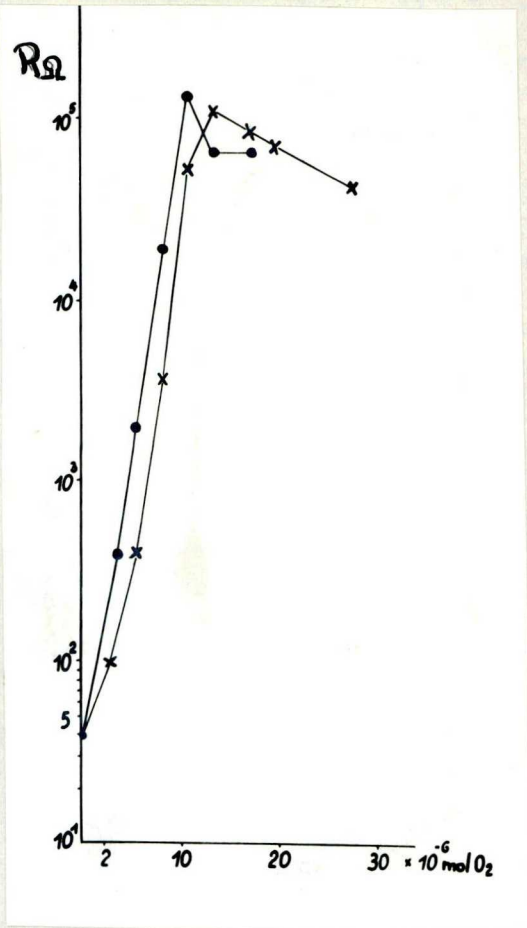
Még nagyobb króm-oxid tartalomnál már nincs ilyen jó összefüggés a Bunsen féle eredménnyel. Ebben az esetben valószínűleg már jóval bonyolultabb a rendszer és nemcsak titánrácsba történő krómbeépülés játszódik le a titán-

dioxid és a króm-oxid között, hanem spinellképződés is. Erre mutat az, hogy a tablettákban izzítás után jól elkülöníthető két fázis alakul ki, egy nagykeménységű, tömör és egy laza, jól poritható. Így aztán ilyen bonyolult rendszernél nehéz összefüggést találni. Azonban ebben az esetben is mind az elért ellenállás értékekből, mind az ellenállás idő összefüggések alakjából jól látszik a vezetőtipus változás.



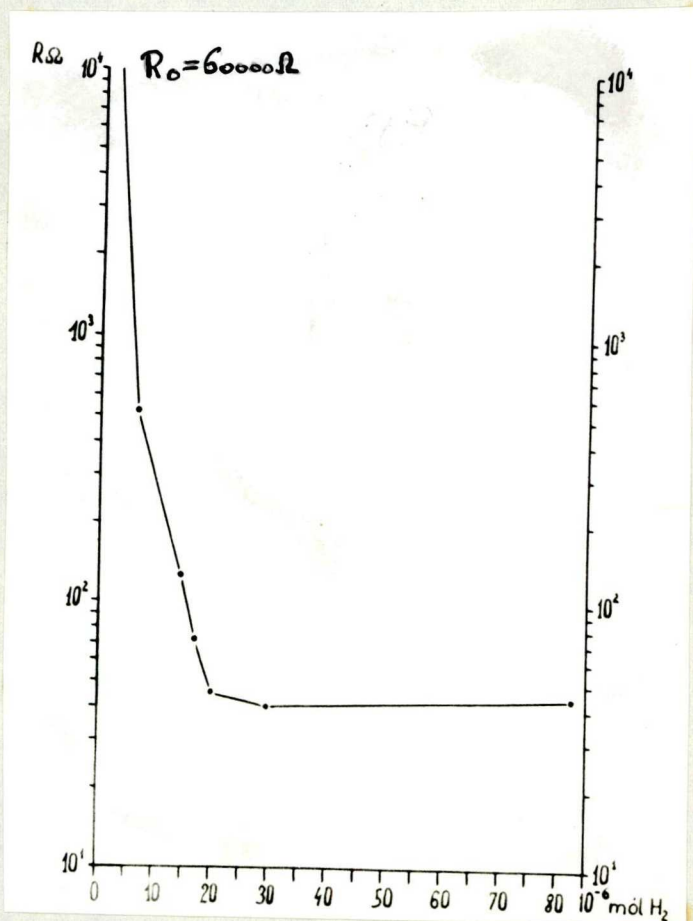
35. ábra

Titán-dioxid + 5 % króm-oxid (950 C^o-on izzitva) oxigénnel titrálva. Az ellenállás változását ábrázoljuk az időben, a Bunsen analízis eredménye $1,17 \cdot 10^{-4}$ mol oxigén.



36. ábra

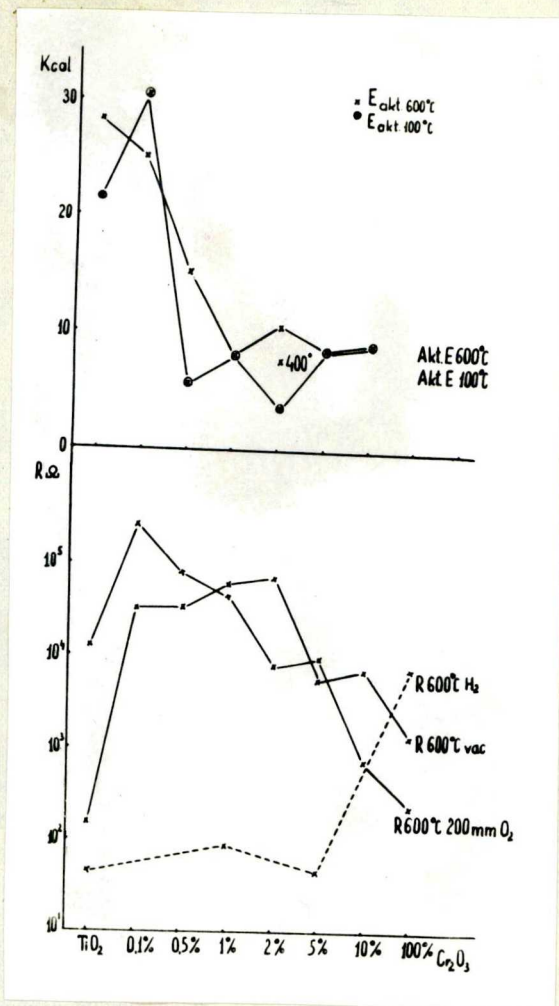
Titán-dioxid+5% króm-oxid oxigénnel adagolva ellenállás változása az adagolt oxigén ml-ek függvényében.



37. ábra

A hidrogénes adagolás hatása a minta ellenállására. A minimum érték éppen az oxigénes adagolás maximum értékének kétszerese.

Megmértük és a 30. ábrán ábrázoltuk a króm-oxiddal szennyezett titán-dioxid rendszer ellenállását az oxigénben, vákuumban és hidrogénben, valamint a vezetőképesség aktiválási energiáját oxigénben. Ezekből látható, hogy a 0,1% króm-oxid tartalmu titán-dioxid vezetőképességének aktiválási energiája közelebb áll a tiszta titán-dioxidhoz, az 1, 2, 5 és 10 % króm-oxid tartalmu titán-dioxid rendszerek oxigénben a króm-oxidhoz lesznek hasonlóak.



38. ábra

A króm-oxiddal dotált titán-dioxid ellenállásának és aktiválási energiájának függése a króm-oxid tartalomtól.

Kísérleti eredmények értékelése

Méréseink szerint a króm-oxid nem redukálódik króm(II)-oxiddá vagy fém-krommá alacsony hőmérsékleten még akkor sem, ha a Voltz és Weller[25] által megadott egyenletben a vízgőz nyomást 10 nagyságrenddel a megadott érték alá csökkentjük. A 3-nál kisebb értékű krómot csak nagyon csekély százaléokban kapjuk, kb. amennyit a felülete levő rácspontokból hiányzó oxigén-ionoknak megfelel. Ebben az esetben az anyag n-vezető.

Ha ezt az oxigén-hiányt pótoljuk, egy maximális ellenállású anyagot kapunk, amely a stöchiometrikus króm-oxidnak felel meg. Ez az oxid azután további oxigént képes megkötöni és ekkor p-vezető lesz. A Bunsen-féle oxigén meghatározással a stöchiometrikus összetétel feletti oxigén tartalmat határoztuk meg, ez azonban függ attól, hogy milyen nyomású oxigén gázzal volt egyensúlyban a rendszer. Nagyobb nyomású oxigénből többet adszorbeál.

A hidrogén adszorpciója ettől függ, hogy milyen állapotban volt a hidrogénes adagolás előtt a króm-oxid. A redukált króm-oxidon egészen kis hidrogén mennyiség növelte a vezetőképességet, nagyobb mennyiség először lassan, később meredeken csökkentette.

Ha oxidált króm-oxidon adszorbeáltattuk a hidrogént, a vezetőképesség csökkent végig az egész adszorpciósfolyamaton.

Oxigén adszorpciójával a redukált króm-oxid tablettá vezetési típusváltozáson megy át, az aktív oxigéntartalomnak megfelelő oxigénmennyiség hatására.

Vizgóz adszorpciója az oxidált króm-oxid tablettán csak akkor okozta az ellenállás nagyobb arányú növekedését, amikor mennyisége elérte az aktív oxigéntartalomnak megfelelő mennyiséget. Redukált tablettán nagyobb ellenállásváltozást okozott a víz adszorpció, azonban az aktív oxigéntartalommal összefüggést nem találtunk.

A széndioxidos, dinitrogén-oxidos és ammóniás adagolásokat csak a teljesség kedvéért említettük meg, kísérleti körülményeink között nem tudtunk kvantitatíve értékelhető méréseket végezni.

Nagyfokú a króm-oxid oxidációs állapotának függése a környező atmoszféra oxigén-nyomásától, ha titán-dioxidba beépítve könnyebbé tesszük az oxidáció és redukció lefolyását. A titán-dioxid n-vezető jellegét növelni tudtuk, ha redukált króm-oxidot építettünk be a titán-dioxidba, de teljesen meg is szüntethettük és p-vezetővé alakíthattuk, ha p-vezető króm-oxidot vagyis 3-nál nagyobb értékű krómot építettünk a rácsba.

Gázadszorpciós módszerünk esetleg más módszerrel, pl. termoelektromotoros erőméréssel kombinálva, alkalmasnak látszik vezetési típus-vizsgálatokra és a szennyezések beépülési mechanizmusának tisztázására.

A króm-oxiddal szennyezett titán-dioxid ellenállása hidrogén és oxigén adagolások hatására egyirányú változást szenved, míg a króm-oxid mennyisége oly kevés, hogy a titán-dioxid elektronjait a beépülési egyenlet alapján a szennyező króm-oxid defektelektronjai nem semlegesítik. Ez a helyzet 0,1 % króm-oxid esetén. Nagyobb mennyiségű króm-oxiddal szennyezve a titán-dioxidot a gázadagolások hatására maximum görbe szerint változik a minta ellenállása, elegendő nagy oxigénnyomás esetén annyi defektelektront ad a magasabb értékű króm, hogy a titán-dioxid elektronjait teljesen megsemmisíti és fölös számban lesznek defektelektronok a rendszerben. Erre mutat az, hogy a maximum után nagyobb oxigénnyomáson a rendszer ellenállása csökken.

Ezek az eredmények - bár nincsenek teljesen összhangban a Bunsen-féle analizissal - mégis betekintést engednek a króm-oxiddal szennyezett titán-dioxid rendszer állapotába. Ha pedig figyelembe vesszük, hogy az aktív oxigéntartalom milyen nagymértékben változik az oxigén parciális nyomásától függően, magyarázni lehet az eltérést.

Összefoglalás

I. Az izopropil alkohol katalitikus bontását vizsgálva az eddigi nézetek között nem tudtunk dönteni, mivel Wolkenstein elméletét a kationokkal dotált cink-oxid katalitikus hatásának változása igazolta. Hauffe nézetét, a kationokkal dotált defektvezető króm-oxidon történt katalitikus mérések alapján mondhatjuk helyesnek.

A cink-oxid katalitikus sajátságainak változása anion dotálás hatására pedig a geometriai szemléleten alapuló Schwab-Wheeler elméletnek felel meg. Mi inkább a katalizátorban levő kation és oxigén közötti kötés jellegét tartjuk a katalízis szempontjából döntő tényezőnek.

II. Kismennyiségű gázok ismételt adagolásának hatását vizsgáltuk a króm-oxid és króm-oxiddal dotált titán-dioxid minták vezetési sajátságaira. Megállapítottuk, hogy a közönséges körülmények között p-vezető króm-oxid redukáló közegben n-vezetővé válhat és ebben az esetben a kristály felületén levő oxigénhiányok az n-vezetést okozó hibahelyek. Króm-oxiddal szennyezett titán-dioxid esetén, finoman tudtuk gázadagolással szabályozni a króm-oxid oxidációs állapotát. A króm-oxid pedig attól függően, hogy milyen oxidációs állapotú, különbözőképpen épült be a titán-dioxid rácsába és a szennyezett oxid eszerint lehetett végeredményben n- vagy p-vezető.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Szabó Zoltán egyetemi tanárnak, a Magyar Tudományos Akadémia tagjának, hogy e téma kidolgozását intézetében lehetővé tette és értékes tanácsaival munkámat nagymértékben elősegítette.

Köszönetet mondok továbbá Dr. Solymosi Frigyes tudományos főmunkatársnak, a kémiai tudományok doktorának, a kísérletekben és az eredmények értékelésében nyújtott segítségéért.

Dr. Betta István egyetemi adjunktusnak és Dr. Jáky Károly egyetemi tanársegédnek baráti segítségükért szintén köszönetet mondok.

Irodalom

- 1.) Hauffe, K., Engel, J.: Z. Elektrochem. 56, 366 (1952)
- 2.) Hauffe, K.: Angewandte Chemie 67, 189 (1955)
- 3.) Wolkenstein, F.F.: Chemische Technik 11, 8, 103 (1959)
- 4.) Schwab, G.M., Schwab-Agadilis, E.: J. Am. Chem. Soc. 71, 1806 (1949)
- 5.) Frenkel, J.: Z. Physik. 35, 652 (1926)
- 6.) Wagner, C., Schottky, W.: Z. phys. Chem. 11, 163 (1930)
- 7.) Wagner, C.: J. Chem. Phys. 18, 62 (1950)
- 8.) Solymosi, F.: MTA Kémiai Oszt. Közl. 24. kötet, 1965. 379-405. old.
- 9.) Hauffe, K., Micus, G., Schlosser, E.G.: Z. Elektrochemie 61, 41 (1957)
- 10.) Hauffe, K.: Z. angew. Chemie 67, 189 (1955)
- 11.) Wolkenstein, Th.: Chem. Techn. 11, 103 (1959)
- 12.) Ottwinowski, H., Treszczanowicz, E., Ciborowski, S.: II. Congrès International de Catalyse, Paris 1960. Editions Techniq. Paris 1960. 1627.
- 13.) Bielanski, A., Derén, I., Haber, J., Sloczynski, J.: II. Congrès International de Catalyse, Paris 1960. Editions Techniq Paris 1960. 1653.
- 14.) Garner, W.E., Dowden, D.A., Garcia de la Benda, J.F.: Anales real soc. epan. fis y quim. Madrid. 50B 35 (1954)
- 15.) Matveev, K., Boreskov, G.: Problemy Kinetiki i Kataliza 8, 165 (1955)
- 16.) Wheeler, A.: Catalysis ed. by Ph.H. Emmett, Vol. 2. New York, 1955) p. 105
- 17.) Arnold, K.: Erweitertes Kolloquium über Fragen der heterogenen Katalyse. Berlin, 1962.
- 18.) Solymosi, F.: MTA Kémiai Oszt. Közl. 24. kötet, 1965. 357-377. o.
- 19.) Schwab, G.M., XVIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry (1959)

- 20.) Szabó, Z.G., Solymosi, F.: Acta Chim. Hung. 25, 145 (1960)
- 21.) Eucken, A. Naturwiss. 36, 48 (1949)
Eucken, A. Heuer, K. Z. physik. Chem. (Leipzig) 196 40 (195)
- 22.) Schwab, G.M., Jenkner, O. Leitenbertger, W.: Z. Elektrochem. 63, 461 (1959)
- 23.) Bevan, D.J.H., Schelton, J.P., Anderson, J.S.: J. Chem. Soc. 1948, 1729.
- 24.) Voltz, S.E., Weller, S.: J. Am. Chem. Soc. 75, 5227 (1953)
- 25.) Voltz, S.E., Weller, S.: Z. Phys. Chem. 5 1/2 (1955)
- 26.) Voltz, S.E., Weller, S.: J. Am. Chem. Soc. 75, 5226 (1953)
- 27.) Bevan, D.J.H., Schelton, J.P., Anderson, J.S.: J. Chem. Soc. 1948, 1729.
- 28.) Hauffe, K., Block, J.: Z. phys. Chem. 198, 232 (1951)
- 29.) Suhrmann, R., Hermann, A., Wedler, G.: Z. Phys. Chem. N.F. 35, 1/3 1962.
- 30.) Hauffe, K., Grunewald, H., Tränckler-Greese, R.: Z. Elektrochem. 56, 937 (1952)
- 31.) Szabó Z.G., Solymosi F.: Acta Chim. Hung. 25, 145 (1960)

