

CHEMIA z. 55

P.3345/40

ZYGMUNT DZIEWIĘCKI

STUDIA DOŚWIADCZALNE NAD FIZYKOCHEMICZNYMI
I KATALITYCZNYMI WŁASNOŚCIAMI PEWNYCH
TLENKÓW FERROMAGNETYCZNYCH

25-LECIE

POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 291 – GLIWICE 1970

SPIS TREŚCI

	Str.
1. WPROWADZENIE	5
1.1. Katalizatory	5
1.2. Wybór reakcji testowej	6
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA, WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	8
2.1. Preparatyka katalizatorów	8
2.1.1. Obróbka termiczna mieszaniny wodorotlenków Me i Fe	11
2.2. Analiza składu kontaktów	14
2.3. Powierzchnia kontaktów	20
2.3.1. Wnioski dotyczące mechanizmu przebiegu i kinetyki reakcji sumarycznej na podstawie danych doświad- czalnych odnoszących się do powierzchni badanych kontaktów	24
2.4. Własności elektronowe kontaktów	28
2.4.1. Ustalenie wzorów strukturalnych badanych ferrytów	29
2.4.2. Ocena położenia poziomu Fermiego wnętrza próbek serii dotowanej	34
2.4.3. Ocena położenia poziomu Fermiego powierzchni ba- danych próbek	36
2.5. Ocena energii wiązania tlenu na powierzchni badanych próbek	39
2.6. Badania kinetyki reakcji katalitycznego utlenienia wodoru na otrzymanych kontaktach	47
2.6.1. Zagadnienie precyzji pomiarów kinetyki	52
2.6.2. Wpływ procesów fizycznych na kinetykę reakcji	55
2.6.2.1. Transport masy	57
3. Dyskusja zależności występujących między fizy- kochemicznymi i katalitycznymi własnościami badanych substancji	64
3.1. Wpływ struktury krystalograficznej na aktywność badanych kontaktów	65
3.2. Rola czynnika elektronowego	70
3.3. Związek między E_a reakcji i czynnikami energetycznymi	74
4. Wnioski końcowe	77
Oznaczenia i wymiary ważniejszych wielkości	82

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 291



P.3345/40

ZYGMUNT DZIEWIĘCKI

**STUDIA DOŚWIADCZALNE NAD FIZYKOCHEMICZNYMI
I KATALITYCZNYMI WŁASNOŚCIAMI PEWNYCH
TLENKÓW FERROMAGNETYCZNYCH**

PRACA HABILITACYJNA Nr 102

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 30. VI. 1970 r.

GLIWICE 1970

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Witold Gużkowski

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej

Gliwice, ul. M. Strzody 18

PJm 320/70

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Nakł. 50+190 Ark. wyd. 4 Ark. druk. 5,38 Papier offsetowy K1.III. 70×100. 80 g
Oddano do druku 31. 7. 1970 Podpis. do druku 18. 9. 1970 Druk ukoń. w październ. 1970
Zam. 1058 24. 7. 1970 L-22 Cena zł 5,—

5. WYKONANIE

Autor składa podziękowanie Ministerstwu Oświaty i Szkolnictwa Wyższego za przyznanie stypendium na odbycie stażu naukowego w ZSRR, gdzie w Instytucie Katalizy Akademii Nauk ZSRR w Nowosybirsku-Akademgorodku mógł wykonać szereg pomiarów wymagających nowoczesnej aparatury, nie dostępnej w tym czasie w kraju.

[The following text is extremely faint and largely illegible. It appears to be a technical report or scientific paper, possibly describing catalytic reactions or experimental procedures. Some fragments are visible, such as "Wyniki pomiarów" and "Zmierzono", but the majority of the content is too light to transcribe accurately.]

1. WPROWADZENIE

1.1. Katalizatory

Celem tej pracy było znalezienie korelacji między katalitycznymi i pewnymi fizykochemicznymi własnościami badanych kontaktów.

Jako katalizatorów użyto ferrytów. Do badań użyto także SnO_2 .

Własności katalityczne SnO_2 w niektórych reakcjach utlenień opisane są w literaturze [1-4].

W literaturze opisane jest również zachowanie się złożonych tlenków ferromagnetycznych, ferrytów o wzorze MeFe_2O_4 krystalizujących w strukturze spinelu, w odniesieniu do reakcji utlenień w fazie gazowej [5] i ciekłej [6], a także jako składników katalizatorów złożonych np. przy odsiarczaniu węglowodorów [7], bądź ich odwodornieniu [8], oraz jako składnika w ogniwach paliwowych [9].

Dane powyższe nie dają jednakowoż dostatecznych podstaw do choćby przybliżonego przewidywania zachowania się ww. substancji jako katalizatorów utlenień. W przypadku ferrytów napotyka się na trudności w otrzymaniu substancji o własnościach przydatnych do badań katalitycznych. Opisane w literaturze metody otrzymywania ferrytów: ceramiczna [10], ogrzewania związków metaloorganicznych [11] • lub odpowiednica miazanin azotanów, siarko czy żelazicyjanoków [12] oraz zawiesin Fe, MeO i Fe_2O_3 [13], a także ogrzewanie mieszaniny wodorotlenków Me i Fe strąconej z soli tych metali przy pomocy NaOH lub KOH [14], prowadzą bądź do otrzymania ferrytów z domieszkami obcych faz, bądź materiałów mało przydatnych do badań katalitycznych ze względu na znikomą powierzchnię właściwą, duże skłonności do spiekania, lub znaczne utlenienie powierzchni.

Z tego powodu w pracy niniejszej użyto do badań ferrytów o znacznie korzystniejszych własnościach wynikających z zastosowanej nowej metody otrzymywania, opisaney w części doświadczalnej.

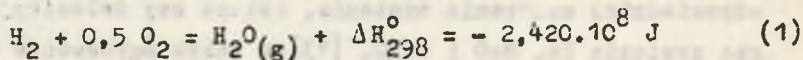
Substancje badane w tej pracy charakteryzują się niejednorodną powierzchnią, co w obszarze średnich pokryć prowadzi do otrzymania niewielkich zmian w aktywności katalitycznej przy zmianie własności fizykochemicznych wpływających na nią. W związku z tym zastosowano nowoczesną bezgradientową [15] metodę pomiarów kinetyki reakcji, znacznie zmniejszającą wpływ dyfuzji w obszarze zewnętrznym na kinetykę, oraz pozwalającą na pracę w rzeczywistości kontrolowanych warunkach temperaturowych.

Dyskusję wpływu czynników fizykochemicznych na aktywność katalityczną badanych kontaktów, przeprowadzono zarówno z punktu widzenia elektronowej jak i energetycznej teorii katalizy hetarogenicznej.

Znane są sprzeczności w ocenie (np. w przypadku kontaktów cynkowo-chromowych) czy aktywnym składnikiem mieszaniny tlenków zawierających spinel jest właśnie ta faza, czy fazy tlenków składowych. W związku z tym szczególną uwagę w niniejszej pracy zwrócono na jednorodność fazową ferrytów serii głównej, tak by nie było wątpliwości do jakiej substancji odnieść wyniki.

1.2. Wybór reakcji testowej

Zaletą użytej reakcji katalitycznego utlenienia wodoru:



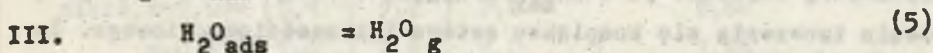
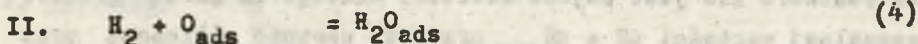
w stosunku do innych reakcji testowych (np. utlenień związków organicznych) jest poza brakiem reakcji ubocznych, jej praktyczna jednokierunkowość w zakresie stosowanych temperatur pomiaru. Stała równowagi reakcji (1) obliczona na podstawie tablicowych danych termodynamicznych waha się w zakresie temperatur $400^{\circ} \div 680^{\circ}$ od

$1,754 \cdot 10^{29}$ do $1,869 \cdot 10^{16}$, skąd $\bar{k} = \bar{k}$. K będzie znacznie większe od \bar{k} . Przyjmując dla uproszczenia, że szybkość reakcji (1) wyraża się wzorem:

$$\omega = k \cdot a_{\text{P H}_2} \cdot a_{\text{P O}_2}^{0,5} - \bar{k} \cdot a_{\text{P H}_2\text{O}} = \bar{v} - \bar{v} \quad (2)$$

i zastępując w tym wyrażeniu aktywności ciśnieniowe reagentów wyrażeniami zawierającymi stopień przereagowania i ciśnienie całkowite otrzymuje się, że $\bar{v} \geq 0,03$. \bar{v} dopiero przy wartościach stopnia przereagowania bardzo bliskich jedności. Ponieważ użyta w tej pracy metoda badania kinetyki charakteryzuje się bardzo niskimi stopniami przereagowania w jednym cyklu, reakcję (1) można w naszym przypadku uznać za jednokierunkową i zamiast ω rozpatrywać \bar{v} , co znacznie upraszcza rozważania kinetyczne.

Następną zaletą wybranej reakcji testowej jest jej przebieg przez niewielką liczbę wolnych etapów, które mogły by być limitującymi. Założono mechanizm Rideala przebiegu reakcji sumarycznej:



gdzie indeksem "ads" (także i w dalszej części pracy) oznaczono stan zaadsorbowany. Równanie (4) obejmuje etapy: $\text{H}_2 = 2 \text{ H}_{\text{ads}}$ i $2 \text{ H}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ mechanizmu Hinselwooda przebiegu reakcji sumarycznej. Gdyby ten mechanizm odgrywał istotną rolę w przebiegu reakcji sumarycznej, rozważania kinetyczne nie ulegną zmianie, a etapem limitującym szybkość byłby etap II wyrażony równaniem (4). Większa ilość etapów szybszych od wymienionych (np. reakcje jonowe) nie ma wpływu na otrzymaną postać równań kinetycznych.

Wreszcie zaletą reakcji (1) jest łatwość wymrażania produktu, prowadząca do $a_{\text{P H}_2\text{O}} = \text{const}$ i łatwiejszej analizy reagentów.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA, WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

2.1. Preparatyka katalizatorów

Dla otrzymania ferrytów Zn, Cd, Mn, Cu, Ni i Co stosowano współstrącanie wodorotlenków odpowiedniego metalu i wodorotlenku żelazowego z ok. 15% r-rów azotanów cz.d.a. tych substancji. Strącanie przeprowadzano w podwyższonej temperaturze rzędu 343° przy pomocy wodorotlenku amonu. Strącanie wykonano przy ciągłym mieszaniu i przy kontrolowanym pH roztworu. Wartość pH ma bardzo istotne znaczenie wobec tworzenia się kompleksów amoniakalnych jonów występujących na drugim stopniu utlenienia. Kompleksy te przechodzą do przesączu, zmieniając stosunek $Fe/Me = \beta$ w osadzie wodorotlenków. Ponieważ jony Me^{2+} tworzą kompleksy z różną liczbą cząsteczek amoniaku, a nie wszystkie wartości stałych nietrwałości kompleksów są znane, obliczenie ilości Me przechodzącego przy danym pH do roztworu nie jest zwykle możliwe. Dlatego za górną granicę dopuszczalnej wartości $pH = pH_{max}$ przyjęto wartość obliczoną przy założeniu tworzenia się kompleksu cztero lub sześćoamoniowego. Za dolną granicę $pH = pH_{min}$ przyjęto wartość:

$$pH_{min} = 14 - 0,5 pK_{rozp} - 0,5 \log f_+ \cdot c_{Me^{2+}} \quad (6)$$

taką, by $c_{Me^{2+}}$ w przesączu było mniejsze od $3 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$, gdyż wtedy błąd spowodowany przejściem części Me^{2+} do przesączu jest niewielki, stosunek β niewiele różni się od założonego, odpada więc konieczność dokładnego oznaczania objętości przesączu.

Optymalną wartość pH zawartą między pH_{min} i pH_{max} określano na podstawie wstępnych prób. Warunki strącania podano w tabelicy 1.

Tablica 1

Warunki współstrącania wodorotlenków Me + Fe

Żądana mieszanina wodorotlenku żelazowego z wodorotlenkiem;	pH r-ru			Stosunek mol. Fe/Me w wyjśc. r-rze azotanów	
	min	max	stos. optym.		
s. główna					
cynku	5,5	7,4	7,0	1,36	
kadmu	7,0	7,2	7,1	0,80	
manganu	7,4	9,0	8,7	1,57	
miedzi	4,5	6,9	6,2	1,88	
kobaltu	5,8	8,3	8,0	1,85	
niklu	5,0	7,3	7,0	1,35	
s. mieszana				Fe/Zn	Fe/Ni
$Zn_{0,5-Ni_x}$					
$x = 0,15$	5,7	7,1	7,0	2,72	9,00
0,25	5,7	7,1	7,0	2,72	5,40
0,35	5,7	7,2	7,0	2,72	3,86
0,50	5,7	7,2	7,0	2,72	2,70
s. dotowana					
niklu, $x=0,604$	5,1	7,2	7,0	2,68	
$x=0,831$	5,0	7,2	7,0	1,76	
kobaltu $x=0,90$	5,9	8,2	8,0	2,07	
0,95	5,8	8,3	8,0	2,00	
1,12	5,8	8,3	8,0	1,55	
1,23	5,7	8,4	8,0	1,33	
1,31	5,7	8,5	8,0	1,19	

W wyżej opisany sposób nie można było otrzymać mieszaniny wodorotlenków koniecznej do otrzymania ferrytu magnezu, gdyż strącenie $Mg(OH)_2$ wymaga wysokich wartości pH. Wodorotlenek ten otrzymywano oddzielnie, strącając go przy pomocy ok. 15% r-ru KOH z r-ru azotanu magnezu i szybko odmywając od jonów K^+ przy pomocy wielokrotne-

go wirowania zawiesiny wodorotlenku magnezu mieszanej ze stale nowymi porcjami wody destylowanej. Po upewnieniu się przy pomocy analizy fotometrycznej, że zawartość zaadsorbowanych jonów K^+ jest znikoma, osad wodorotlenku magnezu mieszano mechanicznie (na walcach stosowanych przy produkcji katalizatorów) z uprzednio otrzymanym osadem $Fe(OH)_3$ w sposób opisany na początku przy pomocy strącania amoniakiem.

Po przemyciu wodą otrzymanej mieszaniny wodorotlenków, oznaczano polarograficznie stosunek β i w razie potrzeby korygowano skład osadu dodając oddzielnie strąconego wodorotlenku żelaza lub odpowiedniego metalu, zgodnie z wyrażeniami:

$$\Delta m_{Me} = m_{Fe \text{ w os.}} (\beta_{teor}^{-1} - \beta^{-1}) + \psi_f \cdot c_{Me \text{ w f}} \quad (7)$$

$$\Delta m_{Fe} = m_{Me \text{ w os.}} (\beta_{teor} - \beta) - \beta_{teor} \sum \psi_{H_2O_m} \cdot c_{Me \text{ w } H_2O} \text{ po m} \quad (8)$$

uzyskanymi z bilansu materiałowego. We wzorach tych indeks "f" oznacza filtrat, H_2O_m wodę użytą do przemycania osadu.

Analizę przeprowadzano powtórnie i w razie potrzeby korekcję składu powtarzano. Zarówno po każdym dodaniu porcji wodorotlenku, jak i na końcu operacji, mieszaninę wodorotlenków ugniatano na walcach używanych do produkcji katalizatorów, celem homogenizacji składu. Po uzyskaniu osadu o wymaganym składzie, wyciskano w prasie walce o odpowiednich rozmiarach, które następnie krajano na kawałki odpowiedniej długości, suszono w 383° otrzymując surowiec do obróbki termicznej.

Otrzymanie wodorotlenków służących do produkcji ferrytów wieloskładnikowych, wykonywano w sposób analogiczny do opisanego powyżej. Wartości pH_{min} i pH_{max} podane dla takich wodorotlenków w tabelicy 1 odnoszą się do jonu wykazującego większą skłonność do tworzenia kompleksu lub rozpuszczania.

Celem otrzymania dwutlenku cyny metodą wodorotlenkową [16] cynę cz.d.a., rozpuszczano na gorąco na łaźni wodnej w stężonym HNO_3

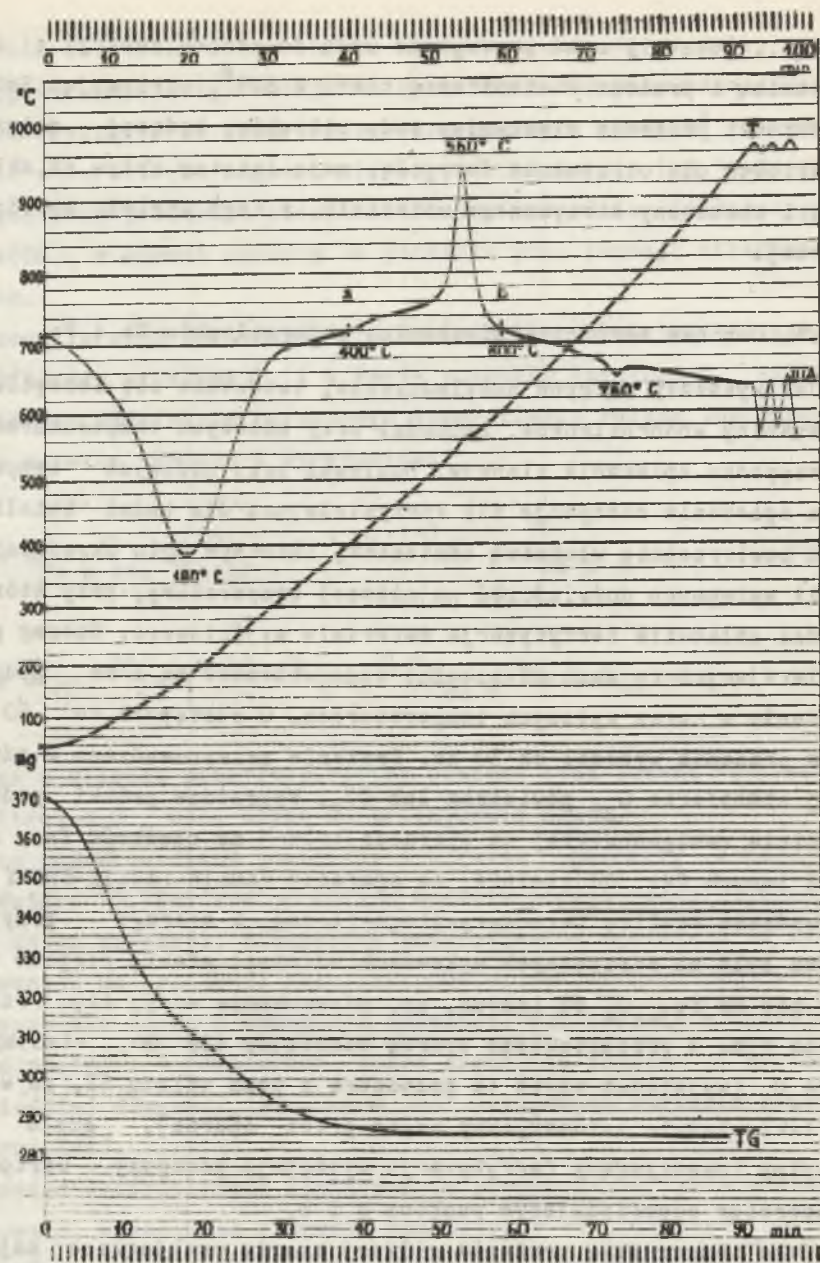
cz.d.a., powstały osad przemywano wodą do zaniku reakcji z dwu-
nyloaminą i prażono w atmosferze tlenu w 873° , otrzymując SnO_2 .

Warunki prażenia mieszaniny wodorotlenków, będącej materiałem
wyściowym dla otrzymania ferrytów, mają istotny wpływ na skład fa-
zowy i chemiczny otrzymanego materiału, z tego względu omówiono je
szerzej.

2.1.1. Obróbka termiczna mieszaniny wodorotlenków Me i Fe

Jak wykazały wstępne doświadczenia, tworzenie się ferrytów z
mieszaniny wodorotlenków, zachodzi przy niższych temperaturach niż
w przypadku spiekania tlenków. Ponieważ przy niższych temperatu-
rach spiekania otrzymuje się korzystniejszą dla badań katalitycz-
nych powierzchnię właściwą kontaktów, istotnym było określenie w
serii wstępnych doświadczeń najniższej temperatury, przy której za-
chodzi całkowita ferrytyzacja materiału wyjściowego. Szereg próbek
zawierających tę samą mieszaninę wodorotlenków Me i Fe poddawano
prażeniu w coraz wyższych temperaturach, w odstępach co 50 deg.
Czas prażenia wynosił ok 30 ks. Prażenie przeprowadzano w odpowied-
niej atmosferze O_2 , powietrza lub CO_2 . Wyprażone próbki poddawano
analizie rentgenowskiej na aparacie ДРОН-1 na obecność fazy spine-
lu i innych faz. Oddzielnie, na aparacie PAULIK-PAULIK-ERDEY prze-
prowadzana analizę termoderywatograficzną. W szeregu przypadków
można było na otrzymanych wykresach odróżnić efekty cieplne tworze-
nia się $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ od innych, np. odparowania wody, itp. Przykłado-
wo na rys. 1 przedstawiono wykres odnoszący się do otrzymywania
 CuFe_2O_4 (wyjątkowo użyto tu jednostek z poza układu SI, ze względu
na taki właśnie automatyczny zapis przez aparat), gdzie efekt
cieplny towarzyszący ferrytyzacji występuje pomiędzy wartościami
temperatur odpowiadającym punktom a i b.

Jako temperaturę prażenia głównej szarży przyjmowano najniższą
T po wystąpieniu efektu cieplnego ferrytyzacji, dla której nie
stwierdzono rentgenograficznie występowania innych faz, aniżeli spi-
nelu. W praktyce niekiedy stosowano temperaturę nieco wyższą od ob-



Rys. 1. Wyniki analizy termoderywatograficznej dla $[\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_3]$

Przebiegi: T - temperatura, DTA - efekty cieplne, TG - zmiana masy próbki

Warunki obróbki termicznej osadu mieszaniny wodorotlenków Me + Fe

Wodorotlenek żelazowy + wodorotlenek	Temp. Tammana ferrytu °K	Warunki prażenia osadu		
		τ k.s.	T °K	atmosfera
s. Główna				
cynku	790-940	21,6	900	powietrze
kadmu	-	28,8	1000	powietrze
manganu	930	21,6	1550	CO ₂
magnezu	1000	28,8	1170	tlen
miedzi	780	21,6	900	tlen
kobaltu	930	21,6	1070	CO ₂
niklu	1000	21,6	1000	powietrze
s. mieszana				
cynku+magnezu	-	28,8	1170	powietrze
cynku+magnezu+niklu	-	28,8	1170	powietrze
s. dotowana				
niklu $x = 0,604$ $j = -0,004$ -		144	1570	CO ₂
$j = 0$ -		144	1570	1% mol. O ₂ w N ₂
$j = 0,021$ -		144	1570	powietrze
$j = 0,044$ -		144	1570	tlen
$x = 0,831$ $j = -0,005$ -		144	1570	CO ₂
$j = -0,0045$		144	1570	1% mol. O ₂ w N ₂
$j = -0,0021$		144	1570	powietrze
$j = +0,0017$		144	1570	tlen
kobaltu, x dowolne	-	144	1570	n - CO ₂ , tlen -p
znaczenie x i j podano na str. 14				

liczonej w powyższy sposób, by ujednoczyć proces prażenia różnych ferrytów.

Prażenie prowadzono w reaktorze kwarcowym z przepływem gazu, oraz odprowadzeniem wody, ogrzewanym w piecu elektrycznym z automatyczną regulacją temperatury i czasu prażenia. Dla otrzymania ferrytu manganu oraz niestechiometrycznych względem tlenu ferrytów niklowych serii dotowanej, użyto łódek korundowych umieszczonych w specjalnym piecu szwedzkim z atmosferą ochronną wokół spirali, pozwalającym osiągnąć temperaturę 1800° .

Oprócz temperatury i czasu prażenia, istotnym czynnikiem wpływającym na jakość otrzymanych ferrytów była atmosfera chłodzenia i prażenia oraz sposób schładzania próbek. Na podstawie wskazówek literaturowych [10,17,18] oraz wyników wstępnych doświadczeń ustalono odpowiednie wartości tych parametrów dla poszczególnych ferrytów. Stosowane warunki prażenia przedstawiono w tablicy 2. Próbki chłodzono w sposób gwałtowny przez wsypanie ich po prażeniu do naczynia ze stali nierdzewnej zanurzonego dnem w wodzie. W ten sposób zamrażano strukturę ferrytu odpowiadającą temperaturze bliskiej temperatury prażenia. Po schłodzeniu próbki rozdrabniano w atmosferze ochronnej na frakcje potrzebne do badań katalitycznych.

2.2. Analiza składu kontaktów

Zawartość głównych składników ferrytów oznaczano klasyczną metodą wagową [19]. Poza oznaczeniami pierwiastków wchodzących w skład ferrytów wykonano oznaczenia przybliżonej koncentracji zanieczyszczeń. Metale szkodliwe oznaczano na fotometrze płomieniowym ZEISS Q-24 z acetylenowo-powietrznym źródłem wzbudzenia. Pozostałe pierwiastki oznaczono na spektrografie ZEISS MODEL III o średniej dyspersji. Wyniki analizy podano w tablicach 3 i 4. W próbkach SnO_2 wykryto zawartość In, Pb, Fe rzędu 10^{-4} do $10^{-3}\%$, Si, Cu, Ca poniżej $10^{-4}\%$ wag. Sposób wykonania analizy zawartości tlenu oraz stężenia Fe^{2+} i Co^{3+} w próbkach serii dotowanej, zawierającej ferryty $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ i $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ o różnych wartościach x i y opisano dalej, przy opisie własności elektronowych próbek dotowanych.

Tablica 3

Zawartość składników głównych w ferrytach

Substancja	Udział molowy, % molo- wych					Stos. mol. Fe/me		
	Me ₁	Me ₂	Me ₃	Fe	O	β ₁	β ₂	β ₃
s. główna								
ferryt cynku	14,3			28,5	57,2	1,99	-	-
ferryt kadmu	14,0	-	-	28,9	57,1	2,07	-	-
ferryt manganu	14,4	-	-	28,4	57,2	1,97	-	-
ferryt magnezu	14,9	-	-	28,5	56,6	1,92	-	-
ferryt miedzi	14,0	-	-	28,8	57,1	2,06	-	-
ferryt kobaltu	13,9	-	-	28,8	57,3	2,08	-	-
ferryt niklu	13,9	-	-	28,9	57,2	2,02	-	-
s. dotowana								
$Ni_x Fe_{3-x} O_{4+j}$ x=0,604	8,6	-	-	34,2	var.	3,97	-	-
x=0,831	11,9	-	-	31,0	var.	2,61	-	-
$Co_x Fe_{3-x} O_4$ x=0,90	12,9	-	-	30,0	57,1	2,33	-	-
0,95	13,6	-	-	29,3	57,1	2,16	-	-
1,12	16,0	-	-	26,9	57,1	1,68	-	-
1,23	17,6	-	-	25,3	57,1	1444	-	-
1,31	18,7	-	-	24,2	57,2	1,29	-	-
s. mieszana								
$Zn_{1-x} Mg_x Fe_2 O_4$ x=0,3	10,0	4,3	-	28,6	57,1	2,86	6,67	-
0,5	7,2	7,2	-	28,5	57,1	4,00	4,00	-
0,7	4,3	10,0	-	28,6	57,1	6,67	2,86	-
$Zn_{0,5} Mg_{0,5-x} Ni_x Fe_2 O_4$								
x=0,15	7,2	5,0	2,1	28,6	57,1	4,00	5,71	13,3
0,25	7,2	3,6	3,6	28,6	57,1	4,00	8,00	8,00
0,35	7,2	2,1	5,0	28,6	57,1	4,00	13,3	5,71
0,50	7,2	-	7,2	28,6	57,1	4,00	-	4,00

Tablica 4

Maksymalne koncentracje zanieczyszczeń w otrzymanych ferrytach

Substancja:	Zawartość metali alkalicznych w % wag (rząd)			Pierwiastki występujące w koncentracjach, % wag (rząd)		
	Li	Na	K	10^{-4} do 10^{-3}	10^{-3} do 10^{-2}	10^{-2} do 10^{-1}
s. główna						
ferryt cynku	0,02	0,05	0,05	Al, Ti, Cu, Si	-	Cr
ferryt kadmu	0,015	0,05	0,03	Al, Mn, Si	Cr	-
ferryt manganu	0,03	0,04	0,03	Al, Ti, Cu, Si	Cr	-
ferryt magnezu	0,03	0,05	0,035	Al, Ti, Cu	Si	Cr
ferryt miedzi	0,03	0,06	0,05	Al, Mn, Ti	Si, Cr	-
ferryt kobaltu	0,025	0,04	0,02	Al, Ni, Ti, Cu	Si	Cr
ferryt niklu	0,025	0,05	0,035	Al, Co, Ti, Cu	Si	Cr
s. mieszana						
ferryty Zn-Mg	0,03	0,05	0,04	Al, Ti, Cu	Si	Cr
ferryty Zn-Mg-Ni	0,03	0,05	0,04	Al, Ti, Cu, Co	Si	Cr
s. dotowane						
ferryty niklowe	0,03	0,05	0,035	Al, Co, Ti, Cu	Si	Cr
ferryty kobaltowe	0,025	0,04	0,03	Al, Ni, Ti, Cu	Si	Cr

Tablica 5

Porównanie doświadczalnych wartości stałych sieciowych "a" z literaturowymi

Substancja badana	Stała sieciowa, 10^{10} .a, m		
	doświadczalna	literaturowa	pozycja liter.
1	2	3	4
Ferryt Zn	8,426	8,424	[27]
Ferryt Cd	8,732	8,70	[28]
Ferryt Mn	8,551	8,55	[29]
Ferryt Mg	8,402	8,391	[30]

cd.tablicy 5

1	2	3	4
Ferrytu Cu	8,464	8,46	[28]
Ferryt Co	8,401	8,41	[28]
Ferryt Ni	8,362	8,36	[28]
$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	8,391	-	-
$\text{Ni}_{0,604}\text{Fe}_{2,396}\text{O}_{4+}$	8,360	-	-
$\text{Ni}_{0,831}\text{Fe}_{2,169}\text{O}_{4+}$	8,337	-	-

Tablica 6

Maksima absorpcji światła w zakresie podczerwieni

Substancja badana	Liczba falowa maksimum absorpcji $10^{-2} \cdot \lambda^{-1}, \text{ m}$		
	doświadczalna	literaturowa	pozycja liter
Ferryt Zn	555	535 i 570	[31]
Ferryt Cd	540	-	-
Ferryt Mn	550	550	[31]
Ferryt Mg	565	565	[31]
Ferryt Cu	570	-	-
Ferryt Co	575	575	[31]
Ferryt Ni	580	587	[31]

Dla analizy składu fazowego wykonano badania rentgenograficzne końcowych produktów, przy użyciu aparatu rentgenowskiego MIKROMETA f-my CHIRANA. Zastosowano kamerę proszkową DEBYE-SCHERRERA o średnicy 114,7 mm, przy użyciu promieniowania $\text{CoK}\alpha$, napięciu prądu anodowego 34 kV, natężeniu 20 mA. Próbki umieszczono w kapilarze z nitrocelulozy, czas ekspozycji wynosił 21,6-28,8 ks. Wskaźnikowanie rentgenogramów wykonano metodą graficzną. Stałe sieciowe obliczano w oparciu o równanie kwadratowe układu regularnego, wyznaczając je z dokładnością do $\pm 0,2$ pm. Aby przekonać się czy nie ma nieprze-

reagowanych substancji w fazie bezpostaciowej, badania rengenograficzne uzupełniono pomiarami liczby falowej odpowiadającej maksimum absorpcji światła w zakresie podczerwieni. Pomiary te prowadzono na spektrofotometrze ZEISS UR-20, prasując próbkę badaną ze sproszkowanym KBr. Porównanie otrzymanych wartości z literaturowymi przedstawiono w tablicy 6, a wartość stałych sieciowych w tablicy 5. Wyniki przedstawione w obu tych tablicach świadczą o co najmniej 97%-wym przereagowaniu substancji wyjściowych w kierunku ferrytów (dokładność analiz jest rzędu 3%). Niekiedy różne fazy można odróżnić pod mikroskopem, przy dużych powiększeniach. Zdjęcia wykonane przy powiększeniach 70 000 do 110 000 razy na mikroskopie elektronowym JEOL JEM 7 A (rys. 2) wykazują, że w przypadku ferrytów serii głównej obserwowane cząstki mają zbliżony kształt, nie występuje spiekanie dużych aglomeratów a skupiska podobne do przedstawionych na rys. 2 poddane analizie elektronograficznej wykazują dla danego ferrytu taki sam rozkład i intensywność prążków jak w przypadku rentgenogramów.

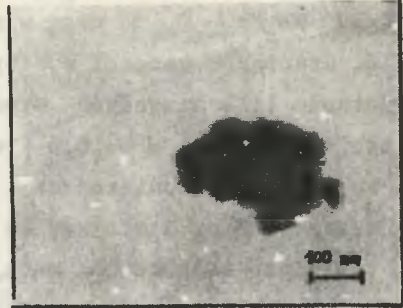
Tablica 7

Warunki istnienia ferrytów o strukturze jednofazowego spinelu

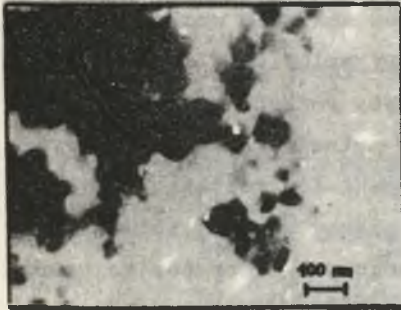
Ferryt	Granica istnienia jednofazowego ferrytu o strukturze spinelu, od strony nadmiaru:	
	Me	Fe
cynku	$ZnFe_2O_4$	Fe_3O_4
kadmu	$CdFe_2O_4$	-
manganu	Mn_3O_4	Fe_3O_4
magnezu	$0,092 MgO \cdot MgFe_2O_4$	$0,02(FeO \square) \cdot MgFe_2O_4$
miedzi	$CuFe_2O_4$	$Fe_3O_4?$
kobaltu	Co_3O_4	$0,67 \cdot Fe_3O_4 \cdot CoFe_2O_4$
niklu	$NiFe_2O_4$	$0,45 \cdot Fe_3O_4 \cdot NiFe_2O_4$



ZnFe₂O₄



CdFe₂O₄



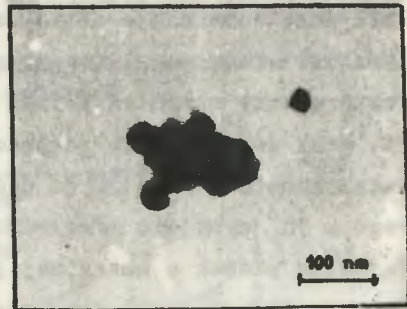
MnFe₂O₄



CuFe₂O₄



CoFe₂O₄



SnO₂

Rys. 2. Powiększenie 70 000 - 110 000 x najdrobniejszych cząstek badanych substancji serii głównej

Poza związkami typu MeFe_2O_4 , również niestechiometryczne ferryty typu $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+}$ mogą występować w postaci jednofazowego spinelu. Graniczne warunki występowania takich spineli, określone na podstawie literaturowych rozważań termodynamicznych przedstawiono w tabelicy 7, dla $x = 0$. Dla x niewiele różniących się od zera warunki te są także obowiązujące.

Z danych tabelicy 7 wynika, że dla otrzymania ferrytów niestechiometrycznych najbardziej nadają się układy Mn-Fe i Co-Fe. Wobec łatwiejszej analizy jonów kobaltu znajdujących się na różnym stopniu utlenienia, w stosunku do takichże jonów manganu, wybrano do serii dotowanej $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Wybór $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+}$ uwarunkowany był największym w stosunku do innych ferrytów zakresem zmienności x w ferrytyce niklu, przy zachowaniu struktury spinelu.

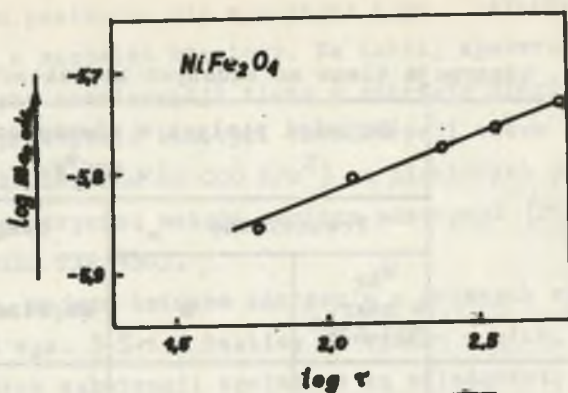
Zgodnie z regułą Mitscherlicha, ferryty różnych metali tworzą między sobą roztwory stałe o strukturze spinelu. Badania ferrytów serii mieszanej układów Zn-Mg-Fe i Zn-Mg-Ni-Fe (rentgenograficzne i elektronograficzne) wykonane w sposób opisany powyżej, potwierdziły to przypuszczenie. Wartości stałych sieciowych ferrytów tej serii przedstawiono przy omówieniu własności katalitycznych.

2.3. Powierzchnia kontaktów

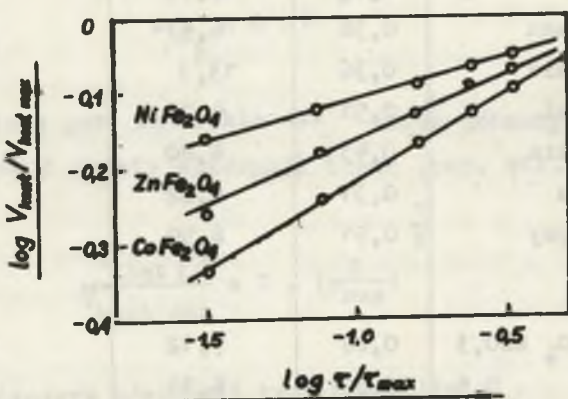
Otrzymane substancje charakteryzują się średnimi wielkościami powierzchni właściwej, wahającymi się od kilku do kilkunastu m^2/g .

Powierzchnię właściwą próbek (średnią z pomiarów przed i po reakcji przy czym te dwie wartości niewiele różniły się między sobą) wyznaczono metodą BET [20] na podstawie pomiaru adsorpcji azotu, dla którego w 78° przyjęto przekrój powierzchni $N_2 = 0,162 (\text{nm})^2$ [22]. W przypadku próbek o mniejszej powierzchni właściwej, np. ferrytów manganu i niklu z serii dotowanej, stosowano adsorpcję kryptonu, przyjmując jego przekrój powierzchni równy $0,218 (\text{nm})^2$ [21] i używając aparatury opisanej w [23]. Wartości wielkości powierzchni właściwych przedstawiono w tabelicy 18, 19 i 21.

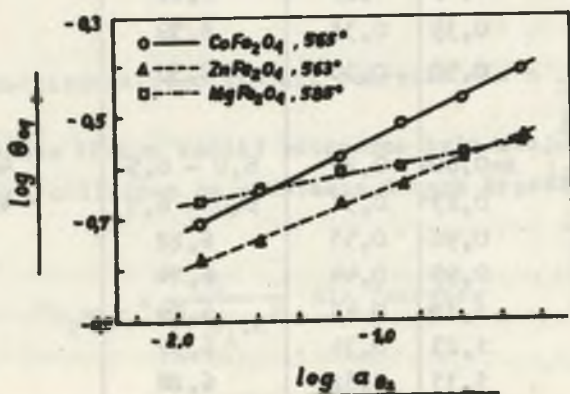
Dla rozpatrzenia zagadnienia niejednorodności powierzchni badanych substancji, przeprowadzono pomiary chemisorpcji tlenu. Do wyz-



Rys. 3. Kinetyka adsorpcji dla $NiFe_2O_4$



Rys. 4. Kinetyka chemisorpcji naładowanej elektrycznie formy tlenu na niektórych próbkach



Rys. 5. Izotermny adsorpcji dla niektórych ferrytów

Adsorpcja tlenu na badanych kontaktach .

Adsorbent	Wartości stałych w równaniach adsorpcji, w 626°K:		
	Freundlicha		Banghama-Burta współcz. w wykładniku
	θ_{sr} w zakr. 523-626°	m'	
s. Główna			
ferryt cynku	0,32	5,74	5,56
ferryt kadmu	0,40	7,70	5,00
ferryt manganu	0,38	6,43	4,25
ferryt magnezu	0,36	13,2	8,32
ferryt miedzi	0,51	4,20	-
ferryt kobaltu	0,43	4,80	4,35
ferryt niklu	0,31	6,22	9,10
dwutlenek cyny	0,51	6,90	7,70
s. mieszana			
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ x=0,3	0,28	7,12	6,12
0,5,	0,32	8,11	7,07
0,7	0,30	7,86	7,40
$\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5-x}\text{Ni}_x$ 0,15	0,31	8,14	7,60
Fe_2O_4 0,25	0,31	8,03	7,60
0,35	0,33	8,39	7,92
0,50	0,30	8,50	7,88
s. dotowana			
$\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+}$ } x=0,604	0,29	6,0 - 6,5	4,8-5,3
0,831	0,31	6,0 - 6,5	4,8-5,1
$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 0,90	0,51	6,22	4,40
0,95	0,44	6,14	4,35
1,12	0,43	6,04	4,40
1,23	0,34	6,37	4,42
1,31	0,32	6,28	4,40

znaczenia izoterm posłużono się aparaturą typu TAYLORA-STROTHERA [24] zaopatrzoną w manostat rtęciowy. Na takiej aparaturze mierzo- no również kinetykę chemisorpcji tlenu w zakresie ciśnień 100 do 2000 N/m². Dla sprawdzenia kinetyki chemisorpcji tlenu w zakresie wyższych nieco ciśnień (do 40 000 N/m²) na niektórych próbkach, po- służono się grawimetryczną metodą pomiaru adsorpcji [25] używając aparatury SARTORIUS TYP 4303.

Część wyników, mającą istotne znaczenie w dalszych rozważaniach przedstawiono na rys. 3-5 i w tablicy 8. Wynika z nich, że dla wszystkich badanych substancji spełnione są zależności:

a) równanie kinetyki adsorpcji typu Banghama-Burta:

$$m_{O_2} = C \cdot \tau^{\frac{1}{k}} \quad (9)$$

przy czym spełnione jest ono także dla zmian potencjału kontaktowe- go następujących w czasie adsorpcji tlenu (por. str. 36):

$$\frac{V_{\text{kont}} \tau}{V_{\text{kont max}}} = C \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_{\text{max}}}\right)^{\frac{1}{k}} \quad (10)$$

b) równania izoterm adsorpcji typu Freundlicha:

$$\theta = C'' \cdot a_p O_2^{\frac{1}{m}} \quad (11)$$

Dla obliczenia doświadczalnego stopnia pokrycia $\theta = n_{O_2} / n_{O_2 \text{ max}}$

(przez "n" oznaczono liczbę kmoli) potrzebna była znajomość wartoś- ci $n_{O_2 \text{ max}}$, którą obliczono na podstawie danych krystalograficz- nych:

$$n_{O_2 \text{ max}} = \frac{8}{2 \cdot N_A \cdot a^2} \quad \text{dla ferrytów} \quad (12)$$

$$n_{O_2 \max} = 0,5 \cdot \frac{1}{N_A \cdot a} \left[\frac{2}{a} + \frac{1}{c} \right] \text{ dla } SnO_2 \quad (13)$$

gdzie przez a oznaczono stałą sieciową układu regularnego, przez a i c stałe sieciowe układu tetragonalnego.

Z rozważań teorii adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych [26] wynika, że w przypadku spełniania zależności a) i b) mamy do czynienia z eksponencjalnym rozkładem funkcji rozdziału miejsc aktywnych adsorpcji:

$$\psi(q) = C \cdot \exp \left[-\frac{1}{m'} \cdot q \right] \quad (14)$$

Do obliczeń, których wyniki przedstawiono w dalszych rozważaniach, wygodniej było się nam posłużyć postacią TIOMKINA funkcji rozdziału (14), podającą związek między charakterystycznym ciepłem adsorpcji Δh_s przy $P = \text{const}$, stałą a_s z równania izotermy Langmuira zastosowanego do quasi-jednorodnych wycinków powierzchni, oraz parametrem s wskazującym na udział wycinków powierzchni o zdolności adsorpcyjnej równej lub większej od żądanej:

$$\Delta h_s = \Delta h_{\max} - m' \cdot R \cdot T \ln (1 + m'' \cdot s) \quad (15)$$

$$a_s = a_{\max} (1 + m'' \cdot s)^{-m'} \quad (16)$$

Przez m'' w powyższych równaniach oznaczono stałą.

2.3.1. Wnioski dotyczące mechanizmu przebiegu i kinetyki reakcji sumarycznej na podstawie danych doświadczalnych odnoszących się do powierzchni badanych kontaktów

Ze stwierdzonej postaci funkcji rozdziału niejednorodności oraz adsorpcji tlenu przy ciśnieniach rzędu atmosferycznego w zakresie średnich pokryć, wynika możliwość określenia postaci równania kine-

tycznego sumarycznej reakcji utlenienia wodoru na badanych kontaktach. Doprowadzenie wyrażenia na szybkość do postaci analitycznej, wymaga dodatkowego założenia, że jedna z reakcji przedstawionych równaniami (3-5) jest limitująca, i że adsorpcja wody również zachodzi w obszarze średnich pokryć. Poniżej rozpatrzono poszczególne przypadki.

a) reakcja powierzchniowa II (równanie 4) jest etapem limitującym

Szybkość etapu II będzie praktycznie równa szybkości reakcji sumarycznej i wyniesie zgodnie z podstawowym postulatem kinetyki:

$$v = \int_0^1 k_1 \cdot (\sigma_1)_{O_2} \cdot a_{P_{H_2}} ds \quad (17)$$

Uwzględniając zależności (15,16) oraz postulat liniowości w kinetyce reakcji heterogenicznych:

$$E_1 = \text{const} - \alpha \frac{1}{r} \Delta h_1 \text{ ads.} \quad \text{lub} \quad E_1 = \text{const} + \beta \frac{1}{r} \sum \Delta h_1 \text{ des.} \quad (18)$$

gdzie r = liczba cząsteczek na jaką dysocjuje zaadsorbowana substancja, otrzymuje się z równania (17):

$$v = k \cdot a_{P_{H_2}} \cdot P_{O_2} \cdot \int_0^1 \frac{(1+m'' \cdot s)^{-m'}}{1 + [\sum (a_i)_{\max} \cdot P_i] (1+m'' \cdot s)^{-m'}} ds \quad (19)$$

Całkę występującą w równaniu (19) można przekształcić w całkę Eulera o wartości:

$$\int_0^1 \frac{x}{m' \cdot m'' \cdot \sin(\alpha - \frac{1}{m'} x)} dx \quad (20)$$

i po podstawieniu do równania (19) otrzymać zależność:

$$v = k' \cdot a_{P H_2} \cdot p_{O_2} \quad (21)$$

Ze stałej równowagi adsorpcyjno-chemicznej reakcji szybkiej I można wyrazić lotność tlenu nad zaadsorbowaną warstwą przez jego aktywność ciśnieniową w fazie gazowej $a_{P O_2}$:

$$p_{O_2} = K_I \cdot a_{P O_2}^{0,5} \quad (22)$$

Wstawiając to wyrażenie do równania (21) otrzymuje się zależność v wyłącznie od danych mierzalnych doświadczalnie:

$$v = k'_{II} \cdot a_{P O_2}^{0,5} \cdot a_{P H_2} \quad (23)$$

z której wynika, że gdyby reakcję sumaryczną limitowała reakcja powierzchniowa II, winniśmy otrzymać v jako funkcję $a_{P H_2}$ wyrażonego w pierwszej potęgze, a więc reakcja była by rzędu pierwszego względem wodoru.

b) etapem limitującym jest któraś z reakcji sorpcji I lub III

W tym przypadku szybkość sumaryczna wyrazi się jednym z następujących równań:

$$v = \int_0^1 \int_0^1 (k_{ads})_i \cdot a_{P O_2}^{(1-\sigma_i)} (1 - \sigma_{ii}) ds_1 ds_2 \quad (24)$$

$$v = \int_0^1 (k_{des})_i \cdot \sigma_i H_2 O ds \quad (25)$$

Dla otrzymania wyrażeń z obliczonymi wartościami całek, postąpiono analogicznie jak w przypadku a), otrzymując:

$$v = k'_{ads} \cdot a_{P O_2} \cdot p_{O_2} - \left(\alpha - \frac{1}{m}\right) \quad (26)$$

gdy etapem limitującym jest adsorpcja tlenu, oraz:

$$v = k_{des} \cdot p_{H_2O} \left(\beta + \frac{1}{m}\right) \quad (27)$$

gdy etapem limitującym szybkość reakcji sumarycznej, jest desorpcja produktu, tj. wody.

W przypadku adsorpcji jako etapu limitującego, sumaryczna reakcja II + III jest znacznie szybsza niż I, ustala się więc równowaga adsorpcyjno-chemiczna, ze stałą:

$$K_{II + III} = \frac{a_{P H_2O}}{a_{P H_2} \cdot p_{O_2}} \quad (28)$$

z której lotność tlenu można wyrazić przy pomocy aktywności ciśnieniowych w fazie gazowej i podstawić do równania (26).

Analogicznie, gdy etapem limitującym jest desorpcja wody, dla sumy szybkich reakcji I + II można napisać:

$$K_{I + II} = \frac{p_{H_2O}}{a_{P H_2} \cdot a_{P O_2} \cdot 0,5} \quad (29)$$

skąd obliczoną lotność p_{H_2O} wody podstawiono do równania (27). Po zgrupowaniu wszystkich stałych, otrzymuje się:

$$v = k'_I \cdot a_{H_2O}^{\alpha - \frac{1}{m}} \cdot a_{P O_2} \cdot a_{P H_2}^{\alpha - \frac{1}{m}} \quad (30)$$

w przypadku gdy adsorpcja limituje szybkość, i:

$$v = k'_{III} \cdot a_{P O_2}^{0,5(\beta + \frac{1}{m})(\beta - \frac{1}{m})} \cdot a_{P H_2}^{\beta - \frac{1}{m}} \quad (31)$$

dla desorpcji limitującej szybkość

Ponieważ wartości $(\alpha - \frac{1}{m})$ i $(\beta + \frac{1}{m})$ występujące w równaniach 18 30,31) mogą zmieniać się od 0 do 1 bez końca przedziału, w przypadkach gdy etapem limitującym szybkość reakcji jest etap sorpcji, otrzymuje się zależność v od $a_{P H_2}$ wyrażoną w potęgze ułamkowej.

Na podstawie doświadczalnych pomiarów kinetyki reakcji utlenienia wodoru, można wywnioskować, który z etapów wyrażonych równaniami (3-5) jest limitujący.

Rozróżnienie czy etapem limitującym jest reakcja I czy III, jest trudne na podstawie samych tylko pomiarów kinetyki. Można bowiem pracować tylko z mieszaninami wejściowymi substratów poniżej granicy wybuchowości (albo nie więcej jak ok. 6% mol. H_2 , albo niemniej niż 97% H_2) i wtedy bądź ciśnienie O_2 będzie const, co spowoduje nierozróżnialność równań (31) i (30) (przy wymrażaniu wody, skąd $a_{P H_2 O} = \text{const}$), bądź przy mieszaninie bogatej w wodór zacznie następować szybka redukcja kontaktu i zmiana jego aktywności.

Dlatego, poza badaniami kinetycznymi wydawało się nam celowe m.in. przeprowadzenie badań własności półprzewodnikowych kontaktów gdyż zależność E_a od E_r jest różna w przypadku limitowania szybkości bądź przez adsorpcję, bądź przez desorpcję.

2.4. Własności elektronowe kontaktów

Poza SnO_2 , dla którego można posłużyć się zwykłym szerokopasmowym modelem przewodnictwa [32], pozostałe badane substancje nale-

żą do grupy opisanych przez VERWEY, a [33] półprzewodników o wartościowości indukowanej, dla których koncentracja nośników elektryczności ściśle związana jest ze stężeniem jonów:

$$n = c_{\text{Fe}^{2+}} \quad p = c_{\text{Me}^{3+}} \quad (32)$$

przy założeniu, że w tych samych położeniach krystalograficznych sieci spinelu obecne są też jony Fe^{3+} , bądź Me^{2+} . Z tego powodu przeanalizowano poniżej strukturę poszczególnych próbek i wykonano oznaczenia jonów Fe^{2+} , Co^{3+} oraz tlenu niestechiometrycznego, mające na celu ustalenie wzoru strukturalnego ferrytów badanych.

2.4.1. Ustalenie wzorów strukturalnych badanych ferrytów

Zgodnie z wynikami analizy chemicznej (tablica 3) w ferrytach Cd, Cu, Co i Ni serii głównej występuje nadmiar Fe w stosunku do stechiometrii, przy czym jest on bardzo niewielki. Ponieważ analiza strukturalna nie wykazała obecności faz różnych od spinelu, przyjęto, że ww. ferryty są idealnym roztworem stałym ściśle stechiometrycznego ferrytu MeFe_2O_4 oraz Fe_3O_4 o strukturze spinelu. Rozkład jonów w poszczególnych miejscach sieci krystalicznej zarówno MeFe_2O_4 jak i Fe_3O_4 oznaczony na podstawie badań rentgenograficznych, neutronograficznych i absorpcji światła jest znany z danych literaturowych: dla ferrytów Ni i Zn [34], Mn [35], Mg [36], Cu [37] Co [38,39], oraz Fe_3O_4 [39,40].

Na podstawie tych danych, oraz biorąc pod uwagę osobliwości struktury ferrytu magnezu [36], obliczono rozkład jonów w poszczególnych węzłach sieci spinelu ferrytów serii głównej, zamieszczony w tablicy 9. Przyjęto, że ferryt manganu, zgodnie z danymi tablicy 7 jest idealną mieszaniną jednofazową MnFe_2O_4 i Mn_3O_4 , którego strukturę opisano w [35]. Zgodnie z danymi tablicy 7 ferryt cynku może być jedynie dwufazową mieszaniną ZnFe_2O_4 i ZnO. Ponieważ zawartość fazy ZnO nie przekracza 0,182% wag., zanedbano obecność tej fazy i przyjęto że ferryt cynku jest idealnym ZnFe_2O_4 .

Wzory strukturalne otrzymanych ferrytów

Wzór sumaryczny	Rozkład jonów w sieci spinelu, kmol/kmol ferrytu									
	luki tetraedr.		luki oktaedryczne				□	międzyw.		Sieć tlenowa
	A		B					Mo ²⁺	Fe ³⁺	O ²⁻
	Mo ²⁺	Fe ³⁺	Mo ²⁺	Fe ²⁺	Mo ³⁺	Fe ³⁺		Mo ²⁺	Fe ³⁺	O ²⁻
s. główna										
ZnFe ₂ O ₄		-	-	-	-	2	-	-	-	4
CdFe ₂ O ₄	0,977	0,023	-	0,023	-	1,997	-	-	-	4
MnFe ₂ O ₄	0,8	0,2	0,21	0,19	-	1,6	-	-	-	4
MgFe ₂ O ₄	0,317	0,683	0,685	0,04	-	1,275	-	0,024	-	4
CuFe ₂ O ₄	0,056	0,944	0,924	0,02	-	1,056	-	-	-	4
CeFe ₂ O ₄	-	1	0,975	0,025	-	1	-	-	-	4
NiFe ₂ O ₄	-	1	0,993	0,007	-	1	-	-	-	4
s. dotowana										
Ni _{0,604} Fe _{2,396} O ₄	-	1	0,605	0,404	-	0,991	-	-	0,003	4
Ni _{0,604} Fe _{2,396} O ₄	-	1	0,604	0,396	-	1	-	-	-	4
Ni _{0,604} Fe _{2,396} O ₄	-	1	0,601	0,352	-	1,031	0,0157	-	-	4
Ni _{0,604} Fe _{2,396} O ₄	-	1	0,597	0,305	-	1,065	0,0326	-	-	4
Ni _{0,831} Fe _{2,169} O ₄	-	1	0,832	0,179	-	0,989	-	-	0,0038	4
Ni _{0,831} Fe _{2,169} O ₄	-	1	0,832	0,178	-	0,990	-	-	0,0034	4
Ni _{0,831} Fe _{2,169} O ₄	-	1	0,832	0,173	-	0,995	-	-	0,0016	4
Ni _{0,831} Fe _{2,169} O ₄	-	1	0,832	0,166	-	1,001	0,0013	-	-	4
Co _{0,90} Fe _{2,10} O ₄	-	1	0,90	0,10	-	1	-	-	-	4
Co _{0,95} Fe _{2,05} O ₄	-	1	0,95	0,05	-	1	-	-	-	4
Co _{1,12} Fe _{1,88} O ₄	-	-	1,00	-	0,12	0,88	-	-	-	4
Co _{1,23} Fe _{1,77} O ₄	-	1	1	-	0,23	0,77	-	-	-	4
Co _{1,31} Fe _{1,69} O ₄	-	1	1	-	0,31	0,69	-	-	-	4

rozkład jonów w ferrytach serii mieszannej jest sumą rozkładów w dwuskładnikowych ferrytach składowych

Dla ustalenia struktury ferrytów serii mieszanej przyjęto założenie o tworzeniu jednofazowych roztworów stałych poszczególnych ferrytów dwuskładnikowych (patrz str. 11), zaś dla serii dotowanej wykonano pewne dodatkowe oznaczenia analityczne.

Tablica 10

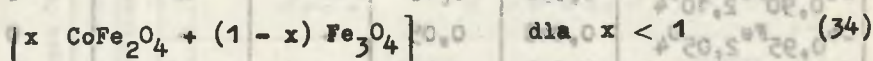
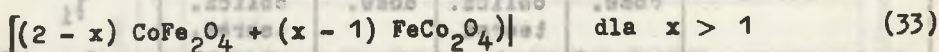
Zawartość Fe^{2+} , Me^{3+} i tlenu nadmiarowego w próbkach serii dotowanej

Substancja badana	Zawartość jonów (w kmol) przypadająca na 1 kmol ferrytu				Tlen nadmiarowy 0 1
	Fe^{2+}		Co^{3+}		
	dośw.	oblicz. teoret.	dośw.	oblicz. teoret.	
$Co_{0,90}Fe_{2,10}O_4$	0,098	0,10	-	-	0
$Co_{0,95}Fe_{2,05}O_4$	0,048	0,05	-	-	0
$Co_{0,975}Fe_{2,025}O_4$	0,024	0,025	-	-	0
$Co_{1,12}Fe_{1,88}O_4$	-	-	0,13	0,12	0
$Co_{1,23}Fe_{1,77}O_4$	-	-	0,21	0,23	0
$Co_{1,31}Fe_{1,69}O_4$	-	-	0,29	0,31	0
$Ni_{0,604}Fe_{2,396}O_{4+1,1}$					
próbka 1	-	-	-	-	- 0,0044
próbka 2	-	-	-	-	+ 0,0003
próbka 3	-	-	-	-	+ 0,0212
próbka 4	-	-	-	-	+ 0,0438
$Ni_{0,831}Fe_{2,169}O_{4+1,1}$					
próbka 1	-	-	-	-	- 0,0054
próbka 2	-	-	-	-	- 0,0044
próbka 3	-	-	-	-	0,0022
próbka 4	-	-	-	-	+ 0,0017

Oznaczenie zawartości Fe^{2+} wykonano metodą manganometryczną [4] po rozpuszczeniu próbki w atmosferze CO_2 w mieszaninie kwasu siar-

kowego i fosforowego. Zawartość Co^{3+} oznaczono metodą opisaną przez ALEKSIEJEWSKIEGO i wsp. [42], polegającą na utlenieniu jonów Cl^- z kwasu solnego, w którym rozpuszczono próbkę, do Cl_2 i następnym wydzieleniu J_2 z r-ru KJ przez Cl_2 . Zawartość jodu oznaczono tiosiarczanem.

Otrzymane wyniki wskazują, że analitycznie otrzymane zawartości jonów Fe^{2+} i Co^{3+} (tablica 10) w próbkach $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bardzo niewiele różnią się od wartości jakie można przewidzieć teoretycznie, przyjmując że $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ jest idealnym roztworem stałym następujących spineli:



przy czym rozkład jonów w FeCo_2O_4 jest znany z [39,42].

Postępując analogicznie jak w przypadku ferrytów serii stechiometrycznej, obliczono podany w tablicy 9 rozkład jonów w próbkach $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Zgodność danych analitycznych z teoretycznymi dla $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ przemawia za poglądem, że nie mogą występować obok siebie równocześnie większe koncentracje Fe^{2+} i Co^{3+} , a więc że mamy do czynienia z próbkami skompensowanymi. Zgodnie zresztą z [43], para jonów $\text{Co}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ jest niestabilna wobec ΔG_{298}° reakcji:



wynoszącego $-1,35 \cdot 10^8$ J/kmol. W równaniu (35), podobnie jak w tablicach 1 i tekście dalszej części pracy przez |B| oznaczono oktaedryczne luki sieci tlenowej spinelu. Przez |A| dalej oznaczono luki tetraedryczne.

Podobne zupełnie zależności zachodzą dla ferrytów niklowych, których skład może być w naszym przypadku przedstawiony sumą równania

(34) odniesionego do NiFe_2O_4 i Fe_3O_4 oraz odpowiedniej ilości defektów sieci (wakansji lub jonów międzywęzłowych) zależnych od ilości tlenu nadmiarowego } .

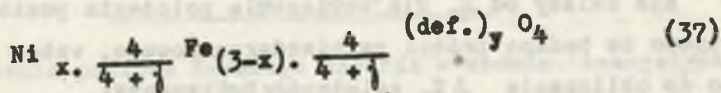
Odważoną dokładnie ilość próbki ferrytu $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ zredukowano wodorem w specjalnie przystosowanym do tego celu derywatografie w 1173° , do otrzymania stałej masy zredukowanych metali m_2 . Zważając naważkę próbki ferrytu m_1 oraz masę molową M , stechiometrycznego względem tlenu ferrytu $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, można było z bilansu materiałowego określić wartość } :

$$\} = \frac{1}{m_2} [0,06250 \cdot M (m_1 - m_2) - 4] \quad (36)$$

Odpowiednie wartości dla poszczególnych próbek przedstawiono w tablicy 10. Przy użyciu naważek ferrytu rzędu 5 g metodyka ta pozwala oznaczyć wartość } z dokładnością $\pm 0,0008$.

Znajomość wartości } daje podstawę do obliczenia koncentracji defektów sieci, którymi w przypadku } > 0 są wakansje kationowe □ a w przypadku } < 0 międzywęzłowe jony Fe_1^{3+} . Zaniedbano obecność innych defektów w porównaniu z tymi dominującymi.

Przedstawiając wzór zdefektowanego ferrytu nikiel w postaci:



równoważnej wzorowi $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+y}$, oraz biorąc pod uwagę, że suma wszystkich elementów (Ni, Fe, defekty) poza tlenem w cząsteczce ferrytu napisanego w postaci (37) winna wynosić 3, z warunku:

$$x \cdot \frac{4}{4+y} + 3 - x \frac{4}{4+y} + y = 3 \quad (38)$$

obliczono:

$$y = \frac{3 \cdot \} }{4 + \} } \quad (39)$$

Stosując równania (34,37) i wuwzględniając bilans materiałowy oraz elektroobojętność kryształu jako całości, a także określoną koncentrację ładunku w równoważnych położeniach krystalograficznych sieci spinelu, obliczono rozkład jonów i defektów, przedstawiony w tabelicy 9 dla ferrytów niklu serii dotowanej.

2.4.2. Ocena położenia poziomu Fermiego wnętrza próbek serii dotowanej

Posłużono się modelem, użytym przez JONKER' a [44] dla objaśnienia przewodnictwa i efektu Halla próbek $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ o x niewiele różniących się od jedności, otrzymanych na drodze spiekania Fe_2O_3 z CoCO_3 . Istotą tego wąskopasmowego modelu jest stwierdzenie, że w procesie przewodnictwa biorą udział bądź elektrony przy przejściu $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ zachodzącym w próbkach o $x < 1$ po dostarczeniu energii przewyższającej poziom Fe^{2+} o wartość RT bądź dziury elektronowe przy przejściu $\text{Co}^{2+} + h \longrightarrow \text{Co}^{3+}$ przy energii leżącej o $6 RT$ poniżej położenia poziomu Co^{2+} , dla próbek o $x > 1$

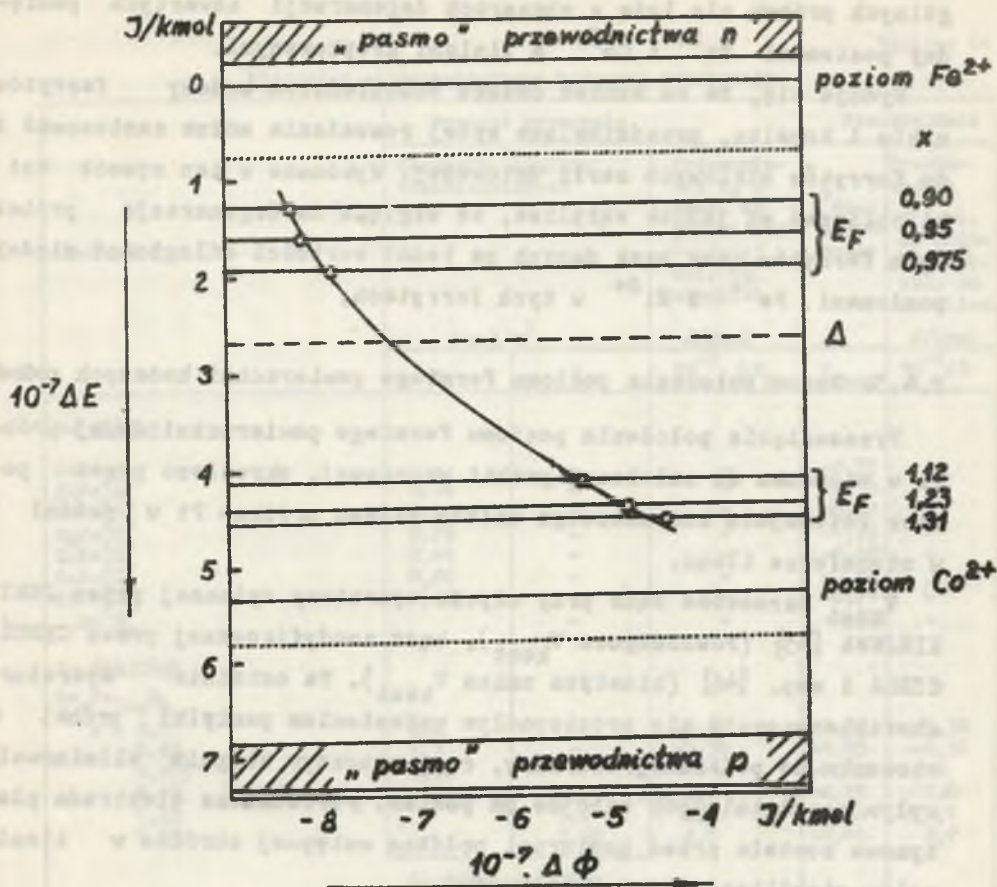
Tworzą się więc jakby pseudopasma "przewodnictwa" elektronowego lub dziurowego, poglądowo przedstawiono na rys. 6. Podana przez JONKER' a odległość $2\Delta = 5,3 \cdot 10^7$ J/kmol między poziomami Fe^{2+} i Co^{2+} nie zależy od x . Dla obliczenia położenia poziomu Fermiego, założono że badane próbki są niezdegenerowane, wobec czego zastosowano do obliczenia ΔE_F zależność Boltzmann'a:

$$\Delta E_F = RT \ln \frac{c_D}{n} \quad \text{dla próbek typu n} \quad (40)$$

$$\Delta E_F = RT \ln \frac{p}{c_A} \quad \text{dla próbek typu p} \quad (41)$$

Koncentracje nośników obliczono na podstawie zależności (32) i danych tabelicy 9, koncentracje donorów c_D i akceptorów c_A na podstawie danych analitycznych z tabelic 9 i 10 oraz rentgenograficznych z tabelicy 5, jako:

$$c_D = \frac{8(2-x)}{N_A \cdot a^3} \quad c_A = \frac{8x}{N_A \cdot a^3} \quad (42)$$



Rys. 6. Położenie poziomu Fermiego wnętrza w modelu energetycznym $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

"Pasma" przewodnictwa oddalone są od położenia poziomów Fe^{2+} i Co^{2+} o wartość energii potrzebną dla zajęcia tunelowego mechanizmu przeniesienia ładunku do sąsiedniego jonu w analogicznym położeniu krystalograficznym. Krzywa przedstawia zależność zmian pracy wyjścia nośników (mierzoną w próżni) od położenia E_F wnętrza

Przesunięcie ΔE_F liczone było w stosunku do poziomu Fe^{2+} lub Co^{3+} w zależności od typu próbki, za kierunek dodatki przyjęto kierunek od poziomu Fe^{2+} do poziomu Co^{3+} . Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 6 i dalej zamieszczonej tablicy 11. Jak wynika z rysunku 6, założenie o niezdegenerowaniu próbek jest słuszne, gdy E_F poszcze-

gólnych próbek nie leżą w obszarach degeneracji zawartych pomiędzy poziomami Fe^{2+} i Co^{3+} a liniami kropkowanymi.

Wydaje się, że na skutek dużego podobieństwa budowy ferrytów niklu i kobaltu, przedstawione wyżej rozważania można zastosować i do ferrytów niklowych serii dotowanej. Wykonane w ten sposób wyniki obliczeń są jednak wątpliwe, ze względu na degenerację próbek tych ferrytów oraz brak danych na temat wartości odległości między poziomami Fe^{2+} i Ni^{2+} w tych ferrytach.

2.4.3. Ocena położenia poziomu Fermiego powierzchni badanych próbek

Przesunięcie położenia poziomu Fermiego powierzchni danej próbki w stosunku do założonej próbki wzorcowej, określono przez pomiar potencjału kontaktowego układu badana próbka - Pt w próżni i w atmosferze tlenu.

V_{kont} oznaczono bądź przy użyciu aparatury opisanej przez JENIKIEJEWĄ [45] (równowagowa V_{kont}), bądź zmodyfikowanej przez CHRUSCIELA i wsp. [46] (kinetyka zmian V_{kont}). Ta ostatnia aparatura charakteryzowała się prostopadłym ustawieniem pastylki próbki w stosunku do podłużnej osi rury, co w znacznym stopniu eliminowało wpływ pasożytniczych nabożów na pomiar. Porównawcza elektroda platynowa została przed pomiarami poddana wstępnej obróbce w tlenie celem stabilizacji jej potencjału.

Z zależności

$$\bullet \cdot V_{kont} = \phi_{próbkki} - \phi_{Pt} \cong E_F \text{ pow.pr} - E_F \text{ pow.Pt} \quad (43)$$

wynika możliwość oceny E_F pow próbki.

Wyniki pomiarów kinetyki zmian potencjału kontaktowego w czasie adsorpcji tlenu pod stałym ciśnieniem 1333 N/m^2 wskazują na spełnianie równania:

$$V_{kontr} = V_{kont} \text{ eq } [1 - \exp(-k' \cdot \tau)] \quad (44)$$

Własności półprzewodnikowe badanych substancji

Substancja	Wnętrze kryształu		Powierzchnia		
	Stężenie nośników większościowych		Przesunięcie E_F w stos. do próbki najbardziej zbliż. do stechiom.	V_{kont} układu pr-Pt	Przesunięcie Φ w wt. do próbki najb. zbliż. do stechiom
	kmol/m ³				
	n	p	$10^{-7} \Delta E_F$	V_{kont}	$10^{-7} \Delta \Phi$
s. główna					
ZnFe ₂ O ₄	-	-	-	-0,53	-
CdFe ₂ O ₄	0,46	-	-	-0,30	-
MnFe ₂ O ₄	4,0	-	-	-0,42	-
MgFe ₂ O ₄	0,89	-	-	-0,75	-
CuFe ₂ O ₄	0,44	-	-	+0,065	-
CoFe ₂ O ₄	0,56	-	-	-0,82	-
NiFe ₂ O ₄	0,16	-	-	-0,71	-
Sn ₂ O ₃	-	-	-	-0,83	-
s. dotowana					
Co _x Fe _{3-x} O ₄					
x = 0,90	2,2	-	-0,68	-0,86	-0,38
0,95	1,1	-	-0,34	-0,85	-0,30
0,975	0,56	-	0	-0,82	0
1,12	-	2,7	2,2	-0,55	2,6
1,23	-	5,2	2,5	-0,50	3,1
1,31	-	7,00	2,6	-0,44	3,7
Stężenie defektów kmol/m ³					
	Fe _i ³⁺	$\square B $			
Ni _{0,604} Fe _{2,396} O _{4+j}					
j = 0,004	9,2	0,06 0,86-	-0,01	-0,85	0,1
0	9,0	-	0	-0,86	0
0,021	8,0	- 0,36	0,04	-0,84	0,2
0,044	6,9	- 0,74	0,10	-0,84	0,2
Ni _{0,831} Fe _{2,169} O _{4+j}					
j = -0,005	4,1	0,09 -	-0,01	-0,81	-0,1
-0,004	4,1	0,08 -	-0,01	-0,80	0
-0,002	4,0	0,04 -	0	-0,80	0
-0,002	3,8	- 0,03	0,02	-0,81	-0,1

Tablica 12

Adsorpcja naładowanej elektrycznie formy tlenu na badanych próbkach

Próbka badana	Potencjał kontaktowy układu próbka - platyna w tlenie V_{kont} V	Wzrost pracy wyjścia elektro-nów w stos. do tego samego układu w próżni $10^{-7} \Delta\Phi_{\text{ads}}$ J/kmol	Zmiana pracy wyjścia w tlenie w stos. do próbki o składzie najb. zbli. do stechiom. $10^{-7} \Delta(\Delta\Phi_{\text{ads}})$ J/kmol
s. Główna			
ZnFe ₂ O ₄	0,41	9,1	-
CdFe ₂ O ₄	0,43	7,1	-
MnFe ₂ O ₄	0	4,1	-
MgFe ₂ O ₄	0,14	8,6 - po 3,6 ks	-
CuFe ₂ O ₄	-0,09	1,54 + po 20 s	-
CoFe ₂ O ₄	0,62	1 4	-
NiFe ₂ O ₄	0,67	1 3	-
SnO ₂	0,44	1 2	-
s. dotowana			
Co _x Fe _{3-x} O ₄			
x = 0,90	0,62	14	0
0,95	0,63	14	0
0,975	0,62	14	0
1,12	0,66	12	- 2
1,23	0,69	11	- 3
1,31	0,72	11	- 3
Ni _{0,604} Fe _{2,396} O _{4+j}			
j = - 0,004	0,67	15	0
0	0,66	15	0
0,021	0,67	14	- 1
0,044	0,66	14	- 1
Ni _{0,831} Fe _{2,169} O _{4+j}			
j = - 0,005	0,67	14	0
- 0,004	0,68	14	0
- 0,002	0,66	14	0
0,002	0,68	14	0

przez wszystkie próbki serii głównej, z wyjątkiem ferrytu miedzi, co w efekcie prowadzi do równania kinetyki adsorpcji naładowanej formy tlenu typu wyrażenia (10). Dla ferrytu miedzi obserwuje się początkowo wzrost wartości V_{kont} , po czym spadek. Prawdopodobnie związane jest to z częściowym rozkładem ferrytu miedzi w czasie trwania obróbki wstępnej w próżni, co prowadzi do częściowej redukcji związku. Dane STAFIEJEWEJ [47] wskazują na możliwość powstawania w tych warunkach mieszaniny ferrytów o składzie $CuFe_2O_4$, $CuFeO_2$ i Cu

$$1 - \frac{x}{2(1-x)} \text{ Fe} + \frac{x}{2(1-x)} \text{ O}_4, \text{ przy czym dwa ostatnie}$$

nie krystalizują w strukturze spinelu. Związek ostatni posiada skład zależny od $a_p O_2$, co może prowadzić do wahań w ustalaniu się V_{kont} .

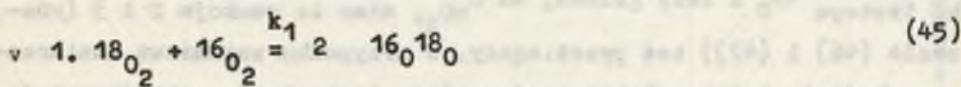
Wartości równowagowe V_{kont} w próżni i tlenie przedstawiono w tabelicach 11 i 12, gdzie też podano zmiany E_F towarzyszące adsorpcji i zmiany E_F w stosunku do próbek o składzie najbardziej zbliżonym do stechiometrycznego. Kierunek zmian V_{kont} w przypadku adsorpcji jest zgodny z przewidywaniami teorii. Na rys. 6 przedstawiono też zależność E_F^{pow} od E_F wnętrza dla próbek ferrytu kobaltu, świadcząca o braku prostoliniowej zależności między tymi wielkościami.

2.5. Ocena energii wiązania tlenu na powierzchni badanych próbek

Próby doświadczalnego oznaczenia energii wiązania tlenu powierzchniowego na powierzchni ferrytów nie dały rezultatów. Z tego względu przy interpretacji wyników pomiarów aktywności posłużono się przybliżoną oceną tej energii.

Powodzeniem natomiast zakończyła się próba oceny energii wiązania tlenu na powierzchni próbek SnO_2 , przy pomocy oznaczenia energii aktywacji reakcji izotopowej wymiany tlenu.

W zależności od warunków mogą przebiegać wszystkie lub niektóre z następujących reakcji:



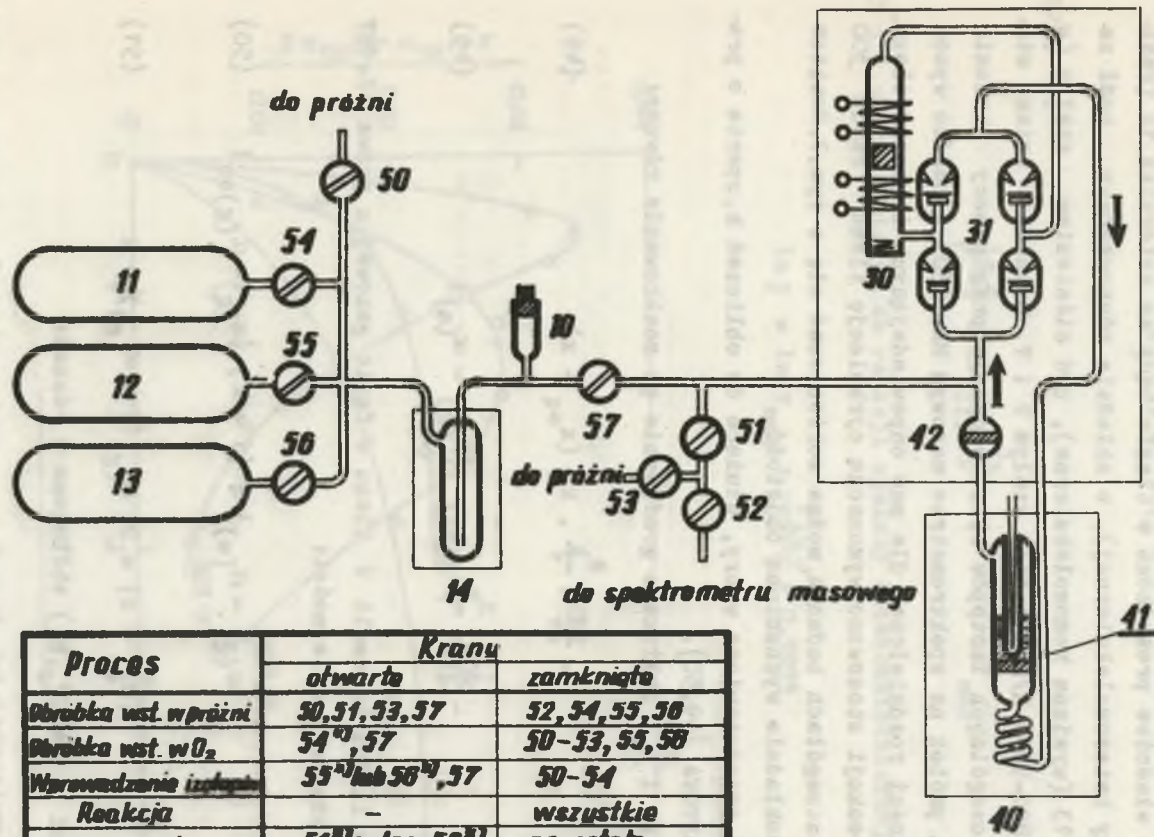
$$2. \text{}^{18}\text{O}_2 + \text{}^{16}\text{O} |0| \stackrel{k_2}{=} \text{}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + \text{}^{18}\text{O} |0| \quad (46)$$

$$3. \text{}^{18}\text{O}_2 + 2 \text{}^{16}\text{O} |0| \stackrel{k_3}{=} \text{}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + 2 \text{}^{18}\text{O} |0| \quad (47)$$

Symbol $O |0|$ oznacza tlen sieciowy. Względny natury eksperymentalnej skłaniają autorów prac podanych w literaturze [48] do przyjęcia za miarę służącą do obliczenia $E_{\text{wiąz } O}$ na powierzchni, energii aktywacji tzw. wymiany homomolekularnej, dla której $k_I = k_1 + k_2 + k_3$, jednakowoż wydaje się, że w przypadku nierównocенności wartości, E_1, E_2, E_3 odpowiadających równaniom (45-47) należy uwzględnić czy w reakcji utlenienia będzie brał udział głównie tlen zaadsorbowany (wtedy miarą $E_{\text{wiąz } O}$ będzie E_1) czy też sieciowy (miarą będzie E_2 lub E_3 , w zależności od mechanizmu reakcji utlenienia).

W naszym przypadku oznaczono zarówno E_I , jak i poszczególne wartości $E_{1,2,3}$ znając E_{II} z badań tzw. heteromolekularnej wymiany izotopowej.

W zależności od rodzaju zamierzonego badania stosowano różną standaryzację próbek. Standaryzację prowadzono w aparaturze pomiarowej przedstawionej na rys. 7, ogrzewając próbkę w 973° początkowo pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 10^{-2} N/m^2 przez 7,2 ks, po czym w atmosferze tlenu pod ciśnieniem $1,4 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$. Czas tej drugiej obróbki i skład izotopowy użytego tlenu zależał od tego czy następnym etapem było badanie homo czy hetero molekularnej wymiany izotopowej tlenu. W pierwszym przypadku używano tlenu wzbogaconego w izotop ^{18}O ($\alpha = 0,5000$ x = 0,2365, gdzie x = ułamek molowy cząsteczek izotopu $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) mieszczącego się w zbiorniku 13 (tzw. mieszanina nierównowagowa, gdyż skład gazu względem cząsteczek izotopu $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ nie odpowiadał warunkom równowagi) i dotąd prowadzono standaryzację, zmieniając kilkakrotnie porcje tlenu, aż skład izotopowy przypowierzchniowej warstwy SnO_2 równy był składowi tlenu o $\alpha = 0,5000$. W ten sposób, we właściwych badaniach nie było ubytku izotopu ^{18}O z fazy gazowej do SnO_2 , mimo że reakcje 2 i 3 (równania (46) i (47)) też przebiegały. W przypadku natomiast zamierzonego badania heteromolekularnej wymiany izotopowej standaryzację



Proces	Kranu	
	otwarte	zamknięte
Obrobka wst. w próżni	50, 51, 53, 57	52, 54, 55, 58
Obrobka wst. w O ₂	54 ^{*)} , 57	50-53, 55, 58
Wprowadzenie izolopu	55 ^{*)} lub 56 ^{*)} , 57	50-54
Reakcja	-	wszystkie
Odbiór prób	51 ^{*)} potem 52 ^{*)}	pozostałe

^{*)} chwilowo

Rys. 7. Schemat aparatury do pomiarów kinetyki reakcji izotopowej wymiany tlenu

14 10 - manometr, 14 - wymiararka, 30 - pompa cyrkulacyjna, 40 - reaktor, 41 - spiek 42 - filtr, 50-57-
 kranu. Próbkę do analizy pobiera się z przestrzeni między kranami 51, 52 i 53

prowadzono w zwykłym tlenie mieszczącym się w zbiorniku 11, gdyż właśnie chodziło o zapewnienie możliwości wymiany ^{18}O z fazy gazowej z powierzchnią.

Badania właściwe prowadzono w tlenie bądź ze zbiornika 12 (reakcja wymiany heteromolekularnej), o składzie równowagowym, bądź ze zbiornika 13 (wymiana homomolekularna), pod ciśnieniem stałym (w granicach $800\text{--}5000 \text{ N/m}^2$) i przy stałym P i T. Oznaczano zmianę stężenia poszczególnych izotopów tlenu w czasie przy pomocy badania odebranych próbek na spektrometrze masowym MM-1305 o bardzo wysokiej zdolności rozdzielczej dla mas odpowiadających izotopom tlenu. W czasie reakcji stosowano wymuszoną cyrkulację tlenu rzędu $300 \text{ cm}^3/\text{s}$. O szczegółach badania można zorientować się z rys.7. Reaktor posiadał dokładnie wyznaczoną objętość.

Poniżej przedstawiono wzory, służące do obliczeń k, oparte o prace MUZYKANTOWA [49,50].

Stałe k_I i k_{II} obliczano graficznie po scałkowaniu równań:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{S_k}{V} \cdot k_I (x_{eq} - x) \quad (48)$$

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{S_k}{V} \cdot k_{II} (\alpha_{(g)} - \alpha_{(s)}) \quad (49)$$

obliczeniu ilości kilomoli ν tlenu w fazie gazowej z prawa $PV = \nu RT$ oraz uwzględnieniu zależności:

$$(\alpha_{(g)} - \alpha_{(s)}) = (1 + \lambda) (\alpha_{(g)} - \alpha_{(g)eq}) \quad (50)$$

$$(x_{eq} - x) = 2 \cdot \alpha_{(g)} (1 - \alpha_{(g)}) - x \quad (51)$$

Wartości k_i (k_1, k_2, k_3) obliczono z równań:

$$k_1 = 2 k_{II} [(\varphi + \eta) (1 + \lambda) - 1] \quad (52)$$

$$k_2 = 2 k_{II} [1 - 2 \varrho (1 + \lambda)] \quad (53)$$

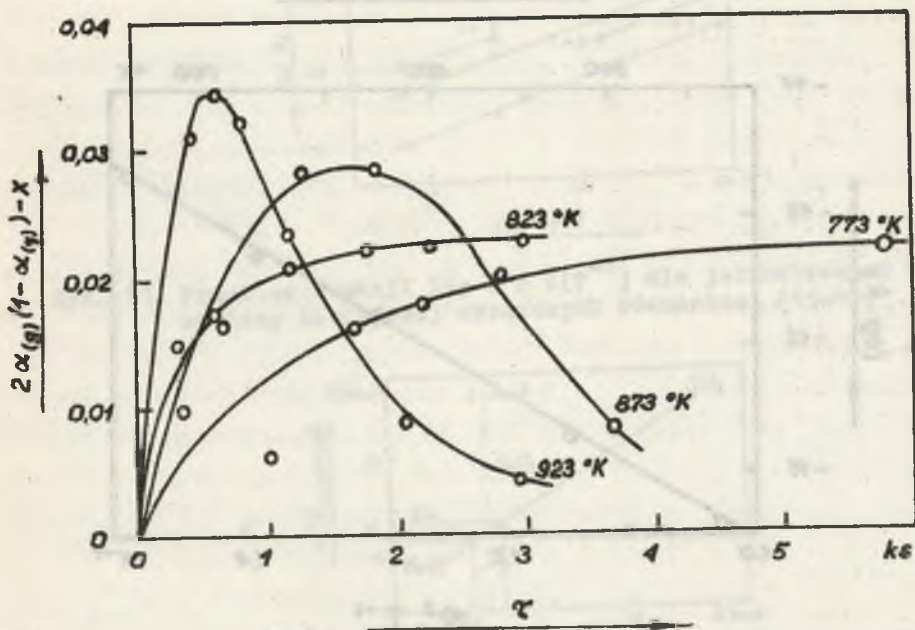
$$k_3 = 2 k_{II} \varrho (1 + \lambda) \quad (54)$$

przy czym:

$$\frac{\ln \varphi}{\varphi - 1} = 2 \cdot k_{II} : \frac{S_k}{V} \cdot (1 + \lambda) \cdot \tau_{\max} \quad (55)$$

S i V odnoszą się tu do reakcji wymiany heteromolekularnej.

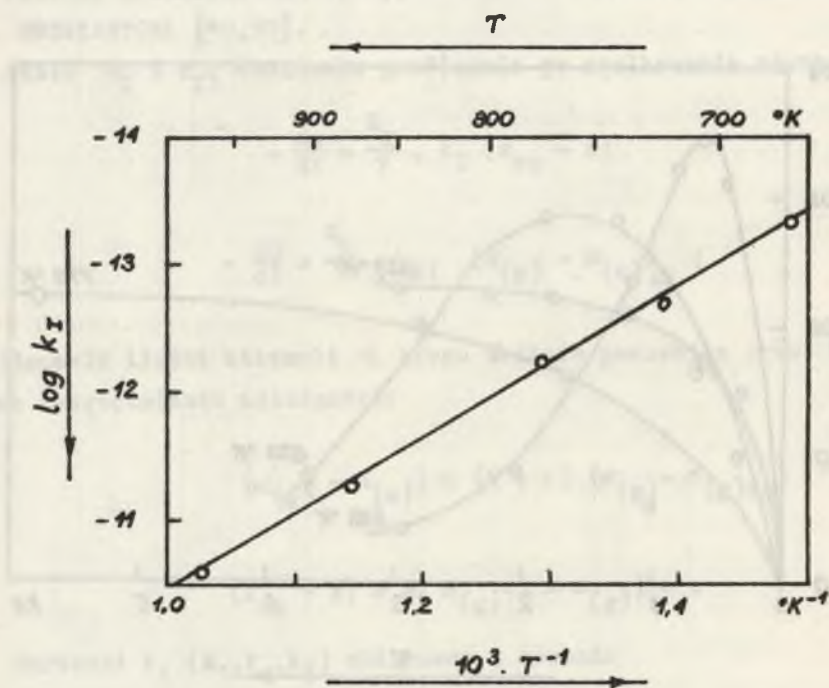
$$\ln \varrho = \ln y_{\max} + \frac{\int \ln \varphi}{\varphi - 1} + 0,7015 \quad (56)$$



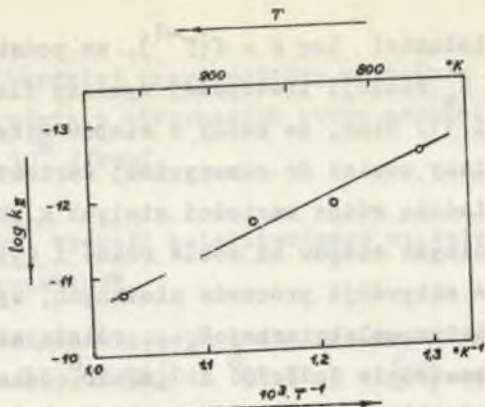
Rys. 8. Wykres dla obliczenia y_{\max} z danych doświadczalnych równocześnie przebiegającej homo i heteromolekularnej reakcji izotopowej wymiany tlenu

Wartości y_{\max} i odpowiadające mu τ_{\max} można było w zasadzie określić z danych rys. 8, opartego na danych doświadczalnych jednoczesnego badania reakcji wymiany homo i heteromolekularnej (standaryzacja jak dla hetero, wymiana jak dla homo). Praktycznie określano tak tylko y_{\max} , gdyż przy niższych temperaturach pomiaru dla τ_{\max} występuje duży błąd. Dlatego obliczano go z równania [55] określając φ na podstawie oddzielnie przeprowadzonych doświadczeń wymiany homo oraz heteromolekularnej. Ze zsumowania wyrażen (52-54) i uwzględnienia, że $k_I = k_1 + k_2 + k_3$ wynika:

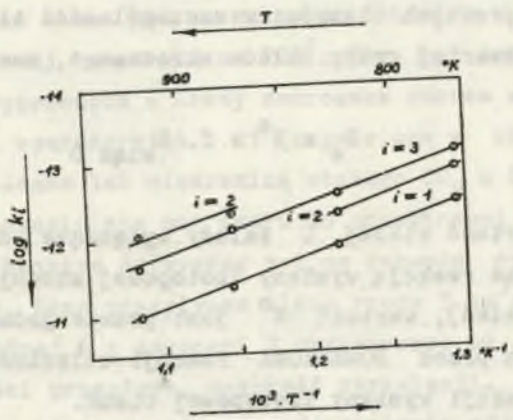
$$\varphi = \frac{k_I}{2 \cdot k_{II} (1 + \lambda)} \quad (57)$$



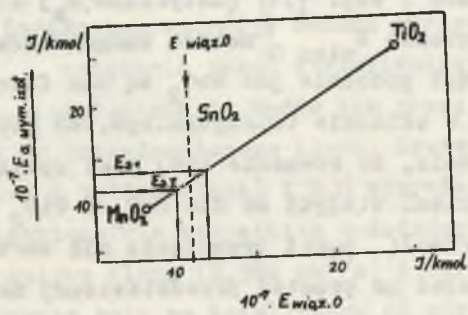
Rys. 9



Rys. 10.



Rys. 11. Przebieg funkcji $\log k = f(T^{-1})$ dla jednostkowych procesów wymiany izotopowej wyrażonych równaniami (45-47)



Rys. 12. Wykres dla znalezienia wartości $E_{wiaz. O}$ dla SnO_2 na podstawie znanych wartości dla TiO_2 i MnO_2 oraz zmierzonej E_a wymiany izotopowej dla SnO_2

Przebieg zależności $\log k = f(T^{-1})$, na podstawie którego obliczano wartości E_a reakcji izotopowej wymiany tlenu, przedstawiono na rys. 9, 10 i 11. Mimo, że każdy z etapów wyrażonych równaniami (45-47) wnosi inny udział do sumarycznej wartości szybkości reakcji, o czym świadczą różne wartości stałych k_1, k_2, k_3 , energie aktywacji poszczególnych etapów są sobie równe i wynoszą $E_{1a} = 1,30 \cdot 10^8$ J/kmol. Energie aktywacji procesów złożonych, wymiany homomolekularnej E_{aI} i heteromolekularnej E_{aII} różnią się nieco między sobą wynosząc odpowiednio $1,13 \cdot 10^8$ i $1,27 \cdot 10^8$ J/kmol.

Dla oceny energii wiązania tlenu powierzchniowego w SnO_2 posłużono się zależnością podaną przez BORESKOWA [48] stwierdzającą, że dla szeregu prostych tlenków, w szczególności tlenków metali przejściowych i czwartej grupy układu okresowego, zachodzi:

$$E_a = E^0 + C \cdot E_{\text{wiąz O}} \quad (58)$$

przy czym wartość stałej C zależy wyłącznie od rodzaju reakcji (wzór 58 poza reakcją wymiany izotopowej stosuje się do różnych reakcji utlenień), wartość E^0 jest prawie jednakowa dla wszystkich badanych przez BORESKOWA reakcji utlenień i nieco tylko się różni dla reakcji wymiany izotopowej tlenu.

Aby zaznaczyć E^0 i C , posłużono się wykresem przedstawionym na rys. 12, na którym dane dotyczące MnO_2 i TiO_2 zaczerpnięto z prac POPOWSKIEGO i wsp. [51] (dotycząca E_a) i [52] (dotycząca dokładnego oznaczenia $E_{\text{wiąz O}}$ metodą omegatronową). Tlenki te wybrano dlatego, gdyż podobnie jak SnO_2 są one ferroelektrykami [53] kryształizującymi w układzie tetragonalnym, do którego należy też SnO_2 .

Przy założeniu, że równanie (58) jest spełniane dla SnO_2 z tymi samymi wartościami stałych co dla MnO_2 i TiO_2 ($C = 0,975$, $E^0 = 1,28 \cdot 10^{-7}$ J/kmol), punkt przecięcia się wartości E_a z $E_{\text{wiąz O}}$ dla SnO_2 winien leżeć na prostej przedstawionej na rys. 12.

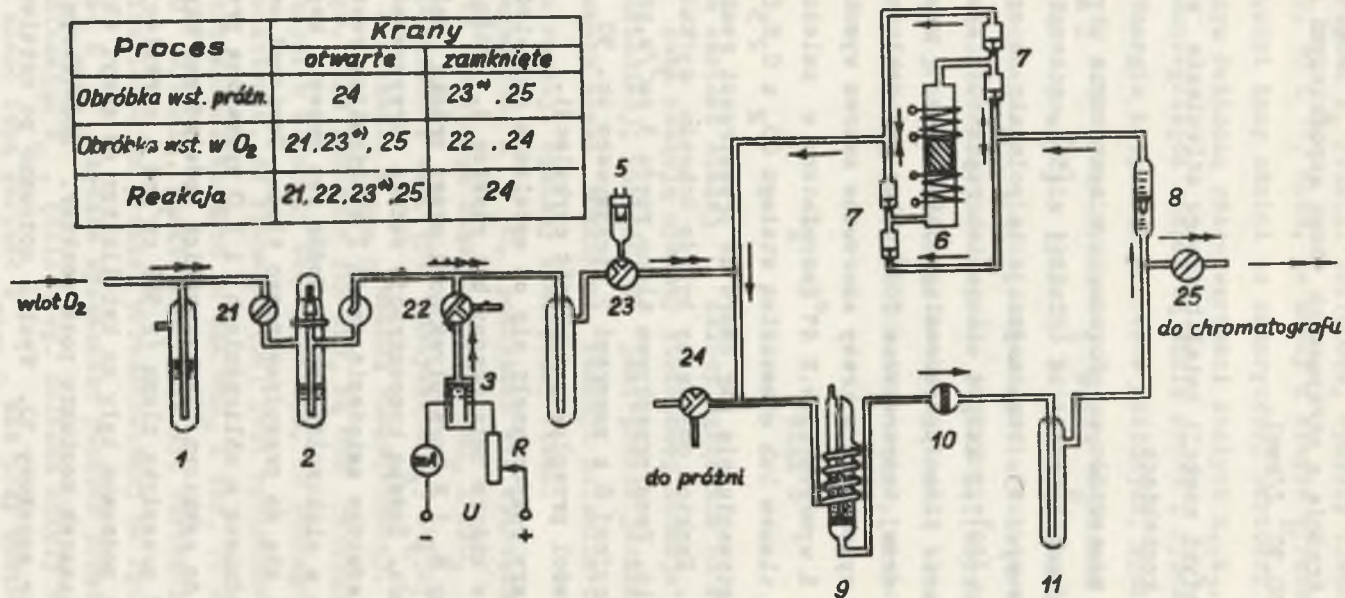
Wartość $E_{\text{wiąz O}}$ będzie wyznaczona punktem przecięcia się E_a z prostą. Stosując E_{aI} (ściśle wg. zaleceń szkoły Boreskova) otrzymuje się nieco inną wartość $E_{\text{wiąz O}}$ niż przy zastosowaniu E_{aI} .

Przyjęto, że najbardziej prawdopodobną wartością $E_{\text{wiąz O}}$ jest dla SnO_2 wartość średnia z otrzymanych oboma wspomnianymi sposobami, wynosząca $1,10 \cdot 10^8$ J/kmol.

2.6. Badania kinetyki reakcji katalitycznego utlenienia wodoru na otrzymanych kontaktach

Standaryzację kontaktów przeprowadzano w aparaturze używanej do właściwych badań, analogicznej do opisanej w [54], schemat której przedstawiono na rys. 13. Standaryzacja ta polegała na ogrzewaniu kontaktów przez okres 7,2 ks pod ciśnieniem rzędu 10^{-2} N/m², a następnie w atmosferze tlenu pod normalnym ciśnieniem, przez taki sam czas i w tej samej temperaturze 700°. Tlen był dokładnie oczyszczony, aparatura wyposażona w krany smarowane smarem wysokopróżniowym silikonowym i wymrażarki 4 i 11 (napelnione w zależności od potrzeby ciekłym tlenem lub mieszaniną stałego CO_2 z $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) zapobiegające przedostawaniu się par smaru do przestrzeni reakcyjnej i wymrażające wodę. Reaktor dołączony był do dobwodu cyrkulacyjnego przez przyspawanie. Poza przepływem tlenu rzędu 3 cm³/s, przy pomocy pompy cyrkulacyjnej 6 z zaworami 7 utrzymywano ok. 90 krotnie większą od szybkości przepływu, szybkość cyrkulacji.

Właściwe pomiary rozpoczynały się od ustalenia odpowiedniej temperatury pieca, w którym umieszczony był reaktor 9, ciśnienia i składu mieszaniny O_2 i H_2 przepływającej przez próbkę umieszczoną na spieku reaktora. Żądaną koncentrację wodoru otrzymywano przez ustalenie odpowiedniego natężenia prądu I elektrolizy roztworu KOH znajdującego się w elektrolizerze 3. Wodór ten przez kapilarę i kran 22 dostawał się do przepływającego tlenu. Zawierał on domieszkę tlenu (uwzględnioną w obliczeniach) i H_2O wymrażaną przed dotarciem mieszaniny do reaktora. Dla wszystkich doświadczeń utrzymywano tę samą szybkość przepływu tlenu (2,986 cm³/s) i cyrkulacji (244 cm³/s). Reagenty podawane były na katalizator od góry, aby zapobiec unoszeniu cząstek kontaktu poza reaktor. Dodatkowym zabezpieczeniem był filtr spiekowy 10. Wyniki notowano po ustaleniu się stanu stacjonarnego, o ustaleniu się jego sędzono po niezminiają-



Rys., 13. Schemat aparatury do pomiarów kinetyki reakcji utlenienia H₂ do H₂O
 1 - manostat, 2, 8 - przepływomierze, 5 - manometr, 21-25 - kran

cych się wynikach analizy. Koncentrację wodoru w gazie wejściowym obliczano z wartości I elektrolizy, tlenu z szybkości masowej przepływu i zawartości wodoru. W gazie wyjściowym oznaczano chromatograficznie (na chromatografii gazowej GACH-21 GIEDE, używając sit molekularnych 5 A prażonych w 773⁰ jako adsorbenta) koncentrację wodoru w stanie stacjonarnym y_s .

Szybkość reakcji w układzie cyrkulacyjno-przepływowym, gdzie katalizator może być traktowany jako cienkowarstwowy, wynosi:

$$v = \frac{(\nu_{H_2})_o - (\nu_{H_2})_{stacj}}{m_k \cdot s_k \cdot \tau} \quad (59)$$

Wejściową ilość wodoru $(\nu_{H_2})_o/\tau$ obliczono z prawa Faradaya:

$$\frac{(\nu_{H_2})_o}{\tau} = \text{const. } I = 5.182 \cdot 10^{-9} \cdot I \quad (60)$$

wyjściową natomiast ze zmierzonej koncentracji wodoru w gazie opuszczającym układ w stanie stacjonarnym. Wychodząc z definicji ułamka molowego wodoru y_s w stanie stacjonarnym, oraz zależności bilansowej:

$$\frac{(\nu_{O_2})_{stacj.}}{\tau} = \frac{(\nu_{O_2})_o}{\tau} + \frac{0,5 \cdot (\nu_{H_2})_o}{\tau} - 0,5 \cdot v \quad (61)$$

otrzymano wyrażenie:

$$\frac{(\nu_{H_2})_{stacj.}}{\tau} = \frac{P \cdot (\nu_{O_2})_o}{R \cdot T \cdot e_1 \cdot \tau} \cdot \frac{y_s}{1 - 1,5 \cdot y_s} \quad (62)$$

Tablica 13

Współczynniki równania kinetycznego reakcji utlenienia wodoru do wody na kontaktach s. głównej

Katalizator	Temp. pomiaru °K				Stała szybkości k kmol/m ² .s oraz rząd reakcji n								10 ⁴ .k ₀ kmol/m ² .s	n _{śr.}	10 ⁻⁷ E _a J/kmol
	T ₁		T ₂		T ₃		T ₄								
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	10 ¹⁰ _k	n	10 ¹⁰ _k	n	10 ¹⁰ _k	n	10 ¹⁰ _k	n			
ZnFe ₂ O ₄	523	563	605	638	0,21	0,39	0,61	0,39	1,43	0,36	3,4	0,38	0,52	0,38	6,40
CdFe ₂ O ₄	450	470	495	518	1,05	0,60	2,2	0,58	6,8	0,64	13,0	0,61	320	0,61	7,33
MnFe ₂ O ₄	603	623	653	676	3,6	0,66	7,3	0,68	13,2	0,66	21	0,68	126	0,67	8,70
MgFe ₂ O ₄	585	610	633	660	0,40	0,51	0,95	0,55	1,94	0,58	4,1	0,62	19,1	0,57	9,80
CuFe ₂ O ₄	465	489	513	537	0,74	0,63	1,59	0,63	3,0	0,62	6,6	0,63	5,3	0,63	6,22
CoFe ₂ O ₄	533	565	598	626	0,35	0,47	1,37	0,55	3,2	0,53	5,9	0,56	3,2	0,53	6,93
NiFe ₂ O ₄	438	500	570	630	0,090	0,67	0,89	0,65	6,6	0,70	22	0,72	8,7	0,69	6,70
SnO ₂	411	441	483	515	0,195	0,62	0,74	0,62	2,6	0,60	8,3	0,62	1,60	0,62	6,24

Tablica 14

Współczynniki równania kinetycznego reakcji utlenienia wodoru do wody na kontaktach s, dotowanej

Katalizator	Temp. pomiaru				Stała szybkości k kmol/m ² .s oraz rząd reakcji n								10 ⁴ .k ₀ kmol/m ² .s	n _{gr}	10 ⁻⁷ E _a J/kmol		
					T ₁		T ₂		T ₃		T ₄						
	°K				10 ¹⁰ .k	n	10 ¹⁰ .k	n	10 ¹⁰ .k	n	10 ¹⁰ .k	n	kmol/m ² .s	n _{gr}	J/kmol		
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄													
Co _x Fe _{3-x} O ₄																	
	x = 0,90	533	565	598	626	0,34	0,56	0,81	0,55	2,0	0,54	3,7	0,55	5,0	0,55	7,21	
	0,95	533	565	598	626	0,49	0,56	1,20	0,52	2,8	0,50	5,1	0,54	4,3	0,53	7,07	
	1,12	533	565	598	626	1,05	0,54	2,5	0,53	5,0	0,52	8,9	0,53	2,1	0,53	6,43	
	1,23	533	565	598	626	1,55	0,49	3,2	0,51	6,9	0,53	11,5	0,50	1,3	0,51	6,05	
	1,31	533	565	598	626	1,90	0,52	4,2	0,49	8,0	0,51	13,5	0,51	1,1	0,51	5,87	
Ni _x Fe _{3-x} O _{4+y}																	
	x = +0,604																
	y = -0,004	453	483	523	573	0,150	0,68	0,48	0,70	1,23	0,74	5,3	0,72	10,3	0,71	6,79	
	0,0	453	483	523	573	0,153	0,65	0,47	0,69	1,23	0,70	5,2	0,72	9,6	0,69	6,75	
	0,021	453	483	523	573	0,135	0,63	0,42	0,68	1,12	0,69	4,7	0,68	8,8	0,67	6,77	
	0,044	453	483	523	573	0,153	0,66	0,47	0,71	1,23	0,69	5,3	0,69	9,5	0,69	6,75	
	x = 0,831																
	= -0,005	453	483	523	573	0,153	0,66	0,48	0,68	1,27	0,70	5,4	0,69	9,8	0,68	6,75	
	-0,004	453	483	523	573	0,174	0,68	0,54	0,71	1,41	0,74	5,9	0,74	10,2	0,72	6,73	
	-0,002	453	483	523	573	0,145	0,64	0,45	0,73	1,20	0,66	5,0	0,65	9,3	0,67	6,77	
0,002	453	483	523	573	0,140	0,69	0,45	0,72	1,14	0,70	4,8	0,72	8,7	0,71	6,75		

Uwzględniając, że wszystkie doświadczenia wykonywano przy tej samej temperaturze T_{el} termostatu otaczającego elektrolizer, tym samym P i $(v_{O_2})_0$ z równań (59,60,62) otrzymano ostateczny wzór, na podstawie którego obliczano szybkość reakcji:

$$v = \frac{5,182 \cdot 10^{-9}}{m_k \cdot s_k} \left[1 - 24,74 \cdot \frac{y_s}{1 - 1,5 \cdot y_s} \right] \quad (63)$$

We wszystkich przypadkach wartości v znaleziono doświadczalnie spełniały równanie kinetyczne:

$$v = k \cdot a_{P H_2}^n \quad (64)$$

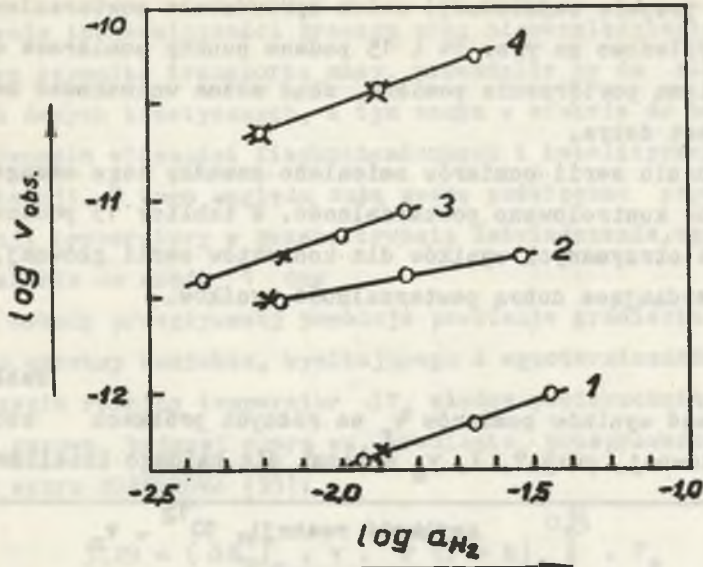
co przemawia za przypuszczeniem, że etapem limitującym szybkość reakcji sumarycznej, jest wobec ułamkowych wartości n , etap sorpcji. Przy $a_{P H_2O} = \text{const}$ (wymyżanie wody) i $a_{P O_2} = \text{const}$ (mały zakres zmienności ułamka molowego tlenu w mieszaninie wobec zawartości najwyżej 5% wodoru) równania (30) i (31) przechodzą w równanie (64).

Wszystkie wartości stałych k obliczonych z równania (64) spełniały równanie Arrheniusa, co dało podstawę do obliczenia wartości E_a z wykresów funkcji $\log k = f(T^{-1})$.

W tablicach 13 i 14 podano wartości liczbowe współczynników równania kinetycznego (64), E_a , k_0 dla reakcji utlenienia wodoru prowadzonej na kontaktach serii głównej i dotowanej. Dla serii mieszanej wyniki przedstawiono w postaci wykresów zamieszczonych w części pracy poświęconej interpretacji wyników.

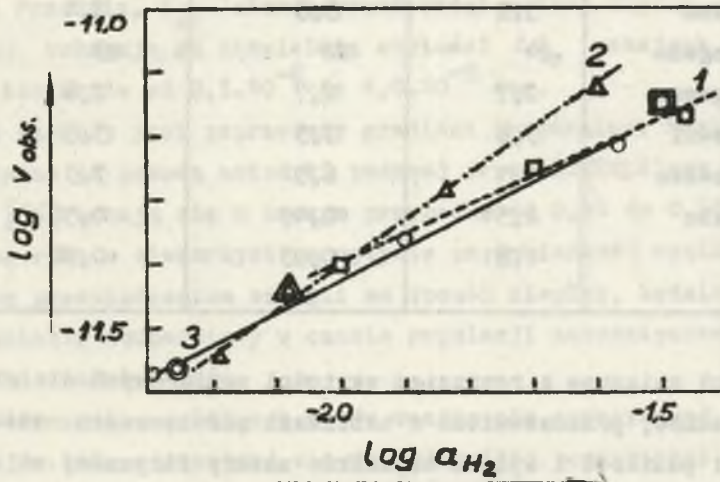
2.6.1. Zagadnienie precyzji pomiarów kinetyki

Pomiary dla danego kontaktu przeprowadzano zwykle w ten sposób, że po wykonaniu ich w temperaturze T_1 dalsze pomiary w temperaturach $T_2 \dots T_n$ przeprowadzano na tej samej naważce kontaktu. Po wykonaniu wszystkich pomiarów powracano znów do którejś z niższych



Rys. 14. Powtarzalność wyników

1 - NiFe_2O_4 , 438° , 2 - ZnFe_2O_4 , 523° , 3 - CdFe_2O_4 , 450° , 4 - MnFe_2O_4 , 623° , x - powtórzenie pomiarów



Rys. 15. Powtarzalność wyników

1 - CoFe_2O_4 , 533° , 2 - CuFe_2O_4 , 465° , 3 - MgFe_2O_4 , 585° , podwójne symbole - powtórzenie pomiarów

temperatur (zwykle najniższej) celem sprawdzenia powtarzalności wyników. Przykładowo na rys. 14 i 15 podano punkty pomiarowe odpowiadające takiemu powtórzeniu pomiaru, skąd można wnioskować że powtarzalność jest dobra.

Po wykonaniu serii pomiarów zmieniano naważkę tego samego kontaktu i znów kontrolowano powtarzalność. W tablicy 15 podano niektóre z tak otrzymanych wyników dla kontaktów serii głównej, również potwierdzające dobrą powtarzalność wyników.

Tablica 15

Powtarzalność wyników pomiarów v_r na różnych próbkach kontaktów serii głównej, przy $T, I, y_g = \text{const}$ dla każdego katalizatora

Kontakt:	Szybkość reakcji, $10^{12} \cdot v_r$ kmol/m ² .s		
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
ferryt cynku	3,0	2,9	2,9
ferryt kadmu	5,2	5,3	5,1
ferryt manganu	24	22	23
Ferryt magnezu	2,7	2,7	2,6
ferryt miedzi	3,6	3,5	3,5
ferryt kobaltu	7,1	6,9	7,3
ferryt niklu	0,51	0,49	0,50
SnO ₂	0,91	0,93	0,90

Wielkości związane z rozrzutem wartości pomiarowych dla niektórych przypadków, przedstawiono w tablicach poświęconych omówieniu dokładności pomiarów i wpływu czynników natury fizycznej na kinetykę reakcji.

2.6.2. Wpływ procesów fizycznych na kinetykę reakcji

Naruszenie izotermiczności procesu oraz nieuwzględnienie hamującego wpływu czynnika transportu masy, prowadziło by do otrzymania niepewnych danych kinetycznych, a tym samym w efekcie do bezsensowności porównania własności fizykochemicznych i katalitycznych badanych substancji. Z tego względu dużą uwagę poświęcono zapewnieniu stabilizacji temperatury w czasie trwania doświadczenia, ograniczając jej wahania do rzędu 1 deg

Użycie metody przepływowej powoduje powstanie gradientu temperatur wzdłuż warstwy kontaktu, wynikającego z egzotermiczności procesu. Obliczenia różnicy temperatur ΔT_r między powierzchnią kontaktu i fazą gazową, będącej miarą ww. gradientu, przeprowadzone na podstawie wzoru BORESKOWA [55]:

$$T_r = \frac{3,29 - (\Delta H_T^0)_r \cdot v \cdot r \cdot (r + h)^{0,5} \cdot F_e}{\lambda \cdot Re^{0,7} \cdot Pr^{0,33} \cdot (1 - F_e)} \quad (65)$$

(λ - oznacza przewodnictwo cieplne, Re i Pr - liczby znamienne Reynoldsa i Prandtla, F_e - ułamek przestrzeni wolnej między ziarnami kontaktu) wskazują na niewielkie wartości ΔT_r wahające się dla różnych kontaktów od $2,5 \cdot 10^{-6}$ do $4,0 \cdot 10^{-5}$ deg.

Nieco większy jest poprzeczny gradient temperatur. Wartości jego obliczone za pomocą metodyki podanej przez COBERLY'ego i MARSCHALLA [56] wahają się w naszym przypadku od 0,41 do 0,55 deg.

Główną rolę w niekorzystnym wpływie na dokładność wyników warunkowaną przechodzeniem energii na sposób cieplny, będzie więc odgrywać wahanie temperatury w czasie regulacji automatycznej przy wykonywaniu doświadczeń.

Dla obliczenia względnego błędu oznaczenia sumarycznej szybkości reakcji $v \cdot S$ odnoszącej się do całkowitej powierzchni kontaktu, posłużono się zależnością wynikającą z równania Arrheniusa:

$$\varepsilon_{v \cdot S} = \exp \left[\frac{E_a \cdot T_{reg}}{R \cdot T_{min}^2} \right] - 1 \quad (66)$$

używając celowo najniższej temperatury pomiaru T_{\min} i najwyższej wartości ΔT_{reg} (występującej nie koniecznie w czasie trwania pomiaru), aby otrzymać maksymalną wartość błędu.

Ponieważ dla kinetyk typu potęgowego zachodzi zależność:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{a_P j} \quad (67)$$

błąd względny oznaczenia doświadczalnej energii aktywacji wyniesie:

$$\varepsilon_{E_a} = \frac{R \cdot T_{\text{pocz}} \cdot T_{\text{końc}}}{E_a (T_{\text{końc}} - T_{\text{pocz}})} \cdot \ln \frac{1 + v \cdot S}{1 - v \cdot S} \quad (68)$$

gdzie indeksy "pocz" i "końc" oznaczają odpowiednio początek i koniec interwału temperatur, w zakresie którego wykonywano pomiary.

Tablica 16

Błędy i odchylenia pomiaru wielkości kinetycznych

Kontakt:	Dokładność pomiaru		Precyzja pomiaru	
	Wartości maksymalne w %			
	$100 \cdot \varepsilon_{v \cdot S}$	$100 \cdot \varepsilon_{E_a}$	$100 \cdot \frac{n - n_{\text{śr}}}{n_{\text{śr}}}$	$100 \cdot \frac{k_j \cdot S - k_{\text{śr}} \cdot S}{k_{\text{śr}} \cdot S}$
ferryt Zn	4,2	3,8	5,3	21
ferryt Cd	5,0	3,9	5,3	17
ferryt Mn	5,9	6,3	1,5	15
ferryt Mg	4,6	4,6	9,7	12
ferryt Cu	3,5	3,3	1,6	20
ferryt Co	4,5	3,9	11,0	35
ferryt Ni	4,3	1,5	5,1	10
SnO ₂	3,0	1,6	5,5	10
ferryty Zn-Mg	3,2	3,6	5,2	12
ferryty Zn-Mg-Ni	2,9	3,6	6,1	12
ferryty Ni dot.	2,9	3,6	5,0	10
ferryty Co dot.	3,0	3,9	7,8	15

Uwaga - przez k_j oznaczono w tablicy wartość znalezionej doświadczalnie, przez $k_{\text{śr}}$ wartość otrzymaną z równania Arrheniusa w danej T.

Wartości liczbowe tak obliczonych błędów pomiaru (maksymalnie możliwe) oraz rozrzut wartości kinetycznych związany z precyzją pomiaru, przedstawiono w tablicy 16. Z danych tych wynika, że błąd pomiaru nie przekracza 7%. Uwzględniając obecne możliwości powszechnie przyjętych metod oznaczeń kinetyki reakcji heterogenicznych, można otrzymaną dokładność uznać za zupełnie zadowalającą.

2.6.2.1. Transport masy

Dla oceny wpływu obszaru dyfuzji zewnętrznej na kinetykę reakcji posłużono się kryterium Boreskowa [55]:

$$Re^{0,7} \cdot Sc^{0,3} \gg \frac{2,32 \cdot v \cdot d_{zast}}{D_{sr} \cdot c_{stacj.}} \quad (69)$$

uwzględniając, że dla naszych doświadczeń $Re = 94$, liczba znamien-
na Schmidta $Sc = 0,199$. Wartość lewej strony nierówności (69) wy-
nosząca 14,8 przewyższa znacznie wartości prawej strony tej nierów-
ności, wahające się od $2,7 \cdot 10^{-6}$ do $2,0 \cdot 10^{-5}$ w zależności od katali-
zatora.

Tym samym można uznać wpływ obszaru dyfuzji zewnętrznej na kine-
tykę reakcji za znikomy.

Ocena wpływu obszaru dyfuzji wewnętrznej jest trudniejsza i wy-
maga znajomości struktury porowatej badanych substancji.

Porowatość próbek substancji badanych oznaczono metodą opisaną
w [57], używając porozymetru rtęciowego CARLO ERBA dla określenia
ciśnienia pod jakim rtęć wypełnia kapilary o danym promieniu por.
Możliwe było oznaczenie promieni por nie mniejszych niż 7 nm. Po-
nieważ dla prawie wszystkich badanych próbek (z wyj. jedynie ferrytu
kobaltu stechiometrycznego) powierzchnia por była prawie równa
powierzchni oznaczonej metodą BET, zaniechano oznaczenia ewentual-
nej obecności por o promieniach < 7 nm metodami adsorpcyjnymi.

Z wykresów zależności: % objętości por o promieniu mniejszym od
założonego = f (promienia założonego) oraz $\Delta \bar{v}_{por}$ ($\Delta r_{por} = f/r_{por}$)
obliczono hydrauliczny i efektywny promień por, wartości przedsta-

wiono w tablicach 17 i 21. Z wykresów pierwszej ze wspomnianych zależności wynika także, prawie że wszystkie badane kontakty charakteryzowały się obecnością por o promieniach bardzo zbliżonych do siebie, dla tego samego kontaktu.

Tablica 17

Charakterystyka struktury porowatej

Substancja badana	Powierzchnia właściwa por m^2/kg $10^{-3} \cdot s_{\text{por}}$	Objętość wł. por. m^3/kg $10^4 \cdot v_{\text{por}}$	Średni promień por m	
			hydrauliczny $10^{10} r_h$	efektywny $10^{10} r_{\text{ef}}$
s. główna				
ZnFe ₂ O ₄	11,9	1,84	309	125
CdFe ₂ O ₄	14,9	1,78	239	107
MnFe ₂ O ₄	4,0	0,71	355	95
MgFe ₂ O ₄	23,6	3,47	294	330
CaFe ₂ O ₄	10,5	1,76	335	177
CoFe ₂ O ₄	6,6	1,25	379	210
NiFe ₂ O ₄	21,0	1,58	150	130
SnO ₂	25,1	5,60	446	335
s. dotowana				
Ni _{0,604} Fe _{2,396} O _{4+i}				
i = - 0,004	7,8	1,65	423	125
0	8,1	1,68	415	122
0,021	8,3	1,66	400	118
0,044	7,9	1,62	410	120
Ni _{0,831} Fe _{2,169} O _{4+i}				
i = - 0,005	7,2	1,60	444	110
- 0,007	7,6	1,68	442	115
- 0,1	7,5	1,71	456	112
0	7,9	1,75	443	112
Co _x Fe ₃₋				
x = 0,90	4,8	1,37	571	206
0,95	4,7	1,27	540	201
1,12	4,6	1,09	474	208
1,23	5,2	1,09	419	195
1,31	5,2	1,06	408	188
dla serii mieszanej przedstawiono w tablicy 21				

Dla oceny wpływu obszaru dyfuzji wewnętrznej na kinetykę reakcji posłużono się stosowanymi w literaturze [58-61] modułami:

$$\bar{j} = \frac{L \cdot v_{\text{kinet}}}{\left[2 \cdot \int_{c_{\text{eq}}}^c D \cdot v_{\text{kinet}} dc \right]^{0,5}} \quad (70)$$

$$\xi = \frac{v_{\text{obs}}}{v_{\text{kinet}}} \cong \xi^* = \frac{2}{\bar{j}} \cdot \frac{J_1(\bar{j})}{J_0(\bar{j})} \quad (71)$$

Rozważania, których tutaj nie przytaczamy, doprowadziły do otrzymania wzoru, podającego w uwikłanej formie zależność między modulem \bar{j} i jego funkcjami Bessela rzędu pierwszego i zerowego, a wartościami dającymi się oznaczyć doświadczalnie:

$$\frac{J_1(\bar{j})}{J_0(\bar{j})} = \frac{9 RT}{16 P} \left[\frac{r \cdot h}{r + h} \right]^2 \frac{(u+1)v_{\text{obs}}}{y_s \cdot D_{\text{ef}}} \cdot \frac{s_k \cdot \rho_b}{P_1} \quad (72)$$

Przy pomocy tego wyrażenia i na podstawie danych zamieszczonych w tablicach 18 i 19 zawierających charakterystykę kontaktów, obliczono wartość \bar{j} , a następnie z równania (71) współczynnik wykorzystania kontaktu ξ^* . Wartość efektywnego współczynnika dyfuzji D_{ef} obliczono na podstawie znajomości współczynnika dyfuzji Knudsena (obliczonego z wartości $r_{\text{ef por}}$) i współczynnika labiryntowości.

Odpowiednie wartości charakteryzujące wpływ dyfuzji na kinetykę reakcji, przedstawiono w tablicy 20. Ponieważ wartość \bar{j} jest niższa od 1,4, a wartość ξ^* bliska 1, można przyjąć, że reakcja zachodzi wyłącznie w obszarze kinetycznym i wpływ zarówno obszaru dyfuzyjnego jak i przejściowego na kinetykę jest znikomy.

Charakterystyka katalizatorów serii głównej użytych w reakcji utlenienia wodoru do wody.

Katalizator	Masa kg $10^3 \cdot m$	Średni rozmiar granulek m		Gęstość katalizatora kg/m ³			Ułamek prze- strzeni wolnej		Średnia powier- chnia wła- ściwa m ² /kg $10^{-3} \cdot s$
		$10^3 \cdot k$	$10^3 \cdot r$	litego $10^{-3} \cdot \rho_c$	porowa- tego $10^{-3} \cdot \rho_p$	nasypowa $10^{-3} \cdot \rho_b$	między granul- kami F_e	w po- rach F_i	
ferryt cynku	6,90	2,5	0,4	5,33	2,69	1,76	0,344	0,495	10,0
ferryt kadmu	7,49	2,5	0,6	5,20	2,70	1,85	0,315	0,480	14,6
ferryt manganu	3,81	2,5	0,4	4,97	3,68	2,64	0,282	0,480	3,7
ferryt magnezu	5,48	2,5	0,5	4,49	1,77	1,25	0,293	0,606	19,7
ferryt miedzi	9,54	2,5	0,4	5,39	2,76	1,76	0,362	0,488	10,0
ferryt kobaltu	7,14	2,5	0,5	5,36	3,22	2,27	0,296	0,399	11,7
ferryt niklu	12,28	2,5	0,4	5,35	2,90	1,57	0,357	0,458	22,1
dwutlenek cyny	6,70	2,5	0,4	7,00	2,90	1,82	0,372	0,586	23,6

Charakterystyka kontaktów serii mieszanej i dotowanej użytych w reakcji utlenienia wodoru do wody

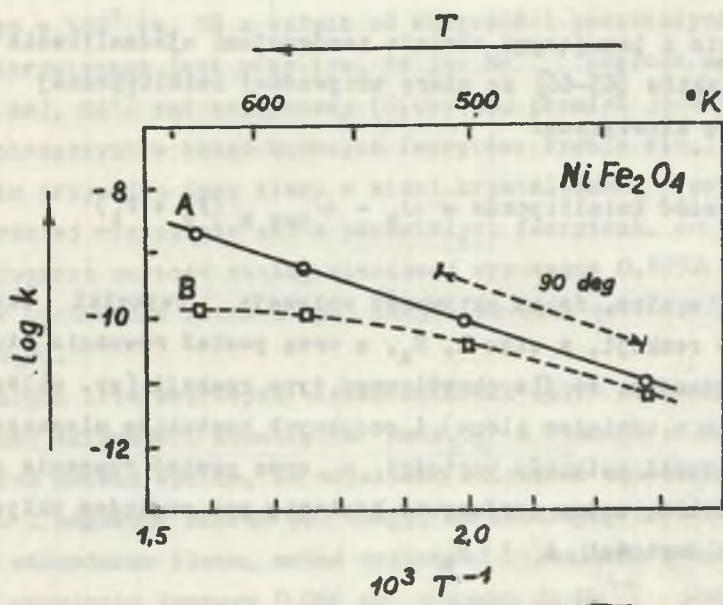
Katalizator	Masa kg $10^3 \cdot m$	Średni rozmiar granulek m		Gęstość kontaktu kg/m^3			Ułamek przestrzeni wolnej		Średnia pow. właściwa $\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$ $10^{-3} \cdot s$
		$10^3 \cdot h$	$10^3 \cdot r$	$10^3 \cdot \rho_c$	$10^{-3} \cdot \rho_p$	$10^{-3} \cdot \rho_b$	F_e	F_i	
$\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	7,12	2,5	0,4	5,09	2,48	1,70	0,313	0,513	11,2
$\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6,44	2,5	0,4	4,92	2,24	1,65	0,264	0,545	12,3
$\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	7,26	2,5	0,4	4,74	2,05	1,62	0,210	0,568	12,5
$\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,35}\text{Ni}_{0,15}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6,83	2,5	0,5	5,03	2,44	1,63	0,332	0,515	14,3
$\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6,93	2,5	0,4	5,14	2,61	1,68	0,366	0,492	15,2
$\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,15}\text{Ni}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$	7,22	2,5	0,5	5,24	2,65	1,71	0,354	0,494	13,6
$\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	7,17	2,4	0,4	5,38	2,74	1,71	0,375	0,491	12,8
$\text{Ni}_{0,604}\text{Fe}_{2,396}\text{O}_4 + j$	11,2	2,5	0,5	5,38	2,82	1,50	0,468	0,476	7
$\text{Ni}_{0,831}\text{Fe}_{2,169}\text{O}_4 + j$	11,1	2,5	0,4	5,38	2,87	1,53	0,467	0,467	6
$\text{Co}_{0,90}\text{Fe}_{2,10}\text{O}_4$	13,2	2,4	0,5	5,29	3,07	2,22	0,276	0,420	4,6
$\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$	12,6	2,5	0,4	5,28	3,16	2,25	0,287	0,402	5,2
$\text{Co}_{1,12}\text{Fe}_{1,88}\text{O}_4$	13,8	2,5	0,4	5,27	3,34	2,28	0,317	0,366	4,4
$\text{Co}_{1,23}\text{Fe}_{1,77}\text{O}_4$	12,1	2,5	0,5	5,25	3,46	2,30	0,385	0,341	5,8
$\text{Co}_{1,31}\text{Fe}_{1,69}\text{O}_4$	12,4	2,4	0,4	5,25	3,49	2,31	0,338	0,352	5,0

Wpływ dyfuzji na kinetykę katalitycznego utlenienia wodoru

Katalizator	Wpływ dyfuzji zewnętrznej			Wpływ dyfuzji w porach			
	Współczynnik dyfuzji objętościowej $\frac{m^2}{s}$ $10^4 \cdot D$	Różnica koncentracji po obu stronach warstewki $\frac{kmol}{m^3}$ $10^{11} \cdot \Delta c_{g.p.z.}$	Stosunek $\frac{\Delta c_{g.p.w.z.}}{c_{stacj.}}$ $10^5 \cdot \%$	$\frac{2r_{h.por}}{l_{swob.}}$	Współczynnik dyfuzji Knudsenowskiej dla wodoru $\frac{m^2}{s}$ $10^5 \cdot D_k$	Moduł	Obliczeniowy współczynnik wykorzystania kontaktu ξ^*
ferryt cynku	1,59	8,52	4,9	0,619	2,35	0,370	1,018
ferryt kadmu	1,16	10,6	13	0,476	1,82	0,925	1,120
ferryt manganu	1,67	21,4	5,4	0,710	1,82	0,485	1,030
ferryt magnezu	1,66	4,67	1,8	0,589	4,40	0,220	1,006
ferryt miedzi	1,23	6,34	3,2	0,670	3,06	0,272	1,009
ferryt kobaltu	1,55	8,20	3,8	0,757	3,91	0,410	1,021
ferryt niklu	1,56	2,52	12	0,300	2,43	0,962	1,134
dwutlenek cyny	1,08	9,27	20	0,896	5,36	0,495	1,031

Doświadczalnym potwierdzeniem powyższych wniosków jest przebieg zależności $\log k = f(T^{-1})$ przedstawiony na rys. 16. Zgodnie z [62] w interwale temperatur $T_1 \div T_2$ określonym:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{2,5 \cdot 10^4}{E_a} \quad (73)$$



Rys. 16. Wpływ rozmiaru granulek kontaktu na przebieg zależności $\log k = f(T^{-1})$

A - granulki normalne, B - granulki 8 x większe od poprzednich

wynoszącym dla naszego przypadku (dla NiFe_2O_4) 90 deg, winno nastąpić zagięcie lub załamanie przebiegu prostej, jeśli reakcja przebiegała by w obszarze dyfuzyjnym lub przejściowym. Załamania tego nie obserwuje się normalnie (prosta A), dopiero po znacznym zwiększeniu rozmiarów granulek kontaktu (krzywa B) zagięcie jest widoczne.

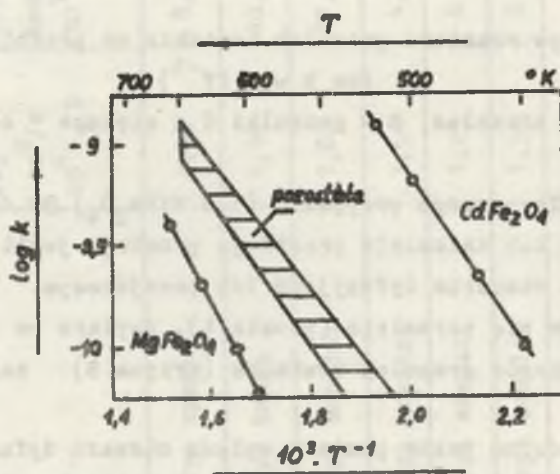
Przeprowadzono także pomiary wpływu obszaru dyfuzyjnego na kinetykę reakcji używając innych próbek o znacznie większych rozmiarach granulek; wtedy wpływ ten staje się widoczny.

3. DYSKUSJA ZALEŻNOŚCI WYSTĘPUJĄCYCH MIĘDZY FIZYKOCHEMICZNYMI I KATALITYCZNYMI WŁASNOŚCIAMI BADANYCH SUBSTANCJI

Zgodnie z panującymi obecnie tendencjami ujednoczenia metod badań kontaktów [63-66] za miarę aktywności katalitycznej przyjęto definicję kinetyczną:

$$\text{aktywność katalityczna} = \omega_k - \omega_{\text{bez } k} (F_e + F_i) \quad (74)$$

z której wynika, że na aktywność wpływają czynniki określające szybkość reakcji, a więc k , E_a , n oraz postać równania kinetycznego. Przyjmując, że dla określonego typu reakcji (np. utlenień prowadzonych z udziałem tlenu) i podobnych kontaktów mieszczących się w danej serii związków wartości n oraz postać równania są zbliżone do siebie, można porównywać kontakty pod względem aktywności, porównując wartości k i E_a .



Rys. 17. Aktywność kontaktów serii głównej

Aktywność stechiometrycznych ferrytów Zn, Mn, Cu, Co i Ni jest bardzo zbliżona do siebie. Proste obrazujące przebieg zależności $\log k = f(T^{-1})$ mieszczą się wewnątrz zakreskowanej powierzchni przedstawionej na rys. 17. W obszarze tym stosunek k_{\max}/k_{\min} przy $T = \text{const}$ jest mniejszy od trzech.

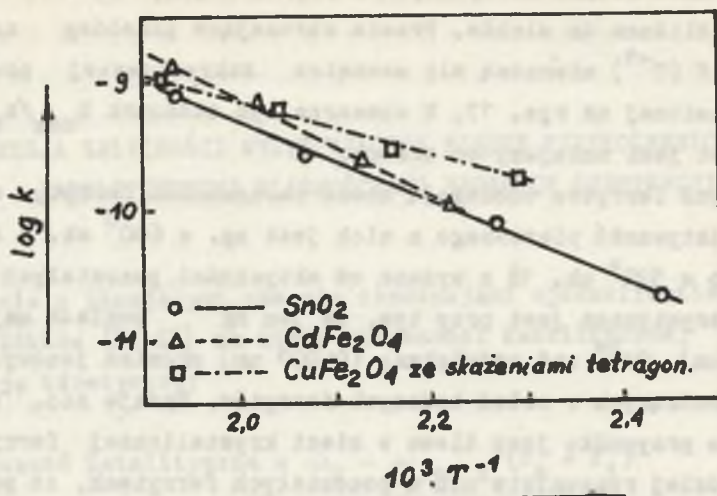
Od tych ferrytów odbiegają nieco zachowaniem ferryty magnezu i kadmu. Aktywność pierwszego z nich jest np. w 600° ok. 6 x niższa, drugiego w 520° ok. 18 x wyższa od aktywności pozostałych ferrytów. Charakterystyczne jest przy tym, że jon Mg^{2+} posiada najmniejszy (0,066 nm), Cd^{2+} zaś największy (0,097 nm) promień jonowy, spośród Me^{2+} wchodzących w skład badanych ferrytów. Wydaje się, że w tym ostatnim przypadku jony tlenu w sieci krystalicznej ferrytu winny być bardziej rozsunięte niż w pozostałych ferrytach, co potwierdza też najwyższa wartość stałej sieciowej wynosząca 0,8732 nm. Przewodnego zachowania można z tych samych powodów oczekiwać w przypadku MgFe_2O_4 .

Z danych literaturowych ANDRUSZKIEWICZ [67] dotyczących katalitycznej aktywności kobaltytów MeCo_2O_4 w reakcji utlenienia wodoru oraz metanu wynika, że najniższą aktywność wykazują kobaltyty manganu i magnezu. Biorąc pod uwagę, że kobaltyty te zostały otrzymane w atmosferze tlenu, można oczekiwać utlenienia jonu Mn^{2+} do Mn^{3+} o promieniu jonowym 0,066 nm, a nawet do Mn^{4+} posiadającego promień jonowy 0,060 nm. Mamy tu więc do czynienia z podobnym przypadkiem jak dla ferrytów.

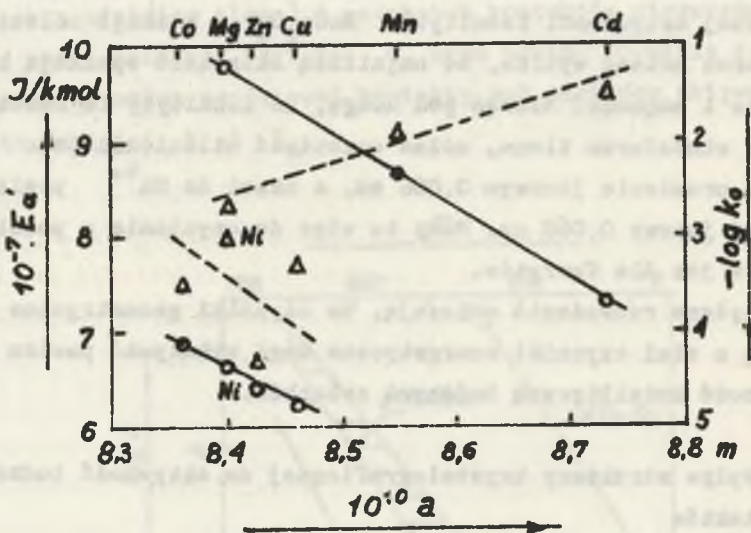
Powyzsze rozważania wskazują, że czynniki geometryczne i wiążące się z nimi czynniki energetyczne mogą wykazywać pewien wpływ na aktywność katalityczną badanych związków.

3.1. Wpływ struktury krystalograficznej na aktywność badanych kontaktów

Rodzaj luki |A| lub |B| podsięci metalicznej spinelu, zapełnionej przez Me^{2+} nie wpływa na aktywność kontaktu. Przebiegi funkcji $\log k = f(T^{-1})$ dla normalnych spineli ZnFe_2O_4 i CdFe_2O_4 bardziej



Rys. 18. Aktywność ferrytu miedzi ze skażeniami tetragonalnymi struktury krystalograficznej i porównanie z SnO_2 i CdFe_2O_4



Rys. 19.

różnią się od siebie, niż przebiegi dla normalnego spinelu $ZnFe_2O_4$ i inwersyjnych spineli $CoFe_2O_4$ i $NiFe_2O_4$. Niezbyt zbliżone są aktywności $MgFe_2O_4$ i $CuFe_2O_4$ mimo podobnego rozkładu jonów w mieszanej strukturze spinelu obu tych związków. Jednakowoż różnice te mogą być spowodowane możliwością wystąpienia tetragonalnych skażeń struktury $CuFe_2O_4$ przy obróbce wstępnej w próżni (patrz str. 23). Potwierdzeniem tego przypuszczenia wydaje się być fakt, że aktywność częściowo zredukowanego przez długotrwałe ogrzewanie w próżni ferrytu miedzi wzrasta, stając się porównywalna z aktywnością $CdFe_2O_4$ i SnO_2 (rys. 18).

Jak wynika z rys. 19 ferryty serii głównej nie wykazują zdecydowanego charakteru zależności E_a od wartości stałej sieciowej a . Podobnie przedstawia się sprawa z zależnością czynnika przedeksponencjalnego k_0 od a .

Widoczne jest natomiast występowanie efektu kompensacyjnego dla ferrytów Ni, Co, Cu i Zn

Wpływ zamiany jednego jonu Me^{2+} w sieci spinelu innym, badano na przykładzie kontaktów serii mieszanej (ferryty Zn-Mg i Zn-Ni-Mg). Dobrano je tak, aby nie różniły się własnościami elektronowymi. W tabelicy 21 przedstawiono zarówno literaturowe [68] jak i eksperymentalne własne dane dotyczące niektórych ich własności.

Wzór ferrytów obu serii: I ($Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$) i II ($Zn_{0,5}Ni_xMg_{0,5-x}Fe_2O_4$) można sprowadzić do postaci: $y_1 \cdot ZnFe_2O_4 \cdot y_2 \cdot MgFe_2O_4 \cdot y_3 \cdot NiFe_2O_4$ z warunkiem $y_1 + y_2 + y_3 = 1$, jeśli założyć że ferryty te tworzą idealne rozwozy stałe. Wtedy można by przewidywać aktywność kontaktów serii mieszanej, zgodnie ze wzorem:

$$v_{obl} = \frac{\sum_{i=1}^3 y_i \cdot M_i \cdot s_i \cdot v_i}{\sum_{i=1}^3 y_i \cdot M_i \cdot s_i} \quad (75)$$

Tablica 21

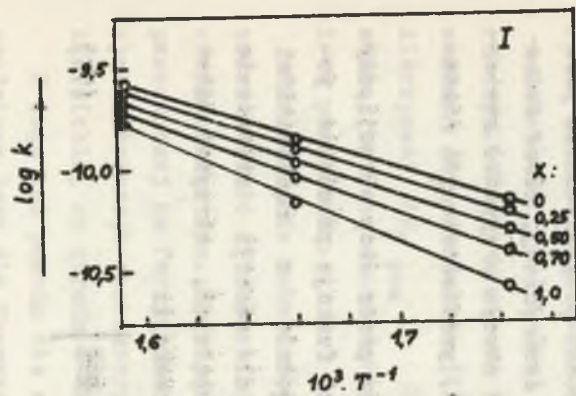
Własności kontaktów $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ (I) i $Zn_{0,5}Mg_{0,5-x}Ni_xFe_2O_4$ (II)

Kontakt ser: x:	$10^{10} a$ n	$10^2 \cdot \sigma_{574^\circ}$ S/m	$10^{-7} \Delta E_{wzrb}$ J/kmol	Powierzchnia właściwa m^2/kg		Promień por m		
				$10^{-3} s$	$10^{-3} s_{zast}$	$10^{10} r_h$	$10^{10} r_{ef}$	
				I	0	8,426	1,90	2,4
	0,3	8,419	1,50	2,8	11,2	12,5	300	160
	0,5	8,414	1,17	3,0	12,3	14,4	310	182
	0,7	8,409	0,57	3,3	12,5	16,4	307	196
	1,0	8,402	0,41	3,5	19,7	19,7	295	230
II	0	8,414	1,17	3,0	12,3	14,4	310	182
	0,15	8,405	2,2	2,8	14,3	14,9	260	165
	0,25	8,397	2,3	2,9	15,2	15,3	284	170
	0,35	8,390	2,7	2,8	13,5	15,5	252	163
	0,50	8,382	1,8	3,0	12,8	16,0	240	165

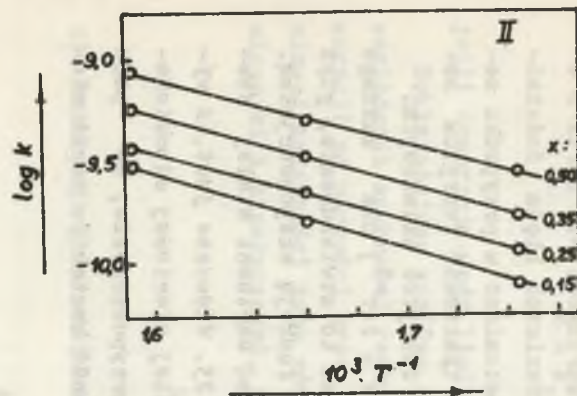
Tablica 22

Szybkość utlenienia wodoru na kontaktach (I) i (II) w $574^\circ K$

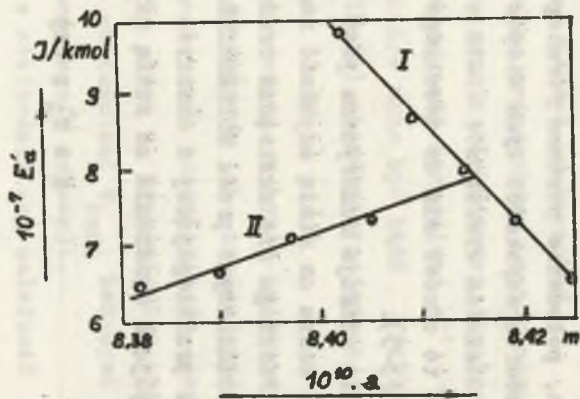
Kontakt ser: x:	I A	$10^2 \cdot y_s$ %	Szybkość reakcji $kmol/m^2 \cdot s$		Odchylenie względne $100 \frac{v_{obs} - v_{obl}}{v_{obs}}$	
			$10^{11} v_{obs}$	$10^{11} v_{obl}$		
			I	0	0,529	1,21
	0,3	0,481	1,25	1,03	0,96	6,8
	0,5	0,450	1,28	0,66	0,64	3,0
	0,7	0,389	1,22	0,44	0,445	0,45
	1,0	0,369	1,20	0,22	0,22	-
II	0	0,450	1,28	0,66	0,64	3,0
	0,15	0,632	1,12	1,56	2,4	54
	0,25	0,823	1,08	2,2	3,3	50
	0,35	0,929	0,96	3,2	3,8	19
	0,50	1,118	0,82	4,3	4,1	4,6



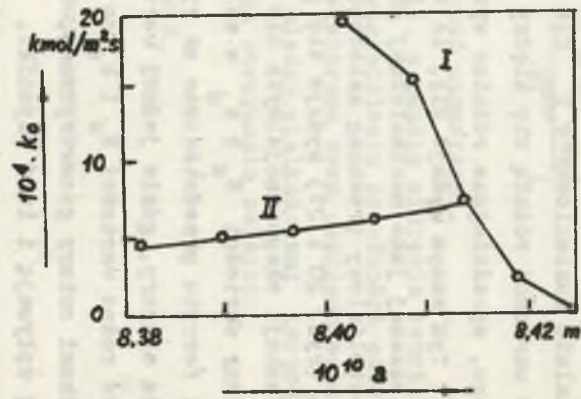
Rys. 20



Rys. 21



Rys. 22



Rys. 23

W tabelicy 22 podano porównanie tak obliczonej aktywności z doświadczalnie znalezionej v_{obs} dla pewnych warunków. Dla serii I obie te wartości różnią się między sobą w granicach błędu doświadczalnego, wyraźniejsze różnice występują natomiast w przypadku serii II. Tym samym wydaje się, że nie można traktować ferrytów serii mieszanej jako mechanicznej mieszaniny ferrytów składowych.

Prostoliniowy przebieg zależności $\log k = f(T^{-1})$ dla każdego składu (rys. 20 i 21) wydaje się potwierdzać to stwierdzenie, gdyż suma funkcji eksponencjalnych nie może być funkcją eksponencjalną.

Zmiany wartości E_a i k_0 w zależności od wartości stałej sieciowej ferrytu przedstawiono na rys. 22 i 23. Widoczne jest, iż występują obszary, gdzie jednej wartości stałej sieciowej odpowiadają dwie różne wartości E_a i k_0 co nasuwa przypuszczenie, że poza czynnikami natury geometrycznej, na aktywność kontaktów serii mieszanej wpływają i inne czynniki.

3.2. Rola czynnika elektronowego

Zgodnie z elektronową teorią katalizy i adsorpcji na półprzewodnikach, położenie poziomu Fermiego powierzchni półprzewodnika jest regulatorem szybkości tych etapów reakcji sumarycznej, które zachodzą z udziałem elektronów ciała stałego. W naszym przypadku stwierdzenie to odnosi się do dowolnego z etapów, przedstawionych równaniami (3-5).

Jeśli reakcja sumaryczna jest limitowana przez etap sorpcji, uzyskanie wzoru na stałą szybkość reakcji jako funkcję położenia poziomu Fermiego nie następuje trudności. Zgodnie z rozważaniami przeprowadzonymi przez WOLKENSZTEJNA [69] dla reakcji utlenienia wodoru przebiegającej w obszarze małych zapełnień, otrzymać można następujące wyrażenia na stałą szybkości reakcji:

$$k = k'_0 \cdot \exp - \left[\frac{C + E_F \text{ pow}}{kT} \right] \quad (76)$$

gdy etapem limitującym szybkość jest adsorpcja tlenu, lub:

$$k = k'_0 \cdot \exp - \left[\frac{C - E_F \text{ pow}}{RT} \right] \quad (77)$$

jeśli desorpcja wody limituje szybkość sumaryczną.

Dokładniejsza analiza zagadnienia, z punktu widzenia teorii bezwzględnych szybkości reakcji, po uwzględnieniu zależności entalpii sorpcji od wartości pracy wyjścia elektronu oraz uwzględnieniu liniowej zależności typu równań (18) między wielkościami termodynamicznymi i kinetycznymi, prowadzi do otrzymania związku:

$$E_a = C + \alpha E_F \text{ pow} \quad (78)$$

dla adsorpcji jako etapu limitującego, oraz:

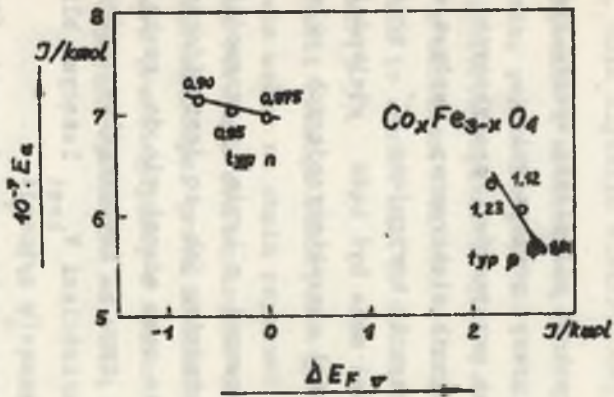
$$E_a = C - \beta E_F \text{ pow} \quad (79)$$

dla desorpcji limitującej szybkość reakcji utlenienia wodoru. Wzory te słuszne są w zakresie średnich pokryć powierzchni.

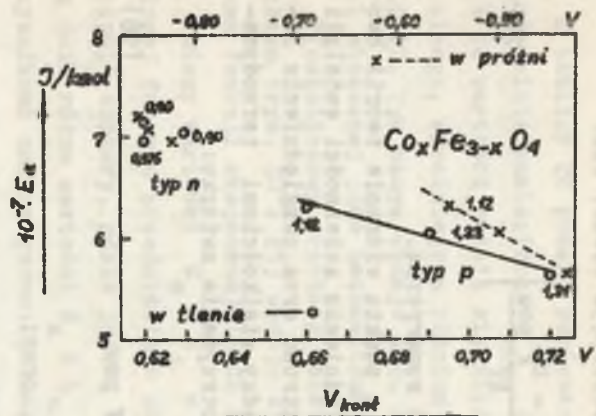
Zależności (78) i (79) dla realnych przypadków, spotykanych w rzeczywistości, kiedy to nie tylko czynnik elektronowy wpływa na wartość E_a zawierają jeszcze współczynnik korygujący C' przed iloczynami $\alpha E_F \text{ pow}$ i $\beta E_F \text{ pow}$, które może być bądź wielkością stałą, bądź zależną od różnych wielkości charakteryzujących układ i od parametrów.

Dla ferrytów kobaltowych serii dotowanej o typie p przewodnictwa zależność (79) jest spełniona dokładnie, jak to jest widoczne z wykresu na rys. 25. Wydaje się że to samo odnosi się do reakcji prowadzonej na ferrytach $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ typu n. Poszczególne próbki tych substancji charakteryzują się wartościami V_{kont} leżącymi blisko siebie, co utrudnia dokładne rozeznanie sytuacji.

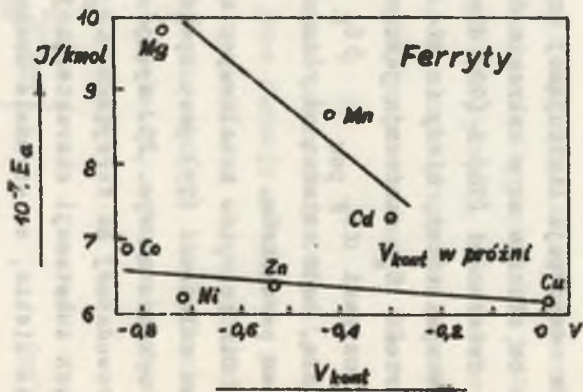
Z tego też powodu nie można było stwierdzić czy zależność (79) spełniona jest dla ferrytów niklowych serii dotowanej. Koncentracja



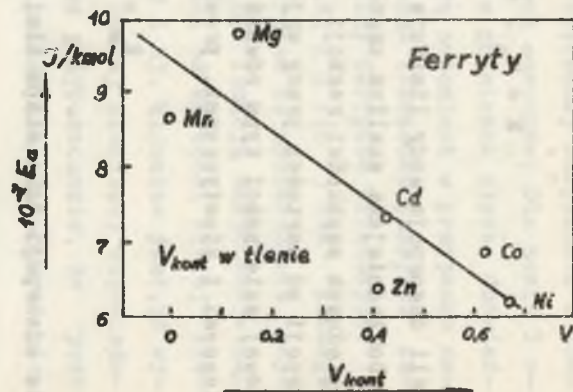
Rys. 24



Rys. 25



Rys. 26



Rys. 27

jonów Fe^{2+} , a tym samym nośników elektryczności w tych próbkach przede wszystkim zależy od wartości x , mniej zaś od stężenia defektów, i mało się zmienia jeśli nie następuje zmiana x . Podobnie przedstawia się sprawa w odniesieniu do wartości potencjału kontaktowego (tablice 11 i 12), a tym samym do położenia poziomu Fermiego powierzchni. Należy się więc spodziewać, że E_a dla serii o $X = \text{const}$ winna być bardzo zbliżona dla wszystkich próbek, zmieniać się natomiast winna przy zmianie x . Jak wynika z danych tablicy 14, z tego rodzaju sytuacją rzeczywiście mamy do czynienia z tym, że zmiana E_a towarzysząca zmianie x jest bardzo niewielka.

Jest sprawą dyskusyjną, czy ferryty serii głównej spełniają zależność (79). Z danych rys. 26 i 27 można dopatrzeć się tendencji do zmniejszania się E_a ze wzrostem V_{kont} jednak odchylenia punktów pomiarowych od prostych są zbyt duże, aby można to stwierdzić na pewno.

Dla półprzewodników niezdegenerowanych położenie poziomu Fermiego powierzchni jest funkcją położenia poziomu Fermiego we wnętrzu półprzewodnika. W przypadku ferrytów $Co_xFe_{3-x}O_4$ (rys. 6) w obrębie próbek o jednakowym typie przewodnictwa, można przyjąć że zależność ta jest w przybliżeniu prostoliniowa. W związku z tym należy oczekiwać podobnej zależności $E_a = f(E_{FV})$ co dla $E_a = f(V_{\text{kont}})$. Z wykresów przedstawionych na rys. 24 widać, że zależność podobna rzeczywiście zachodzi.

Reasumując, należy jednak stwierdzić że dla złożonych tlenków będących bardziej skomplikowanymi układami od tlenków prostych, i nie interpretowalnych ponadto przy pomocy zwykłego szerokopasmowego modelu przewodnictwa, nie można w zasadzie przewidywać własności katalitycznych na podstawie znajomości własności półprzewodnikowych. Co najwyżej przewidywania mogą mieć wyłącznie jakościowy charakter, chociaż i w tym przypadku, jak to pokazano na przykładzie ferrytów serii głównej są one dyskusyjne.

3.3. Związek między E_a reakcji i czynnikami energetycznymi

Ponieważ w naszym przypadku desorpcja limituje szybkość reakcji summarycznej, stałą $k_{III} = k'_{III} \cdot a_{P_{O_2}}^{0,5 (\beta + \frac{1}{m})}$ z równania (31) moż na zapisać, po uwzględnieniu wszystkich czynników włączonych do niej przy wyprowadzeniu, jako:

$$k_{III} = \frac{\pi (k_{des})_{min} \cdot (b_1 : K_{I+II})^{(\beta + \frac{1}{m})} \cdot a_{P_{O_2}}^{(\beta + \frac{1}{m})}}{m' \cdot m'' \cdot \left[\sin \left(\beta + \frac{1}{m} \right) \pi \right]} \quad (80)$$

gdzie b_1 jest stałą z równania desorpcji Langmuira odniesionego do quasi jednorodnych wycinków powierzchni kontaktu, $k_{des min}$ rzeczywistą stałą szybkość desorpcji z najmniej aktywnych miejsc powierzchni.

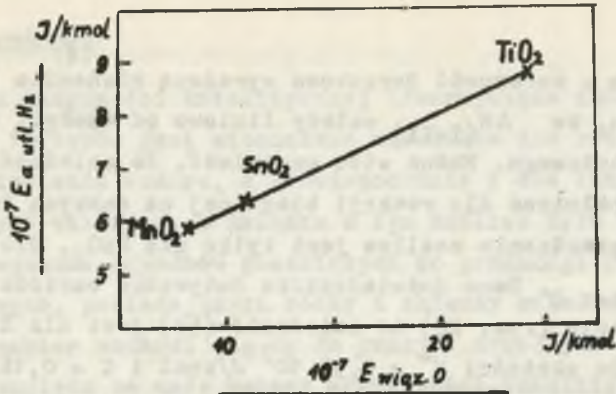
Stała k_{III} jest równa doświadczalnie oznaczonej stałej szybkości k .

Po zróżniczkowaniu równania (80) tak, by otrzymać wyrażenie $d \ln k_{III} / dT$ i uwzględnieniu zależności wielkości występujących w równaniu (80) od T , otrzymano:

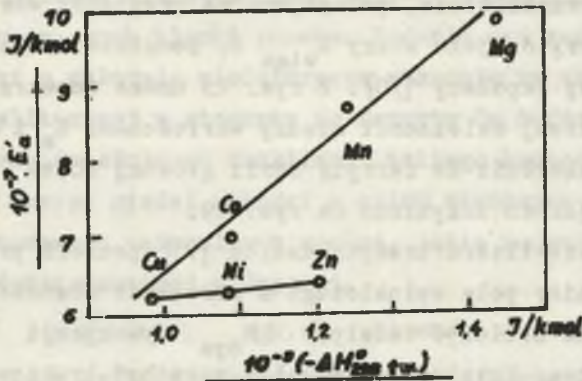
$$E_{a do\dot{w}} = (E_{a rzecz.})_{min} + \beta (\Delta h_s)_{min} + \frac{RT}{m'} \ln \frac{b_0}{K_{o(I+II)}} + RT + \beta \Delta H_{(I+II)} \quad (81)$$

W wyrażeniu tym pierwsze dwa składniki sumy po prawej stronie są const na podstawie równania (18), trzeci wyraz zawiera same wartości stałe, RT można opuścić jako mały w porównaniu z E_a . W efekcie pozostaje zależność:

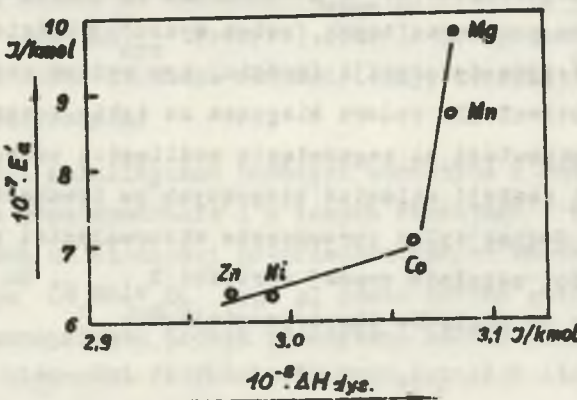
$$E_{a do\dot{w}} \cong const + \beta \Delta H_{(I+II)} \quad (82)$$



Rys. 28. Ilustracja spełniania równania (58) przez SnO_2 w reakcji katalitycznego utlenienia wodoru. Dane dla TiO_2 i MnO_2 przedstawione na rysunku, zaczerpnięto z literatury



Rys. 29. Zależność E_a reakcji utlenienia wodoru od entalpii tworzenia ferrytów serii głównej



Rys. 30. Zależność E_a reakcji utlenienia wodoru do entalpii "sojacji" ferrytów serii głównej na tlenki składowe

przechodząca w zależność Boreskova wyrażoną równaniem (58) po uwzględnieniu, że $\Delta H_{(I+II)}$ zależy liniowo od energii wiązania tlenu powierzchniowego. Można więc oczekiwać, że zależność Boreskova winna być spełniona dla reakcji biegnącej na naszych kontaktach.

Ścisłe sprawdzenie możliwe jest tylko dla SnO_2 , dla którego oznaczono $E_{\text{wiąz O}}$. Dane doświadczalne dotyczące wartości E_a i $E_{\text{wiąz O}}$ wskazują (rys. 28) że zależność (58) jest dla SnO_2 ściśle spełniona dla wartości $E^0 = 4,38 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}$ i $C = 0,18$. Na rys. 28 uwzględniono odpowiednie dane dla MnO_2 i TiO_2 zaczerpnięte z [51] [52] celem otrzymania prostej.

Celem sprawdzenia stosowalności równania (58) i (82) do ferrytów zastosowano przybliżenie, polegające na przyjęciu wartości entalpii tworzenia ferrytów jako miary $E_{\text{wiąz O}}$, podobnie jak to czynią niektórzy autorzy japońscy [70]. Z rys. 29 można dopatrzeć się przybliżonej liniowej zależności między wartościami E_a i ΔH_{298}^0 w ferrytu, przy założeniu że ferryty serii głównej można podzielić na dwie grupy, jak to uczyniono na rys. 29.

Na podstawie literaturowych danych [71] pomiaru prężności par tlenu na granicy pola spinelowego w warunkach równowagi termodynamicznej, można obliczyć entalpie ΔH_{dys} dysocjacji ferrytów na tlenki składowe. Entalpie te również mogą być traktowane jako pewnego rodzaju miara energii wiązania tlenu. Zależność E_a od tej wielkości, dla ferrytów serii głównej, przedstawiono na rys. 30. Z przebiegów tam przedstawionych, można wysnuć jakościowy wniosek, że im wyższa entalpia dysocjacji ferrytu, tym wyższa energia aktywacji reakcji utlenienia wodoru biegnąca na takim kontakcie.

Dokładną odpowiedź na zagadnienie możliwości przewidywania energii aktywacji reakcji utlenień biegnących na tlenkach typu ferrytów może dać jednak tylko sprawdzenie stosowalności równania (58) przy znajomości zupełnie pewnej wartości $E_{\text{wiąz O}}$, co jest obecnie jednak trudne ze względów eksperymentalnych.

4. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Zmiana aktywności katalitycznej towarzysząca zmianie składu chemicznego ferrytów jest stosunkowo niewielka dla reakcji katalitycznego utlenienia wodoru, a prawdopodobnie i dla innych reakcji katalitycznych utlenień. W związku z tym możliwe było by wykorzystanie przemysłowe odpadków pozostałych po produkcji ferrytów elektrotechnicznych, posiadających różny i zmienny skład chemiczny. Raz obliczony reaktor nadawał się by do pracy z dowolnymi ferrytami, właśnie ze względu na małe zmiany aktywności katalitycznej tych substancji.

2. Interesującym wydaje się przeprowadzenie badań własności katalitycznych układów wielofazowych, zawierających ferryty o różnym składzie fazowym, oraz tlenki proste. Badania nad zachowaniem się ferrytu miedzi o składzie wielofazowym wskazują na wzrost jego aktywności katalitycznej w stosunku do ferrytu Cu będącego czystym spinelem, a równocześnie na stabilność takiego kontaktu. Wydaje się że tego typu ferryt miedzi wchodzi w skład złożonych kontaktów do niskotemperaturowych całkowitych spalań, jakie pojawiły się ostatnio w serii doświadczalnej w Japonii.

3. Aktywność niektórych innych tlenków, w szczególności SnO_2 , zbliżona jest do aktywności ferrytów. W reakcjach utlenień można ją przewidywać ilościowo na podstawie równania Boreskova (58) łączącego jej zmiany ze zmianami $E_{\text{wiąz } O}$. Przebieg zależności $E_a = f(\Delta H_{298}^{\circ} \text{ tw}$ lub ΔH_{dys} ferrytu) pozwala przypuszczać, że do ferrytów również można stosować równanie (58), wynikające zresztą z rozważań teoretycznych.

4. Własności katalityczne badanych kontaktów w reakcji utlenienia wodoru, a prawdopodobnie i w innych reakcjach katalitycznych utlenień zależą od własności półprzewodnikowych kontaktu. W przypadku ferrytów $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ typu p, gdzie zmiana położenia poziomu Fermiego poszczególnych próbek przewyższa zmiany innych, istotnych dla katalizy własności fizykochemicznych, istnieje ilościowa zależ-

ność wiążąca E_a z E_F . W pozostałych przypadkach aktywność katalityczną można jakościowo przewidzieć na podstawie znajomości własności półprzewodnikowych kontaktu.

LITERATURA

- [1] Scheve J., Scheve E.: Z. Anorg.Chem 333, 143 (1964)
- [2] Sołomin A.W., Suworow B.W., Rafikow S.R.: Trudy Inst.Chim. Nauk An Kaz.SSR 2, 182 (1958); Jakerson W.I., Fiodorowskaja E.A., Klaczko-Gurwicz A.L., Rubinsztejn A.M.: Kinetika i Kataliz 2, 907 (1961); Łazukin W.I., Bielousow W.M., Rubanik M.Ja-Ukr.Chim.Żurn. 32, 231 (1966); Komatsu F.: Muroran Kogyo Daigaku Kenkyuhokoku 3, 283 (1959); Kominami N., Nakajima H.: Kogyo Kagaku Zasshi 69, 233 (1966)
- [3] Belg.Pat. 614 404
- [4] US Pat. 2 819 252
- [5] Yoneda Y., Kato Z., Makishima S.: Kogyo Kagaku Zasshi 64, 975 (1961); Fukutome M., Kusano K.: Kogyo Kagaku Zasshi 63, 1186 (1960); Yoneda Y., Fujimoto A., Makishima S.: Nippon Kagaku Zasshi 80, 693 (1959) Saito Y., Yoneda Y., Makishima S.: Actes Congr.Intern.Catalysis 2-nd e, Paris (1960), 1937; Squires R.G., Parravano G.: J. Catalysis 2, 324 (1963)
- [6] Wolski W., Plura I.: Roczniki Chem. 34, 17 (1960); Wolski W.: ibid 309, Żurn.nieorg.chim. 7, 1783 (1962)
- [7] US Pat. 2 805 187
- [8] Neth.Appl. 6 507 007 Cl. C 07 c
- [9] Brit.Pat. 1 028 776
- [10] Rabkin L.I., Soskin S.A., Epstejn W.I.: Technologia ferritow, Moskwa 1962, Gosenergizdat
- [11] Wickham D.G., Whipple E.R., Larson E.G.: J.Inorg.Nucl.Chem. 14 217 (1960)
- [12] Wolski W.: Roczniki Chem. 33, 231, 1237 (1959)
- [13] Belg. Pat. 644 274
- [14] Sato T., Suigharo M., Saito M.: Kogyo Kagaku Zasshi 65, 1748 (1962)
- [15] Tiomkin M.I., Kiperman S.L., Łukjanowa L.I.: DAN SSSR 74, 763 (1950)
- [16] Brauer G.: Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol.1, New York 1963, Acad. Press

- [17] Economos G.: J.Am.Ceram.Soc. 38, 241 (1955)
- [18] O'Bryan H.M., Monforte F.R., Blair R.: J.Am.Ceram.Soc. 48, 577 (1965)
- [19] Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, W-wa 1954, PWT
- [20] Brunauer S., Emmet P.H., Teller E.: J.Am.Chem.Soc. 60, 308 (1938)
- [21] Pickering H.L. Eckstrom H.G.: J.Am.Chem.Soc. 74, 4775 (1952)
- [22] Corrin M.L.: J.Am.Chem.Soc. 73, 4061 (1951)
- [23] Bujanowa N.E., Karnauchow A.P.: Kinetika i Kataliz 7, 184 (1966)
- [24] Taylor H.S., Strother C.O.: J.Am.Chem.Soc. 56, 586 (1934)
- [25] Robens E., Sandstedte C.: Chem.Ing.Technik 40, 957 (1968)
- [26] Zeldowicz Ja.B.: Acta Phys.-Chim. USSR 1, 961 (1935)
- [27] Michiejew W.I.: Rentgenometriczeskij opredelitel mineralow, Moskwa 1957, Gosenergizdat
- [28] Landolt-Börnstein: Physikalisch-Chemische Tabellen, B. I, Teil 4, Berlin 1955, Springer Vlg
- [29] Smolenskij G.A.: Izv.An SSSR, ser.fiz. 16, 728 (1952)
- [30] Sirota N.M., Pawłow W.I.: Ferrity i bezkontaknyje elementy, 106, Minsk 1963, Izd.AN BSSR
- [31] Waldron R.D.: Phys.Rev. 92, 1727 (1955)
- [32] Khonke E.E.; J.Phys.Chem.Solids 23, 1557 (1962); Houston J.E. Khonke E.E.: J.Appl.Phys. 36, 3931 (1965); *ibid* 37, 3083 (1965)
- [33] Verwey E.J.W., Haagman P.W., Romeyn F.C., van Oosterhout G.W.: Philips Res.Rep. 5, 173 (1950)
- [34] Verwey E.J.W., Heilmann E.L.: J.Chem.Phys. 15, 174 (1947); Hastings J.M., Corliss L.M.: Rev.Mod.Phys. 114, 25 (1953)
- [35] Hastings J.M., Corliss L.M.: Phys.Rev. 104, 328 (1956); Harrison F.W., Osmond W.P., Teall R.W.: Phys.Rev. 106, 856 (1956)
- [36] Schmalzried H., Tretjakow Ju.D.: Ber.Bunsenges.phys. Chem. 70, 180 (1966)
- [37] Gorter E.W.: Phil.Res.Rep. 9, 295 (1954)
- [38] Schull C.C., Wollan E.O., Kochler W.C.: Phys.Rev. 84, 912 (1951)
- [39] Prince E.: Phys.Rev. 102, 674 (1956)
- [40] Schmalzried H.: Z.physik.Chem.N.F. 31, 184 (1962)
- [41] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, B.I, Dusseldorf 1960, Vlg. Stahleisen MBH
- [42] Roth W.L.: J.Phys.Chem.Solids 25, 1 (1964)

- [43] Tertjakow Ju.D.: Termodinamika ferritow, Leningrad 1967, Izd. Chimia
- [44] Jonker G.H.: J.Phys.Chem.Solids 9, 166 (1959)
- [45] Jenikiejew E.Ch., Margolis Ł.Ja., Roginskij S.Z.: DAN SSSR 130, (1960)
- [46] Chruściel R., Dereń J., Nowotny J.: Exp.Techn.Phys. 14, 127 (1966)
- [47] Stafiejewa N.M., Bogosławskij W.N., Szczepietkin A.A., Żurawlewa M.G., Czufarow G.I.: DAN SSSR 146, 874 (1962)
- [48] Boreskow G.K.: Kinetika i Kataliz 8, 1020 (1967)
- [49] Muzykantow W.S., Popowski W.W., Boreskow G.K.: Kinetika i Kataliz 2, 624 (1964)
- [50] Muzykantow W.S.; Kinetika i Kataliz 6, 952 (1965)
- [51] Popowski W.W., Boreskow G.K.: Probl.kin. i kataliza 10, 67 (1960)
- [52] Popowski W.W., Boreskow G.K., Muzykantow W.S., Sazonow W.A., Szubnikow S.G.: Kinetika i Kataliz 10, 786 (1969)
- [53] Nicolini L.; Nuovo cimento 13, 257 (1959); Bhido V.G., Danle V.R.: Physica 26, 33 (1960); Deshpande L.V., Bhido V.G.: Nuovo cimento 19, 816 (1961)
- [54] Boreskow G.K., Slińko M.G., Filippowa A.G.: DAN SSSR 92, 353 (1953)
- [55] Boreskow G.K.: Probl.kin. i kataliza 6, 404 (1949)
- [56] Coberly C.A., Marshall W.R.jr.- Chem.Eng.Progr. 47, 141 (1951)
- [57] Ritter H.L., Drake L.C.: Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 17, 782 (1945)
Drake L.C.: Ind.Eng.Chem. 41, 780 (1949)
- [58] Bretsznajder S.: Najnowsze kierunki w katalizie, W-wa 1957, PWT
- [59] Frank-Kamieniecki D.A.: Diffuzja i ciepłopieredacza w chemicznej kinetyce, Moskwa 1967, Izd. Nauka
- [60] Snagowski Ju.S., Małkin I.I., Prokopjew E.P.: Kinetika i Kataliz 2, 707 (1968)
- [61] Aris R.: Introduction to the analysis of chemical reactors, New-York 1965, Prntice Hall
- [62] Pszeżeckij S.Ja.: Żurn.fiz.chem. 21, 1019 (1947)
- [63] Błasiak E.: Najnowsze kierunki w katalizie, W-wa 1957, PWT
- [64] Boreskow G.K.: Kinetika i Kataliz, 3, 470 (1962)
- [65] Gorochowatskij Ja.B.: Kinetika i Kataliz 3, 162 (1962)
- [66] Berak J.M.: Przemysł chem. 47, 723 (1968)

- [67] Andruszkiewicz T.W., Borek G.K., Popowski W.W., Muzykantow W.S., Kim Chaj O.N., Sazonow W.A.: Kinetika i Katliz 2, 595 (1968)
- [68] Sirota N.N., Kancelson E.Z.: Ferrity, Minsk 1960, Izd. An BSSR
- [69] Wolkenstejn F.F.: Elektronowa teoria katalizy na półprzewodnikach, W-wa 1962, PWN
- [70] Komura J., Jamamoto T., Kwan T.: Bull. Chem. Soc. Japan 36, 1532 (1963); Moro-Oka Y., Ozaki A.: J. Catalysis 5, 116 (1966); Moro-Oka Y., Morikawa Y., Ozaki A.: J. Catalysis 7, 23 (1967)
- [71] Tretjakow Ju.D., Saksonow Ju.G., Goriejew I.W., Zajoncowski Ja., Gordina A.M.: Nieorg. materiały 1, 408 (1965)

Oznaczenia i wymiary ważniejszych wielkości

- $a_p = P_i/P_o$ - bezwymiarowa aktywność ciśnieniowa ($P_o = 1.01325 \cdot 10^5$
 N/m^2) wyliczona przy założeniu, że wsp. akt. $f = 1$
- c - koncentracja, $kmol/m^3$
- E - energia molowa, $J/kmol$
- ΔH - entalpia molowa, $J/kmol$
- h - długość granulek kontaktu, m
- J - funkcja Bessela
- K - stała równowagi aktywnościowa, bezwymiarowa
- k - stała szybkości reakcji powiązana z bezwymiarową aktywnością ciśnieniową, wymiar $kmol/m^3 \cdot s$ dla reakcji przebiegającej w objętości, lub $kmol/m^2 \cdot s$ dla reakcji biegnącej na powierzchni
- L - liniowy wymiar granulek kontaktu, m
- M - masa molowa odniesiona do ^{12}C , $kg/kmol$
- m - masa, kg
- m - z indeksem u góry - stałe związane z równaniami sorpcji rzędowość reakcji lub koncentracja ujemnych nośników elektryczności
- P - ciśnienie, N/m^2 , P_o - patrz a_p
- p - koncentracja dodatnich nośników elektryczności
- r - promień, m w szczególności granulek kontaktu
- s, S - powierzchnia kontaktu, właściwa m^2/kg i całkowita m^2
- T - temperatura, wyłącznie w stopniach Kelvina
- V_{kont} - potencjał kontaktowy, V
- \downarrow, \downarrow - objętość właściwa m^3/kg lub molowa $m^3/kmol$ oraz całkowita m^3
- v - szybkość reakcji biegnącej w jednym kierunku, $kmol/3$
 $\cdot s$ dla reakcji biegnącej w objętości i $kmol/m^2 \cdot s$ dla reakcji biegnącej na powierzchni

- x, y, z - zmienne- x i y także ułamki molowe
- α, β - współczynniki stałe w równaniach liniowych, także α ułamek molowy izotopu ^{18}O
- δ - wzrost ogólnej ilości moli w układzie w reakcji przebiegającej pod stałym ciśnieniem w przepływie, po przejściu reagentów przez kontakt, kmol
- λ - długość fali, m; przewodnictwo cieplne, W/m.deg; stosunek liczby atomów tlenu wszystkich izotopów w fazie gazowej do liczby atomów tlenu na powierzchni S badanej substancji
- σ - elektryczne przewodnictwo właściwe, S/m
- τ - czas, wyłącznie w s lub dziesiętnych pochodnych
- σ_i - prawdopodobieństwo pokrycia adsorbatem elementów powierzchni niejednorodnej
- θ_i - rzeczywisty doświadczalny stopień pokrycia powierzchni kontaktu substancją zaadsorbowaną
- ω - wypadkowa szybkość reakcji odwracalnej, kmol/m³.s dla reakcji biegnącej w objętości, kmol/m².s - na powierzchni
- Φ - praca wyjścia elektronów, I/kmol

Indeksy:

c - całkowity, eq - równowagowy, g - gazowy, k - kontaktu, obs - doświadczalny, obl - obliczony, s - stały (tylko w wyrażeniu $y_s s$ oznacza stacjonarną koncentrację wodoru), $stacj$ - stacjonarny, dys - dysocjacji, $wzbr$ - pasma wzbronionego

Stałe:

e - ładunek elektronu $9,64870 \cdot 10^7$ C/kmol, N_A - stała Avogadra, $6,02252 \cdot 10^{26}$ kmol⁻¹ (przez 1 kmol dowolnych elementów materialnych np. elektronów, dziur itp. rozumiano wartość równą N_A tych elementów), R - stała gazowa, $8,3143 \cdot 10^3$ J/°K.kmol

STUDIA DOŚWIADCZALNE NAD FIZYKOCHEMICZNYMI I KATALITYCZNYMI
WŁAŚNOŚCIAMI PEWNYCH TLENKÓW FERROMAGNETYCZNYCH

S t r e s z c z e n i e

Sporządzono SnO_2 i trzy serie ferrytów o strukturze spinelu: stechiometryczną (zawierającą ferryty Zn, Cd, Mn, Mg, Cu i Co), mieszaną (ferryty Zn-Mg, Zn-Mg-Ni) i niestechiometryczną ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ i $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ z różnymi wartościami x i j). Aby otrzymać substancje o własnościach nadających się do dalszych badań katalitycznych opracowano specjalną metodę przygotowania, polegającą na współstrąceniu amoniakiem z roztworu azotanów odpowiednich wodorotlenków i ich prażeniu w atmosferze o kontrolowanym ciśnieniu tlenu.

Oznaczono szereg własności fizykochemicznych badanych substancji, takich jak: struktura, rozdział jonów pomiędzy różnymi miejscami sieci spinelu, zmiany położenia poziomu Fermiego, energię wiązania tlenu powierzchniowego. Z drugiej strony wykonano pomiary kinetyki utlenienia H_2 na tych katalizatorach, używając cyrkulacyjno-przepływowej metody pomiarów kinetycznych.

Wykazano, że między własnościami fizykochemicznymi i katalitycznymi badanych substancji istnieje zależność, pozwalająca w niektórych przypadkach przewidzieć aktywność katalityczną tych tlenków w reakcjach utlenień.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ФЕРРОМАГНЕТИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Р е з ю м е

Получены SnO_2 и три серии ферритов со шпинельной структурой: стехиометрическая (содержащая ферриты $\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Co}$ и Ni), смешанная (ферриты Zn-Mg и Zn-Mg-Ni) и нестехиометрическая ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ с разными значениями x и δ).

Разработан метод получения ферритов, состоящий из соосаждения смеси соответствующих гидроксидов аммиаком (из раствора нитратов) с последующей прокалкой гидроксидом в атмосфере с определенным давлением кислорода.

Определены некоторые физикохимические свойства полученных материалов, например: структура, распределение ионов между узлами шпинельной решетки, изменение положения уровня ферми, энергия связи поверхностного кислорода, и т.д. С другой стороны, циркуляционно-проточным методом изучалась кинетика каталитического окисления водорода на упомянутых веществах.

Обнаружена зависимость между физикохимическими и каталитическими свойствами исследованных веществ, позволяющая в некоторых случаях предвидеть каталитическую активность этих оксидов в реакциях окисления.

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS IN PHYSICO-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF SOME FERROMAGNETIC OXIDES

S u m m a r y

SnO_2 and three series of ferrites with spinel structure: stoichiometric (including $\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Co}$ and Ni ferrites), miscellaneous ($\text{Zn-Mg}, \text{Zn-Mg-Ni}$ ferrites) and nonstoichiometric ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ with various values x and δ) have been prepared. In order to obtain materials with properties acceptable to further catalytic investigations, a special method of preparation, including coprecipitation of requisite hydroxide mixtures from solution of nitrates, with ammonia, and their calcination in atmosphere with controlled oxygen pressure, has been worked out.

A number of physico-chemical properties of investigated materials, as: structure, ion distribution into various sites of spinel net, changes in Fermi level position, energy of surface oxygen bond, have been determined. On the other hand, the kinetic measurements of H_2 catalytic oxidation on these catalysts have been carried out. The modern flow-circulation method of kinetic measurements has been used.

It has been shown a dependence between physico-chemical and catalytic properties of investigated materials, allowing in some cases to anticipate the catalytic activity of these oxides in oxidation reactions.



ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- JO. JĘZYKI OBCE
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—	Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25	Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20	Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80	Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—	Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15	Chemia z. 33, 1967 r., s. 75, zł 6,—
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—	Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30	Chemia z. 35, 1967 r., s. 105, zł 8,—
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—	Chemia z. 36, 1967 r., s. 75, zł 5,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80	Chemia z. 37, 1967 r., s. 107, zł 7,—
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40	Chemia z. 38, 1967 r., s. 90, zł 6,—
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50	Chemia z. 39, 1967 r., s. 180, zł 10,—
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70	Chemia z. 40, 1967 r., s. 132, zł 8,—
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—	Chemia z. 41, 1968 r., s. 54, zł 4,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40	Chemia z. 42, 1968 r., s. 86, zł 6,—
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30	Chemia z. 43, 1968 r., s. 62, zł 4,—
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50	Chemia z. 44, 1968 r., s. 53, zł 4,—
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65	Chemia z. 45, 1968 r., s. 68, zł 4,—
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40	Chemia z. 46, 1968 r., s. 55, zł 4,—
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10	Chemia z. 47, 1969 r., s. 123, zł 8,—
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65	Chemia z. 48, 1969 r., s. 61, zł 4,—
Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50	Chemia z. 49, 1969 r., s. 105, zł 6,—
Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50	Chemia z. 50, 1970 r., s. 406, zł 17,—
Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40	Chemia z. 51, 1970 r., s. 79, zł 4,50
Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,60	Chemia z. 52, 1970 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50	Chemia z. 53, 1970 r., s. 110, zł 6,50
Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20	

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P 3345/70