



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

О. В. Крылов, С. З. Рогинский, О катализе на полупроводниках в области собственной проводимости,  
*Докл. АН СССР*, 1958, том 118, номер 3, 523–525

<https://www.mathnet.ru/dan28034>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.80

22 мая 2025 г., 02:47:51



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. В. КРЫЛОВ и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

**О КАТАЛИЗЕ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ В ОБЛАСТИ  
СОБСТВЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ**

До сих пор в работах, посвященных электронному механизму катализа на полупроводниках, катализатор считался примесным полупроводником, в котором носители тока, участвующие в катализе (электроны и электронные дырки), образовывались с прямым участием примесных уровней (<sup>1-4</sup>). В действительности, многие окислительно-восстановительные каталитические реакции протекают при температурах, когда катализатор-полупроводник находится в области собственной проводимости. Так, например, окись хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  употребляется в качестве технического дегидрирующего контакта при  $500-600^\circ$  (<sup>5</sup>), т. е. в области собственной проводимости (<sup>6</sup>). Весьма вероятно преобладание собственной проводимости у  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которая применяется в качестве катализатора окисления пропилена в акролеин при температуре около  $300^\circ$ . Элементарный германий, являющийся по данным авторов и В. М. Фролова (<sup>7</sup>), катализатором дегидрирования при  $200-300^\circ$ , работает также в области собственной проводимости. Преобладание собственной проводимости очевидно во всех случаях высокотемпературного катализа, в частности при глубоком окислении углеводородов, конверсии метана и др.

При тождестве механизма первичного акта взаимодействия полупроводникового катализатора с субстратом катализ в области собственной проводимости должен во многих отношениях отличаться от катализа в области примесной проводимости, и ряд положений, справедливых для последнего, должен утрачивать свое значение. Для катализа в области собственной проводимости должна быть характерна:

1) слабая зависимость каталитической активности от «структурно-чувствительных» свойств: количества и характера введенной примеси и предыстории образца;

2) связь каталитических свойств с его субстанциональными, в отличие от примесных, свойствами, в первую очередь с энергетическими уровнями валентных электронов атома и размерами ионов, а через них с положением элементов, образующих катализатор, в периодической системе Менделеева;

3) вытекающая отсюда связь каталитических свойств с шириной запрещенной зоны полупроводника  $U$  и вхождение в уравнение скорости каталитической реакции в качестве существенного множителя  $\exp(-U/2 kT)$ ;

4) большие значения предэкспоненциального множителя;

5) сглаживание различий между  $n$ - и  $p$ -полупроводниками, делающее маловероятным наличие в этой области специфики в их каталитическом действии. Отметим, что по существующим представлениям (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>), полупроводниками с минимальной величиной  $U$  и максимальной собственной проводимостью при низких температурах должны быть полупроводники с ковалентной связью, в частности, атомные полупроводники: Ge, Si и др. В бинарных соединениях ширина запрещенной зоны тем уже, чем меньше разность электроотрицательностей элементов, входящих в бинарное твердое

тело. Существует также эмпирическая зависимость  $U \cdot \epsilon^2 \text{ const}$  между шириной запрещенной зоны и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , которая, как известно (<sup>10</sup>), также относится к субстанциональным характеристикам полупроводника.

Исследование, проведенное авторами, совместно с Е. А. Фокиной (<sup>11-13</sup>), по каталитическому разложению изопропилового спирта на бинарных соединениях: ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe — позволяет проследить за характером изменения каталитических свойств с изменением физических характеристик в этой группе родственных соединений. В табл. 1, наряду с нашими каталитическими данными, приведены электронные характеристики этих соединений, взятые из литературы (<sup>14-16</sup>).

Таблица 1  
Изменения свойств в ряду ZnO — ZnTe

	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Энергия активации дегидрирования, ккал/моль	25—46	18—41	15—22	—
Энергия активации дегидратации, ккал/моль	14—16	23—24	—	—
Интервал температур, в котором изучалось разложение спирта, °C	120—125	100—170	20—140	20—100
Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$	2,1	1,1	1,0	0,7
Ширина запрещенной зоны $U$ , э-в	3,2	3,7	2,6	0,6
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	8,22	9,7	—	18,6
Расст. Me — X, Å	1,968	2,34 (ворцит) 2,36 (сфалерит)	2,45	2,63

Полученные данные показывают резкий рост каталитической активности по отношению к дегидрированию изопропилового спирта при переходе от ZnO к ZnTe. Одновременно снижаются энергия активации дегидрирования, при ее сильной зависимости от заполнения, и интервал температур, в котором изучалась реакция. Энергию активации дегидрирования спирта на ZnTe не удалось измерить из-за быстрого отравления его поверхности. Однако константа скорости реакции на ZnTe, рассчитанная на единицу поверхности, при одной и той же температуре (20°) была по край-

ней мере в 600 раз больше, чем на ZnSe. Степень дегидратации для всех катализаторов была низкой, причем процент дегидратации снижался при переходе от ZnO к ZnTe.

Рассматривая изменения других свойств в ряду ZnO → ZnTe можно видеть, что одновременно с ростом каталитической активности растет диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , уменьшается разность электроотрицательностей  $\Delta\chi$ , вычисленная по Паулингу (<sup>17</sup>), и ширина запрещенной зоны  $U$ . Исключение составляет ZnO с  $U = 3,2$  э-в, меньшей, чем у ZnS, что может быть связано с его кристаллизацией в решетке вюрцита, вместо решетки цинковой обманки, в которой кристаллизуются остальные три соединения\*. Катализ протекает в температурной области, когда по крайней мере три из изученных бинарных соединений: ZnS, ZnSe и ZnTe — находятся в области собственной проводимости \*\*.

Одновременно с ростом дегидрирующей активности растет параметр решетки соединения ZnS, однако это изменение противоположно по направлению тому изменению, которое А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, А. А. Дулов и Н. А. Прибыткова (<sup>18</sup>) постулировали для реакции дегидрирования спиртов из теории мультиплетов.

Таким образом, для исследованных бинарных соединений наблюдается простая корреляция между шириной запрещенной зоны и каталитической

\* Строго говоря, соображения о закономерном изменении полупроводниковых свойств при замене одного из элементов в соединении применимы лишь к веществам с одинаковой структурой решетки.

\*\* По данным (<sup>19</sup>) с увеличением дисперсности ZnO в области 0—200° также приближается к собственно проводящей.

активностью. Желательно проведение таких сопоставлений и для других групп соединений.

В заключение отметим, что зависимость каталитической активности полупроводников от положения элементов, их образующих, в периодической системе Менделеева нельзя считать полностью исключенной и для области примесной проводимости. Для элементарных полупроводников с гомеоплярной связью глубина примесного уровня  $\Delta E_{\text{пр}}$  определяется формулой <sup>(10)</sup>;

$$\Delta E_{\text{пр}} = \frac{13,53}{\epsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m} - \alpha V \sqrt{N},$$

где  $m^*$  — эффективная масса электрона,  $N$  — концентрация примесей,  $\alpha$  — константа, т. е. при небольших  $N$  направление изменения каталитических свойств в ряду соединений с разной  $\epsilon$  должно быть таким же, как и для случая собственной проводимости. Однако для распространённых гомеоплярных полупроводников величины  $\Delta E_{\text{пр}}$  оказываются очень малыми, а для полупроводников с частично ионным характером связи применимость этой формулы не совсем ясна.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
9 IX 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн, Сборн. Катализ, Тр. Киевского совещ. по катализу в 1948 г., Киев, 1950, стр. 9. <sup>2</sup> С. З. Рогинский, Химнауча и промышл., 2, 138 (1957). <sup>3</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. физ. наук, 60, 249 (1956). <sup>4</sup> Н. J. Engell, K. Nauffe, Zs. Elektrochem., 57, 762 (1953). <sup>5</sup> М. А. Далин, А. З. Шихмамедбекова, Тр. Инст. химии АН АзербССР, 15, 84 (1956). <sup>6</sup> Г. Буш, Усп. физ. наук, 47, 258 (1952). <sup>7</sup> О. В. Крылов, С. З. Рогинский, В. М. Фролов, ДАН, 111, 623 (1956). <sup>8</sup> Н. Welker, Zs. Naturforsch., 7a, 744 (1952). <sup>9</sup> E. Mooser, W. V. Pearson, Phys. Rev., 101, 1608 (1956). <sup>10</sup> А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, 1954. <sup>11</sup> О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 422 (1957). <sup>12</sup> О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, в печати. <sup>13</sup> О. В. Крылов, М. Я. Кушнерев, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН (в печати). <sup>14</sup> С. С. Шалыт, Электропроводность полупроводников, Л., 1956. <sup>15</sup> W. W. Piper, F. F. Williams, Phys. Rev., 84, 659 (1952). <sup>16</sup> З. И. Кирьяшкина, Ф. М. Попов, Д. И. Биленко, В. М. Кирьяшкин, ЖТФ, 27, 85 (1957). <sup>17</sup> Л. Паулинг, Природа химической связи, М., 1947, стр. 71. <sup>18</sup> А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, А. А. Дулов, Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 596. <sup>19</sup> W. Ruppel, H. J. Gerritsen, A. Rose, Helv. phys. Acta, 30, 495.