

半导体催化的 电子理论

Ф. Ф. 沃里肯斯坦著

科学出版社

52.022
242
0.3

半导体催化的电子理论

Ф. Ф. 沃里肯斯坦 著

呂永安 罗楚宝 陈 荣 译

王 弘 立 校

科学出版社

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕИН
ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА
НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Государственное Издательство
Физико-математической Литературы
Москва 1960

內 容 簡 介

本书为苏联数理出版社出版的《半导体物理与半导体仪器》丛书之一，内容从半导体催化剂上的化学吸附讲起，讨论了多相催化中的电子转移，以及半导体的特性对于化学吸附和催化作用的影响等关键性问题。本书扼要地介绍了有关的实验数据，简明地阐述了半导体催化电子理论的现状及其发展的方向。

半导体催化的电子理论

Ф. Ф. 沃里肯斯坦 著

吕永安 罗楚宝 陈 荣译

王 弘 立 校

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 117 号
北京市书刊出版业营业许可證出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1963 年 3 月第一版 开本：850×1168 1/32
1965 年 2 月第二次印刷 印张：4 11/16
印数：2,651—4,800 字数：121,000

统一书号：13031·1738

本社书号：2694·13—4

定价：[科七] 0.80 元

序

本书是催化作用电子理論現狀的扼要綜述。其目的主要在于描述电子理論的基本輪廓。所描述的基本上是作者和他的共同工作者近十年来所发展的那部分理論。书的前一半(第一章至第六章)闡述理論的基本原理,后一半(第七章至第十二章)分析了由这些基本原理所得出的主要結果。同时书中还包括了在苏联以及国外从事于催化电子現象的一系列实验工作的結果的簡短归納。本书供在催化領域中工作并熟悉半导体物理基本概念的物理化学家,以及从事于半导体并对其催化作用机理有兴趣的物理学家閱讀。书中將理論的数学方面压縮至最低限度。它的任务是描述現象的物理机理。

作者借此机会向校訂本书的 В. Л. Бонч-Бруевич 和 О. А. Головина 表示感謝。

Ф. Ф. Волькенштейн

目 录

序	v
第一章 导論	1
§ 1. 半导体作为化学反应的催化剂	1
§ 2. 催化剂的“活性”和“选择性”	2
§ 3. 催化作用的电子理論	5
第二章 不同类型的吸附	8
§ 1. 物理吸附和化学吸附	8
§ 2. 活化吸附	11
第三章 化学吸附鍵的不同类型	16
§ 1. 化学吸附时的“强”鍵和“弱”鍵	16
§ 2. 例子	19
§ 3. 单电子鍵	22
§ 4. 双电子鍵	27
第四章 化学吸附的基形式和价飽和形式	32
§ 1. 催化剂的自由价	32
§ 2. 化学吸附粒子的反应能力	34
§ 3. 吸附时分子的离解	38
第五章 化学吸附时的电子轉移	42
§ 1. 化学吸附不同形式間的轉化	42
§ 2. 不同形式化学吸附的平衡	46
第六章 半导体的催化活性	52
§ 1. 多相反应的基式机理	52
§ 2. 反应速度与 Fermi 能級的关系	55
§ 3. 反应的受主阶段和施主阶段	62
第七章 半导体表面和体相的相互作用	69
§ 1. 表面和体相性質之間的关系	69
§ 2. “似孤立”表面	73

§ 3. 化学吸附时表面带电所引起的效应	76
§ 4. 化学吸附粒子之间的相互作用所引起的效应	80
第八章 半导体的催化活性与电导率之间的联系	85
§ 1. 催化活性与电导率之间的联系	85
§ 2. 实验数据	88
第九章 催化剂的助催化作用及中毒作用	93
§ 1. 杂质的助催化作用及中毒作用的机理	93
§ 2. 实验数据	97
第十章 各种因素对半导体的吸附能力及催化活性的影响	105
§ 1. 光照影响的机理	105
§ 2. 有关光照影响的实验数据	109
§ 3. 外电场的影响, 分散度的影响	112
第十一章 真实表面上的化学吸附和催化作用	116
§ 1. 表面结构缺陷的作用	116
§ 2. 表面的结构缺陷作为吸附中心	119
§ 3. 表面上的热“无序”和历史“无序”	123
§ 4. 吸附理论中“不均一表面”及“相互作用”的概念	127
第十二章 结论	133
§ 1. 电子理论的主要结果	133
§ 2. 若干没有解决的问题	136
参考文献	140

第一章 導 論

§ 1. 半导体作为化学反应的催化劑

如所周知，半导体在工业技术上的应用是极为多种多样的。但是，有一个半导体实际应用的领域，至今仍在物理学家的视野之外。这就是将半导体用作化学反应的催化劑。那些典型的半导体，如氧化亚铜、氧化鋅、五氧化二钒，同时也是典型的催化劑。半导体是許多化学反应——氧化、加氢及許多其他反应——的催化劑。

某些金属也作为催化劑。但半导体上的催化作用极为广泛，而且远較初看起来所能显示的更为广泛。問題在于，在大多数情况下，許多金属常常是被一层半导体的膜所复盖。与干淨金属表面接触的氧、氢、氮，甚至在低温时，很快地而且牢固地为其所吸收。結果金属表面被二元化合物的膜所复盖，对于大多数金属而言，如所周知，除掉这二元化合物是极其困难的問題。因此，金属常常是穿上了半导体的外套，以致我們认为发生在金属表面的化学过程，实际上是在半导体的表面上进行。所以，当談到金属的催化作用时，实际上(并不总是这样，但是很經常)所遇到的是这种半导体外套的催化作用；在这些外套之下的金属，实际上不参加或几乎不参加这过程。

早在半导体这一概念出現之前，半导体的催化作用就已經被发现了。化学家早已从事催化作用的研究，但直到最近，他們对于所遇到的大多数催化劑是半导体这一点，还没有予以应有的注意。同时研究半导体的物理学家，常常不知道，半导体具有催化的效能，而且早已作为催化劑应用在化学工业中。

催化作用的問題是处于两門科学——物理和化学——的銜接

处的問題。到現在为止,这一問題还是整个地处于化学家的手中。近年来物理学家的注意力越来越多地轉向了这一方面的問題。現在很清楚,半导体的催化性質是紧密地与在半导体内部和表面进行的电子过程連系着的,而且归根到底是由这种电子过程所决定。作为化学問題的半导体催化作用問題,同时可以完全有根据地看作是半导体物理学的問題之一。这里牵涉到整个丰富的、到現在为止一直被物理学家所忽視的一組問題。

作为例子,我們提出:在实验上研究得很多的引入到半导体内部的杂质对于其催化性質的影响;近年来所发现的半导体电导率与其催化作用之間的关系;在一系列情况中所观察到的在半导体中引起内光电效应的光电活性的光照对于半导体吸附和催化活性的影响;当半导体作为催化剂在操作时所发生的逸出功和电导率的变化,現在还存在于催化性質的研究工作中。

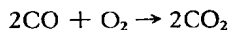
在催化过程中,半导体不是起一个在它上面发生化学反应的惰性背景的作用,而是起一个过程的积极参加者的作用。作为反应的組成部分之一,它参与了反应的中間阶段。半导体的催化性質决定于它的本性,也决定于它的电子状态。半导体催化作用的机理隐藏在半导体的内部,企图发现这种机理的理論,不可能在現代半导体理論之外建立起来。在催化作用学說发展的現阶段,半导体上的催化作用問題越来越在更大的程度上包含在半导体物理問題的范围之内。

§ 2. 催化剂的“活性”和“选择性”

催化剂的“活性”和“选择性”的概念是我們在催化作用中遇到的基本概念。讓我們談談这些概念。

想象在反应气体混合物中,引入固体——催化剂。这时反应速度增加。速度的相对增加以所謂催化剂的活性来表征。在很多情况中我們遇到成百成千倍的加速反应,因为催化剂的加入可導致反应的极为猛烈的发展,而当沒有催化剂时,反应实际上完全不进行或进行极慢。

CO 氧化生成 CO₂ 气体的反应可作为例子：



在沒有催化剂时，这反应进行很慢，而且仅在很高的温度下进行（几百度左右）。在有催化剂如 MnO₂，Ag₂O，Co₂O₃ 等存在时，甚至在低于室温时（直到 -60°），这个反应亦以很高的速度进行。当温度靠近 100° 或更高的时候，CuO 和 NiO 也是这个反应的催化剂。

我們注意到，同一催化剂对于不同的反应有不同的活性。对于一个給定反应是活泼的催化剂，对于任何别的反应可能完全沒有活性。

一般地说，任何反应都是由一系列的平行和依次发生的中間阶段所組成。催化剂改变了个别阶段的速度，而且改变的程度不同。

当反应是由連串阶段所組成的鏈时，总的反应速度决定于它的最慢阶段的反应速度。在有催化剂存在时，这个最慢的（控制的）阶段，和沒有催化剂时相比較，可能是另一个阶段。此外，催化剂的作用可以在这种阶段的变化中表現出来。因此，如果一个給定反应在沒有催化剂存在时分解为几个确定的阶段，那么当有催化剂存在时，同一个总的反应可能由另外一些阶段組成。

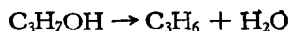
若反应物参加几个平行发生的反应，如常有的情况那样，那么这些反应中每一反应的速度可以在不同的程度上被給定催化剂所改变，即催化剂的活性对各种平行发生的反应可能不同。这表示，在催化剂的影响下，实际上可以改变反应的方向。催化剂改变反应方向的本領称为催化剂的选择性。

因此，若由于某一复杂反应的结果，我們得到了各种产品，那么在催化剂影响之下，不仅每一产品的绝对产量可以改变，而且各种产品的相对产量也可以改变。异丙醇 C₃H₇OH 分解反应可以作为例子，一般來說，它可以在两个方向进行：

在脫氫方向



在脫水方向



氧化鋅催化劑主要進行第一方向的反應，而氧化鋁是第二方向的典型催化劑。在第一种情況下，我們得到丙酮與氫作為反應產品，第二種情況是丙烯和水。

半導體的催化活性和選擇性，可以由於這種或那種在半導體上的外來影響而大大地改變。如在升高溫度時，催化劑活性經常急劇地增加。半導體的活性以及有時它的選擇性可以在半導體中加入少量外來雜質來控制。半導體的催化性質不僅決定於它的化學本性，也決定於給定樣品的歷史，即決定於它的製備方法。而且在某種程度上，決定於給定樣品在整個生命史上所受到的外來影響。換句話說，半導體的催化性質，如同它的許多其他性質一樣，屬於所謂“結構敏感”性質的範疇。

我們注意到，催速反應即改變反應速度的固體，不是過程的消極的而是積極的參加者。如我們已經指出的，它起催化劑的作用，是由於它作為反應的組分之一，參加了反應的中間步驟。但在反應終了，特別是催化劑完全再生，即它如何地進入反應，也就同樣地退出反應。這一特點是催化劑的特色，可以看作是催化劑概念的嚴格定義。

但是在我們實際遇到的許多情況下，催化劑的組成在反應過程中在一定程度上起了變化。例如，催化劑常被反應物中毒並且在反應過程中它的活性逐漸下降。作為一個例子，我們再一次提到為各種固體氧化物（見上）所催速的 CO 氧化反應，這種反應常常不僅由氣體氧而且在某種程度上由屬於催化劑晶格的氧而進行。結果在反應過程中催化劑逐漸還原，在反應終了後有另外的化學計量組成。

因此在理想的情況下，在反應終止之後，催化劑完全再生。但實際上在操作過程中它逐步變化，最後在工作了足夠長的時間之後，可以完全損壞。無論如何，在任何情況下，引起反應加速的催化劑，本身也參加了化學過程。正是這樣，它作為催化劑的作用是

隱藏的。

§ 3. 催化作用的电子理論

摆在从事催化作用的研究者前面的最終任务是：选择催化剂。問題在于，对于任何具体反应制备足够活性的催化剂。假如注意到几乎所有的現代化学生产以应用催化过程为基础，那么这一問題的重要性是很明显了。几乎所有的工业化学是催化化学。

归根到底，任务是学会控制催化剂的活性和选择性，即学会在必要的程度上和必要的方向上改变它。

在催化剂作用的机理沒有了解以前，这一問題不能彻底解决，也不能超出粗糙的實驗的范围。为了解决这一問題，必需闡明催化作用的基元(微观的)机理。所有多相催化过程，同所有一般的化学过程一样，最后是电子机理。揭露这种机理，这就是催化作用电子理論的任务。

近年来累积了丰富的實驗材料，証实了，在半导体中起作用的且为它的电的、光的、磁的性質所依賴的电子过程，同时也决定着它的催化性質。在半导体的电子性質和催化性質之間存在着一定的平行关系。揭露这两类性質之間的联系，也就是催化作用电子理論的任务。第二問題与第一問題是有机地联系着的。

現在的催化作用电子理論不應該看作是怎么完善的理論。它好象是一座还没有取下建筑架的大廈。一方面它建筑在現代化学鍵理論的基础上，另一方面它建筑在現代固体理論的基础上。假如化学鍵的理論处理分子的轉化，而固体理論处理結晶中的过程，那么多相催化作用的理論处理位于晶体表面与晶体联系并与它形成可以看作整体的某种单一系統的分子的轉化。

催化作用电子理論的产生标志着現代半导体物理进入了催化作用的問題，从而电子理論在催化作用的学說中带来了新的概念和观点。当然这并不意味着它从催化作用中排斥現有的催化作用理論所应用的概念和观点。相反地电子理論运用現有理論的概念和观点，但同时企图揭开它們的物理內容。

催化作用的电子理論，及主要帶有唯象特性的催化作用的別的理論，一般來說不是矛盾的而且彼此並不競爭。在催化作用中它們對事物的不同方面感到興趣，因此它們之間的區別，首先在於解決問題的途徑。电子理論對現象的基元（电子）机理感到興趣，它正是以這種觀點處理催化作用問題。

在現有的唯象催化作用理論和电子理論之間的關係，同前一世紀運用價鍵的化學鍵理論（除了這些短綫而外，並沒有掌握其它東西）和現代化學鍵的量子力學理論的關係大致一樣。後者在旧的化學的價鍵上充實了物理的內容，從而揭開了化學力的物理性質。

應當認為 Л. В. Писаржевский（基輔）是催化作用电子理論的奠基者，他在 1916 年即已開始的工作，是他所廣泛考慮的致力於化學中电子現象的研究領域的一部分。Писаржевский 是第一個企圖將固體的催化性質和它的电子性質聯繫起來的人。但是 Писаржевский 的电子理論建立在量子力學出現以前，它是 Bohr 理論為基礎的，自然沒有走出這個理論的範圍，這大大地限制了它的可能性。

現在（從 1948 年起）电子理論在另外的更完善的理論基礎上發展。С. З. Рогинский（莫斯科）是催化作用中电子方向復興的創始人。在他的實驗室中提出了整個一系列的致力於催化作用中电子現象的實驗和理論工作。А. Н. Теренин 及其學派（列寧格勒）的一系列工作，В. И. Ляшенко 及其同事們（基輔）的工作，С. Я. Пшежецкий 及 И. А. Мясников（莫斯科）等也致力於這個問題。

產生于蘇聯的催化作用中的电子方向，在若干年後在國際間得到了響應。從 1952 年起，許多國外的實驗室及獨立的研究者（物理學家、物理化學家）在這個方向工作。應當提出美國 Boudart, Weisz, 法國的 Germain 及 Aigrain 特別是德國的 Hauffe 及其同事的工作。按照 Taylor 的意見，电子方向應當認為是現代催化學說發展的主要方向。

我們注意到，現代的催化作用的电子理論处理属于半导体一类的催化劑。在半导体上发展起来的电子理論的結果，可以完全应用于絕緣体，但不能自动应用于金属。問題在于，催化作用的电子理論，在很大程度上，是以我們在半导体理論中运用的固体能帶理論的概念为基础的。将根据单电子近似处理的能帶理論应用到金属上，特別是用到过渡金属上，以及特別是用来描述发生在金属表面上的化学过程，現在不能認為是有理論根据的。严格地讲，金属上的化学吸附和催化作用的理論，以及一般地說，金属理論，在原則上需要用多电子处理問題的办法。但化学吸附和催化作用的問題，到現在为止几乎还没有从多电子理論的角度来考察。对于金属而言，在能帶理論的范围內，类似的問題的解决在理論上是沒有根据的，同时得到的結果不能認為是可靠的。

第二章 不同类型的吸附

§ 1. 物理吸附和化学吸附

在任何为固体催化的化学过程中，包含了吸附和脱附作为必须的阶段。吸附和脱附是任何多相催化反应的起始与最后的阶段。想象固体催化剂与气相接触，气体分子首先吸附在固体表面上，然后，保持为吸附状态，彼此进入反应或与由气体中碰来的分子反应，此后反应产品脱附。

因此，将催化剂带入反应气体混合物中时，反应实际上由气相轉到固体表面上来。多相催化反应为进行于两相界面上的反应。

当这个过程的中間阶段——吸附及脱附的机理还不能解释时，多相催化过程的机理就不能彻底了解。因此多相催化的理論不可避免地从此理論开始。

应当区别两种类型的吸附：物理吸附和化学吸附。另一方面应当区分所謂活化吸附与一般非活化吸附。我們立刻注意到，“化学”吸附和“活化”吸附这两个术语常常是等同的。但对此沒有足够的根据。化学吸附和活化吸附，一般來說，是不一样的。我們以后还要回到这个問題上来。

物理吸附和化学吸附之間的差別在于固着吸附分子在固体表面上的那些力的来源的不同。实际上，发生在固体和分子之間并引起吸附的力，可能是各种性质的。这可以是静电起源的力。这里有 van der Waals 力、静电极化力、电象力。在这种情况下我們称为物理吸附。若引起吸附的力是化学性质的（交换型的力），那么我們遇到了所謂化学吸附。这时吸附是分子与固体的化学結合。如在任何的化学化合物中一样，成鍵的力在一定情况下是共价力。但是可以或多或少地混合着离子的相互作用。

图 1a 描述了吸附曲线，表示系统的能量 W 作为吸附剂表面与吸附粒子之间的距离 r 的函数。这里 q 为吸附热(键能)， r_0 为平衡距离。化学吸附与物理吸附区别的特征是大得很多的 q 值。换句话说，化学吸附时，分子和表面的结合比物理吸附时要强。吸附分子与固体表面间的键能 q 在物理吸附时为 0.01—0.1 电子伏特，化学吸附时这个值达到 1 电子伏特左右。同时化学吸附区别于物理吸附的特征是小得很多的 r_0 值。

在理论研究时，物理吸附和化学吸附需要用本质上不同的处理问题的办法。物理吸附时，吸附分子和吸附剂的晶格可以看作是两个互不相关的系统。吸附剂对吸附质的作用这时可以作为弱的微扰来对待，问题可以用微扰理论的方法解决。在化学吸附时吸附分子和晶格形成统一的量子力学系统，并且应当看作是一个整体。这时如已经指出的那样，吸附是分子和吸附剂的化学结合。

彼此位于距离 r 的 H 原子和 H^+ 离子间相互作用的问题，可作为这两种不同的处理问题的办法的简单的例子。在较大距离 r 时，H 原子可看作是处在 H^+ 离子的场中，它可以作为一个弱微扰来处理。这种微扰导致 H 原子的极化以及 H 原子电子能级的 Stark 分裂。但是在足够小的 r 时，这种看法就不再是正确的了：这时我们只有一个系统，即 HI_2^+ 分子离子的系统。

应当注意，从事物理(van der Waals)吸附(例如参看[1,2])的一系列理论工作中，在计算曲线 $W = W(r)$ 上(图 1a)的极小以求

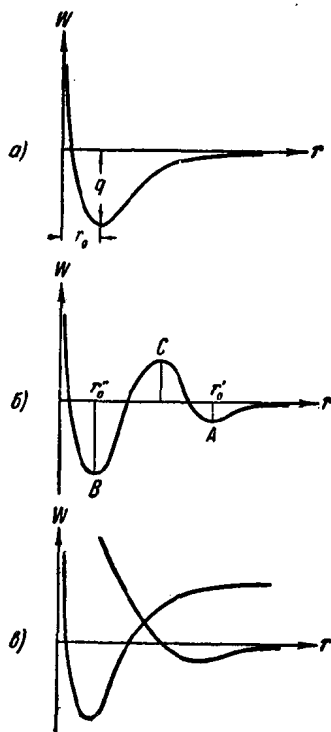


图 1

吸附平衡距离 r_0 时, 得到吸附平衡距离 r_0 等于或甚至小于吸附粒子和吸附剂原子的原子半径之和的值。但应当注意, 原子半径之和正好是那种临界距离, 这时交换相互作用在开始起作用, 而且在这些工作中运用的 van der Waals 力失去了意义。实际上, 这些工作中使吸附原子吸向表面的 van der Waals 力, 在微扰理论中是作为二级近似计算的。van der Waals 力的概念一般而言仅当我们仍然在微扰理论的范围內时, 即当 r 足够大、吸附粒子和吸附剂晶格的波函数实际上不重叠时才保持它的意义。在提到的工作中, $W = W(r)$ 曲线中位于图 1a 中极小点右边的一个分支按照 van der Waals 吸引公式计算。另一方面, 位于极小点左边的一个分支, 它象起源是以波函数的重叠为其先决条件的所谓“斥力势”那样计算。因此, 这两个分支是由彼此排斥的假定所计算的, 而同时在这些计算中的平衡距离 r_0 被确定为这两个分支的交点。

吸附曲线 $W = W(r)$ 常画成如图 1b 中所作的那样, 给它以两个极小, 它们之间为能垒(活化能)所分开。这时在 $r = r'_0$ 时的第一个不深的极小看作是物理吸附, 而在 $r = r''_0$ 时, 其中 $r''_0 < r'_0$, 第二个较深的极小看作是相应的化学吸附。系统由 A 点经过能垒 C 过渡到 B 点, 表示这时粒子由物理吸附状态转为化学吸附状态。我们注意到, 描绘在图 1b 上的吸附曲线, 实际上不会发生。在同一吸附曲线上(相当于系统的给定的电子状态)不能有两个极小。实际上图 1b 曲线上的 AC 分支表明了导致排斥(“斥力势”)的吸附粒子和吸附剂晶格之间的交换相互作用在起作用。同时 CB 分支表明了为同一交换相互作用所引起的吸引。但在大 r 时引起排斥的交换相互作用在小 r 值时不能导致吸引。因此具有极小值的相应于物理吸附的吸附曲线, 不会产生化学吸附。相反, 在导致化学吸附的电子状态中, 物理吸附不能实现。物理吸附和化学吸附必须相当于描述系统的两种不同的电子状态的两种不同的吸附曲线。只有由于这两种吸附曲线相交的结果才能产生将两个吸附极小分开的能垒, 象描绘在图 1c 上的以及例如发生在 Lennard-Jones

所研究的情况(参看第二章, § 2)。

我們以后将完全不考虑物理吸附的問題。在催化作用中, 我們照例遇到化学吸附。化学吸附正是我們要研究的对象。它不仅作为催化作用的一个阶段也不仅从催化作用的理論观点来看是有意義的。化学吸附之使我們感到兴趣是由于它本身是最简单的多相反应的类型。这是一个气体粒子与固体結合的反应, 这时形成了某种单一的系統。

§ 2. 活 化 吸 附

現在轉到活化吸附方面来。仅在系統預先激发(活化)之后实现的吸附称为活化吸附。活化吸附需要一定的預先消耗的能量(活化能), 但这个能量后来由于吸附作用得到回收而且有所多余。化学吸附通常是活化吸附。因此这两个名詞常常混为一談。如象我們已經指出的那样, 这种概念上的混淆不能认为是正确的。活化能的存在不是化学吸附必要的判据: 化学吸附发生时沒有活化能的情况是可能的。另一方面, 沒有活化能也并不是物理吸附必要的标志。因此吸附时活化能的存在与否本身絲毫也沒有談到吸附力的本性。

活化吸附以动力学特征与一般的非活化吸附区别开来。沒有活化能时, 吸附进行很快, 以致在吸附剂与气相之間几乎瞬时就建立了平衡。温度越低, 建立平衡越快。活化吸附时, 平衡建立很慢。吸附以可測速度进行, 而且温度越高时, 吸附速度越快。这时加热使吸附加速。

从吸附过程的起始, 当表面复盖度很小时, 与吸附相比, 脫附可以忽略, 我們得到吸附速度

$$\frac{dN}{dt} = N^* s a x p \quad (1)$$

其中 N 为給定种类的吸附分子数, N^* 为单位表面上吸附中心总数, p 为气体压力, s 为吸附分子的有效面积,