

УДК 537.312.6

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
КРИСТАЛЛОВ***

Г. М. Шваб

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1660
II. Электронные состояния металлов и полупроводников	1661
III. Электропроводность и химические свойства твердого тела	1663
IV. Исследования на твердых телах с введенными добавками	1663

Путем введения примесей в металлический или полупроводниковый материал можно изменить его электрическую проводимость и катализитическую активность. По изменению проводимости можно судить о занятых и свободных электронных состояниях. Если известно изменение скорости реакции от введения добавки, катализирующую реакцию, в твердое тело, то можно найти зависимость между проводимостью и химическими свойствами твердого тела с введенными в него примесями.

I. ВВЕДЕНИЕ

Вполне понятно, что между электропроводностью и химией поверхности твердого тела можно установить определенную зависимость. Действительно, химия поверхности, как и всякая другая химия, заключается в разрыве и образовании химических связей, происходит ли это в решетке реагирующих твердых веществ, между твердым телом и частицами, находящимися на границе твердого тела с газом или жидкостью (хемосорбция, коррозия), или, наконец (и в этом случае мы говорим о катализе), внутри молекул этой второй среды. Разрыв и возникновение связей в свете современного учения о химической связи означает перераспределение заряда, переход электронов между какими-либо состояниями или квантовомеханический резонанс между ними.

Следовательно, мы должны иметь какое-то представление об этих состояниях.

О состоянии молекулы, которая вступает во взаимодействие с поверхностью извне, нам известно из теоретической органической химии; что же касается состояний частиц твердого тела, то данные об этих состояниях позволяет получить изучение электропроводности.

Взаимосвязь между электропроводностью твердого тела и его химической реакционной способностью неоднозначна, поскольку остается неясным, всегда ли хорошая проводимость соответствует химически активной поверхности. Напротив, очень часто наблюдается обратное явление.

Например, при каталитическом разложении перекиси водорода на антимониде алюминия, обладающем электронодефектной проводимостью, более низкая проводимость соответствует повышенной каталитической активности.

* Angew. Chem., 7, 149 (1963). Перев. с нем. Э. Е. Гутмана.

Эта связь между электропроводностью и катализитической активностью, даже при ее обращении, позволяет глубже проникнуть в природу происходящих явлений. Так электропроводность твердого тела становится для химика своеобразным инструментом познания, а не непосредственно химически определяемым свойством твердого тела.

Конечно, можно установить непосредственную взаимосвязь между электропроводностью и химической реакционной способностью, если переход или перенос заряда определяет скорость реакции в твердом теле. Например, при помещении металлического образца в агрессивную атмосферу (серебра в хлор или меди в кислород), сначала образуется тонкий, связанный с поверхностью слой продуктов реакции, в дальнейшем скорость реакции определяется переходом ионов металла через этот слой. Но этот переход ионов также определяет электропроводность слоя хлорида серебра или зakisи меди. Здесь, следовательно, можно непосредственно связать скорость химической реакции с электропроводностью.

Зависимость между коэффициентом диффузии и коэффициентом проводимости выражается соотношением Нернста — Эйнштейна.

Вагнеру во многих случаях удалось установить скорости такого перехода из измерений электропроводности и чисел переноса. Это относится прежде всего к ионной проводимости. Для образцов с электронной проводимостью подобный слой образуется всегда, если благодаря переносу ионов возникает объемный заряд. Чем дальше диффундируют ионы к поверхности, тем больше величина положительного заряда в наружном слое. Возникшее электростатическое поле приводит к падению диффузии ионов, т. е. к отклонениям от таммановской параболы, что влечет за собой аномальное протекание процесса. Известно, что эти отклонения во многих случаях обусловлены тем, что электронная проводимость недостаточна для того, чтобы разрушить поле объемного заряда, образующегося в результате химической реакции. В таком случае электронная проводимость определяет скорость химической реакции.

II. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Рассмотрим теперь случай, когда по электропроводности судят об электронных состояниях твердого тела на различных стадиях химических реакций, протекающих с определенными скоростями. Твердые тела в общем можно разделить на металлы (свободные электроны подвижны в электрическом поле при нормальных температурах) и полупроводники (электроны или дырки становятся подвижными при повышенных температурах).

Электроны свободного металлического атома, как известно, могут находиться в различных состояниях (K -, L -, M -состояниях). Если атомы находятся в решетке твердого тела, то каждое состояние должно расщепиться, чтобы выполнялся принцип Паули. Энергия будет зависеть от расстояния между атомами решетки. Когда достигается нужное расстояние, мы вместо состояний имеем в решетке связи, которые могут перекрываться. В этих связях участвуют те электроны, которые находились первоначально в соответствующих состояниях атома.

В любом из металлов группы I, Б, таких, как медь, серебро, золото, вырождается только последний электрон проводимости или валентный электрон связи. Такая связь может иметь два электрона на атом, так как каждый уровень может обладать двумя электронами с антипараллельными спинами. Но здесь имеется лишь один электрон, следовательно, связь заполнена лишь наполовину. Такое состояние дает лучшую проводи-

мость. Если ввести в такой металл посторонний металл, то связь будет обладать большим числом электронов, что будет означать уменьшение проводимости. Грубо говоря, уменьшается число свободных состояний, которые электроны могли бы занять благодаря ускорению в электрическом поле, иначе говоря, это означает, что мы приближаемся к уровню Ферми, число состояний вблизи которого менее плотно.

Вспомним, что размещение электронов зоны проводимости, как называют состояние связи в случае металлов, также определяет фазу. Так как электроны могут находиться в определенной фазе всегда только до тех пор, пока импульс самых быстрых, энергетически самых богатых

электронов так велик и соответствующая сопряженная длина фазовой волны так мала, что в решетке происходит отражение Брэгга. Начиная с этого момента, электрон больше не может быть членом электронного газа, фаза становится не стабильной, и может возникнуть новая фаза. Именно поэтому в сплавах Юм-Розери при определенных концентрациях электронов последовательно возникают α -, β - и γ -фазы.

Полупроводники отличаются от металлов тем, что связи, образованные в них при вырождении, не перекрываются, а отделены друг от друга значительными энергетическими «запретными» зонами. Тогда говорят о валентной зоне, электроны которой относятся к химической связи или к отдельным ионам или атомам, и о зоне проводимости, в которой вообще не находится никаких электронов.

Когда валентная зона заполнена и зона проводимости свободна, имеем изолятор. Если можно перевести каким-либо способом электроны в зону проводимости, то имеем полупроводник. Чем выше температура, тем больше электронов при тепловом равновесии находится в зоне проводимости. Поэтому полупроводник при более высокой температуре обладает большей проводимостью. Естественно, что вместо электронов в зоне проводимости можно говорить о дырках в валентной зоне. Ниже будет показана возможность введения добавок, т. е., например, создания акцепторных уровней в запрещенной зоне, которые могут быть заняты электронами валентной зоны, получение p -полупроводника; или создания донорных уровней в запрещенной зоне, с которых электроны переходят в зону проводимости,— получение n -полупроводника.

a — Дефекты структуры в закиси меди по Вагнеру. Из-за недостатка меди в закиси меди присутствует эквивалентное количество мест, свободных от $Cu^{+}[\square]$ и ионов Cu^{2+} (дырок).

b — Дефекты структуры в окиси цинка с избытком цинка (избыточные атомы цинка располагаются в междуузлиях решетки. Показано эквивалентное количество квазиводных электронов)

Можем также рассматривать полупроводники как химическую систему и попытаться определить, что означает для химика зона валентных электронов. Рис. 1, *a* и 1, *b* показывают, как представлял Вагнер p - и n -проводящие неорганические соединения, например, закись меди Cu_2O , в которой преобладает p -проводимость.

Физический смысл появления p -проводимости означает наличие акцепторных уровней в запрещенной зоне.

Химический же смысл означает, что ионы Cu^{2+} , которые, собственно говоря, не принадлежат к закиси меди, ведут себя как дырки, т. е. как акцепторы, которые из ионной решетки соседей могут захватить электрон. Благодаря этому дырка подвижна и перемещается по решетке.

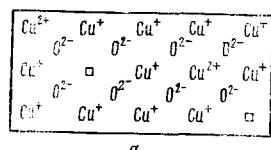
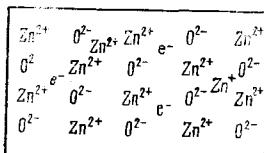
*a**b*

Рис. 1. *a* — Дефекты структуры в закиси меди по Вагнеру. Из-за недостатка меди в закиси меди присутствует эквивалентное количество мест, свободных от $Cu^{+}[\square]$ и ионов Cu^{2+} (дырок).

b — Дефекты структуры в окиси цинка с избытком цинка (избыточные атомы цинка располагаются в междуузлиях решетки. Показано эквивалентное количество квазиводных электронов)

Можем также рассматривать полупроводники как химическую систему и попытаться определить, что означает для химика зона валентных электронов. Рис. 1, *a* и 1, *b* показывают, как представлял Вагнер p - и n -проводящие неорганические соединения, например, закись меди Cu_2O , в которой преобладает p -проводимость.

Физический смысл появления p -проводимости означает наличие акцепторных уровней в запрещенной зоне.

Химический же смысл означает, что ионы Cu^{2+} , которые, собственно говоря, не принадлежат к закиси меди, ведут себя как дырки, т. е. как акцепторы, которые из ионной решетки соседей могут захватить электрон. Благодаря этому дырка подвижна и перемещается по решетке.

Наоборот, *n*-проводящие окислы (например, ZnO), имеют в запрещенной зоне донорные уровни. В этом случае ионы цинка, которые обладают малым положительным зарядом и располагаются в междуузлиях, при повышении температуры диссоциируют, т. е. с донорного уровня электрон отдается в зону проводимости, в междуузлиях решетки появляется обычный ион Zn²⁺ и возникают подвижные электроны.

III. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Как можно связать теперь данные об электронном строении, которые дает нам электропроводность металлов и полупроводников, с химией этого соединения?

В течение многих лет пробовали исследовать электронное состояние различных соединений с помощью измерений электропроводности и сравнивать химическое поведение этих соединений. Это привело к разумным результатам — так, например, натрий на воздухе реагирует с кислородом, а серебро нет. Эти результаты легко можно понять, если рассмотреть положение уровней проводимости и валентных уровней в кристалле натрия и в кристалле серебра. Работа выхода электрона из серебра гораздо больше, чем из натрия, и поэтому натрий легче переходит в ионное состояние. Проникнуть в более тонкие зависимости этот метод не дает возможности.

В течение многих лет мы и другие исследователи пробовали определить катализитическое разложение муравьиной кислоты или этилового спирта на различных металлах, предполагая, что ряд энергий активации должен быть связан с электрической проводимостью или с работой выхода электрона, т. е. с положением верхнего занятого уровня. Но такую связь нельзя было доказать. Медь, серебро и золото ведут себя, соответственно предположению, симбатно, палладий и никель — напротив, антибатно. Для окислов или других соединений положение тоже еще не ясно. Это означает, что электронный фактор не является единственным, определяющим химию поверхности. Следует отметить здесь прежде всего геометрический фактор, т. е. размер решетки и ее энергию.

Если сравнить золото с никелем или с цинком, то эти металлы отличаются не только заполнением зоны проводимости, но и геометрическими параметрами.

IV. ИССЛЕДОВАНИЯ НА ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ С ВВЕДЕННЫМИ ДОБАВКАМИ

Выход из этой дилеммы был предложен физиками и заключался во введении добавок в твердое тело.

Для введения добавок, т. е. для введения донорных или акцепторных уровней в запрещенную зону полупроводника или для сдвига границы Ферми высших занятых уровней в зоне проводимости металла, достаточно очень малые примеси. Это означает, что твердое тело (или в случае катализа — твердый катализатор) практически полностью сохраняет свою природу, решетка остается той же, химические свойства, характер связи сохраняются, симметрия решетки та же, только электронный фактор изменяется, и так, как это нужно экспериментатору.

Можно сравнить полупроводниковый окисел с добавкой и лучшей электропроводностью с тем же самым окислом в слабо проводящем состоянии и сделать соответствующий вывод. Использование такого метода добавок при истолковании каталитического действия металлов и полупроводников или химической реакционной способности на поверх-

ности таких систем приводит к лучшим результатам, чем сравнение между собой различных металлов и соединений.

Ниже мы приведем некоторые примеры для такого вывода, которые могут одновременно что-либо сказать о химии поверхности и электропроводности.

В таблице сделана попытка систематизировать влияние введения примесей на электропроводность и каталитическую активность. Хотя данные, приведенные в табл. 1, еще чрезвычайно сырьи, они дают первые ориентировочные представления, которые имеют смысл тогда, когда побочные эффекты исключаются. Например, в отсутствие локализованных соединений.

Данные таблицы означают следующее. Добавки в металлы или полупроводники можно вводить двояким способом: или вводят вещество более высокой валентности (например, цинк или олово в медь, или окись хрома в закись никеля); или вводят вещество с низшей валентностью (например, серебро с палладием или окись цинка с окисью лития). В обоих случаях наблюдается изменение электропроводности, указанное стрелкой. Для полупроводников обычно различают *p*- и *n*-типы, а для металлов — следующие возможности: зона Бриллюэна, следовательно, зона проводимости, заполнена более чем наполовину (тогда переход следующих электронов проводимости ухудшается); зона проводимости заполнена менее чем наполовину (тогда переход электронов проводимости улучшается). Следовательно, электропроводность можно уменьшить, если ввести элементы с более высокой валентностью (цинк или олово в медь), так как зона проводимости меди заполнена более чем наполовину. В олове, где из-за перекрывания связей зона проводимости далеко не заполнена наполовину, можно переход электронов проводимости увеличить или, наоборот, уменьшить.

Если, напротив, вводить ионы с низшей валентностью, то имеет место обратная картина.

Аналогично для полупроводников: если в закись никеля ввести окись хрома, то электропроводность уменьшается.

Если в окись цинка вводить окись галлия или окись хрома, то электропроводность увеличивается.

В таблице, кроме того, указано, чего следует ожидать при катализе, предполагая, что речь идет при этом о донорных или акцепторных реакциях. При донорных реакциях электроны переходят при активации в твердое тело; акцепторные реакции являются противоположными.

В общем случае донорные реакции — это реакции гидрирования и дегидрирования, акцепторные реакции, грубо говоря, — окисление и восстановление. Следует ожидать, что катализатор тем лучше будет катализировать донорную реакцию, чем беднее он электронами. Соответственно, катализ будет плохим, если донорную реакцию заставить проходить на медном катализаторе, в который введена добавка элемента более высокой валентности.

В самом деле, энергия активации разложения муравьиной кислоты, расщепления метанола, гидрирования этилена увеличивается, если в медь добавляют элемент более высокой валентности. Аналогично, распад закиси азота на двуокиси титана катализируется плохо, когда двуокись титана обладает хорошей проводимостью. Распад является донорной реакцией — электроны переходят на катализатор. Этот процесс требует больше энергии при катализаторе, содержащем много электронов.

Встречаются и исключения: например, жидкое олово должно лучше проводить, когда вводят добавку с более высокой валентностью. В дей-

ТАБЛИЦА

Электропроводность и катализическое действие металлов и полупроводников в зависимости от введенной примеси. Направление стрелки указывает увеличение или уменьшение свойства при добавках. Заключенная в скобки стрелка указывает, что предсказание еще не проверено

	Добавка					
	высшей валентности			низшей валентности		
	электропроводность	катализ		электропроводность	катализ	
		донарная реакция	акцепторная реакция		донарная реакция	акцепторная реакция
Металлы с более чем на- половину заполненной зоной Бриллюэна	↓ Cu/Sn Cu/Zn Ag/Pb Ag/Cd	↓ HCO ₂ H — разложение на Ag/M* CH ₃ OH — разложение на Ni/Cu C ₂ H ₄ — гидр. на Ni/As	(↑)	↑ Ag/Pd	↑ HCO ₂ H — разложение на Ag/Fd CO — окисл. на Ag/Pd <i>p</i> -H ₂ — превр. на Cu/Ni	↓ H ₂ O ₂ — разложение на Cu/Ni
Металлы с менее чем на- половину заполненной зоной Бриллюэна	↑ Sn _{жидк.} /Sb (если никакого локализ. соедин.)	↓ HCO ₂ H — разложение на Sn/Sb (если никакого локализ. соедин.)	(↑)	(↓)	↑ HCO ₂ H — разложение на Sn _{жидк.} /Sb	(↓)
Полупроводники (<i>p</i> -тип)	↓ NiO/Cr ₂ O ₃	↓ CO — окисление на NiO/Cr ₂ O ₃ C ₂ H ₄ — гидр. на Ge/As	(↑)	↑ NiO/Li ₂ O	↑ CO — окисл. на NiO/Li ₂ O C ₂ H ₄ — гидр. на Ge/In	↓ H ₂ O ₂ — разложение на AlSb/In
Полупроводники (<i>n</i> -тип)	↑ ZnO/Ga ₂ O ₃	N ₂ O — разложение на TiO ₂ /WO ₃	↑ CO — окисл. на ZnO/ Ga ₂ O ₃	↓ ZnO/Li ₂ O	↑ N ₂ O — разложение на TiO ₂ /Li ₂ O C ₂ H ₅ OH — окисл. на ZnO/Li ₂ O	↓ CO — окисл. на ZnO/Li ₂ O

* M — металл, который обладает более высокой валентностью, чем серебро.

ствительности оно проводит плохо. Это зависит от того, что добавка недостаточно хорошо растворяется в олове, в то время как образуются локальные соединения олово — висмут или олово — сурьма. Благодаря этому концентрация электронов не увеличивается, а уменьшается.

Рис. 2 показывает изменение энергии активации для донорной реакции $\text{HCOOH} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ на серебре, в которое был введен элемент более высокой валентности. Энергия активации увеличивается при увеличении концентрации электронов, а число незанятых электронных уровней в зоне проводимости становится меньше. Таким же образом наблюдается изменение энергии активации в зависимости от положения примесей в

периодической системе¹. Это положение определяется числом n , и прирост энергии активации зависит линейно от n^2 ; $n=1$ соответствует приблизительно цинку или кадмию, $n=2$ — галлию или индию, и т. д. Известно, что в системе медь/олово имеет место до 1,3 электрона на атом α -фазы. Энергия активации донорной реакции увеличивается внутри этой α -фазы (рис. 3). При 1,6 электронах на атом появляется γ , при 1,75 электронах на атом ϵ - и при 2,4 электронах на атом η -фазы.

Из рис. 3 видно, что энергия активации в γ -фазе проходит через максимум². Имеется много других примеров, для которых этот максимум лежит также в γ -фазе.

Пунктирная кривая рис. 3 означает зависимость электрического сопротивления от концентрации электронов. Она обладает таким же максимумом, т. е. сопротивление и энергия активации изменяются параллельно; следовательно, катализ и проводимость идут параллельно. Из теории металлов известно, что γ -фаза имеет максимум сопротивления, так как обладает чрезвычайно малым числом незанятых уровней. Следовательно, здесь катализ связан с этими незанятыми уровнями.

На рис. 4 представлена удельная электропроводность расплавленного олова, как функция содержания сурьмы.

При 30 ат. % сурьмы образуется твердое интерметаллическое соединение. Сурьма понижает электропроводность, так как требуются электроны для образования ковалентных связей.

Рис. 5 показывает, что вследствие этого также уменьшается энергия активации разложения муравьиной кислоты (донорная реакция). Добавка меди вызывает незначительное уменьшение, которое обусловлено, вероятно, образованием ковалентных соединений³.

Если вводить в окись цинка окись лития, то уменьшается концентрация свободных электронов и электропроводность, если вводить галлий, то электропроводность увеличивается (рис. 6, а). Энергия активации для окисления окиси углерода также уменьшается, т. е. катализ становится лучше.

В этом полупроводнике мерилом для катализа является концентрация квазисвободных электронов.

Окисление окиси углерода — это акцепторная реакция. В системе окись углерода/кислород акцептором обычно является кислород, и в этом случае скорость реакции пропорциональна давлению кислорода⁴.

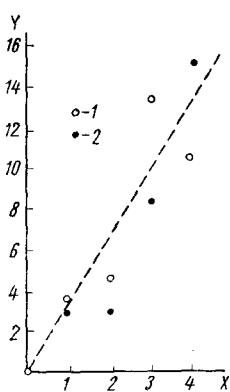


Рис. 2. Энергия активации донорной реакции $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ на серебре, в которое элементы более высокой валентности 4 (1) и 5 (2) периодов были введены. Y — квадратный корень из прироста энергии активации, ккал/моль — $\sqrt{\Delta A}$ [ккал/моль]^{1/2}; X — положение введенной примеси в периодической системе (см. текст)

На рис. 4 представлена удельная электропроводность расплавленного олова, как функция содержания сурьмы.

При 30 ат. % сурьмы образуется твердое интерметаллическое соединение. Сурьма понижает электропроводность, так как требуются электроны для образования ковалентных связей.

Рис. 5 показывает, что вследствие этого также уменьшается энергия активации разложения муравьиной кислоты (донорная реакция). Добавка меди вызывает незначительное уменьшение, которое обусловлено, вероятно, образованием ковалентных соединений³.

Если вводить в окись цинка окись лития, то уменьшается концентрация свободных электронов и электропроводность, если вводить галлий, то электропроводность увеличивается (рис. 6, а). Энергия активации для окисления окиси углерода также уменьшается, т. е. катализ становится лучше.

В этом полупроводнике мерилом для катализа является концентрация квазисвободных электронов.

Окисление окиси углерода — это акцепторная реакция. В системе окись углерода/кислород акцептором обычно является кислород, и в этом случае скорость реакции пропорциональна давлению кислорода⁴.

В любом *p*-полупроводнике, таком, как закись никеля, добавка окиси лития вызывает увеличение концентрации дырок, повышение проводимости и улучшение каталитической активности в отношении реакции окисления окиси углерода, т. е. снижение энергии активации. Следовательно, здесь мерилом катализа служат дырки. Донором электронов является окись углерода и, соответственно, скорость реакции пропорциональна парциальному давлению CO и от давления кислорода не зависит⁴.

Другая донорная реакция — это разложение закиси азота (рис. 7). Она катализируется, как и окисление окиси углерода, не только на *p*-типе, но и на *n*-типе полупроводника.

Добавка окиси лития к катализатору окиси цинка уменьшает снова число свободных электронов, и при этом энергия активации

становится меньше. Разложение закиси азота является донорной реакцией из-за десорбции хемосорбированного кислорода, возникающего при разложении, и идущей с определенной скоростью. Кислород, десорбируясь, может освобождать электрон. Но чем больше концентрация элек-

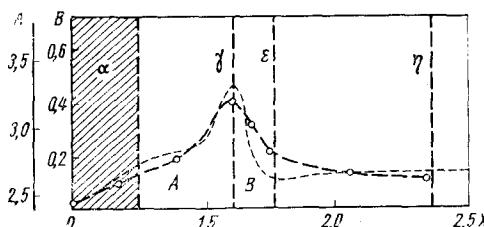


Рис. 3. Зависимость (A) энергии активации для реакции $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ и электрического сопротивления от концентрации электронов в системе Cu/Sn.
A — энергия активации (ккал/моль); B — удельное электрическое сопротивление ($\text{ом} \cdot \text{см}$) · 10^4 ; X — концентрация электронов (электрон/атом)

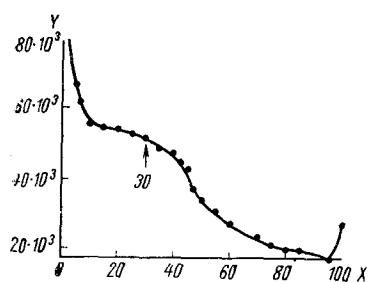


Рис. 4. Удельная электрическая проводимость системы Cu/Sn при комнатной температуре.
Y — удельная проводимость ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); X — содержание сурьмы (ат. %)

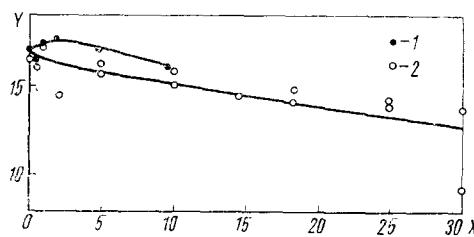


Рис. 5. Энергия активации реакции $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ на Sn при добавках Cu (1) и Sb (2). Y — энергия активации [ккал/моль]; X — содержание Cu или Sb (ат. %)

ронов в катализаторе, тем труднее протекает такой процесс. В окиси цинка в химических реакциях участвуют фактически лишь электроны зоны проводимости, что показано опытами, при которых электроны перебрасываются в зону проводимости не благодаря нагреву, как при термическом катализе, а благодаря облучению УФ светом, который поглощается окисью цинка.

Также можно катализически активировать акцепторные молекулы, например, кислород. При взбалтывании окиси цинка в метиловом или этиловом спирте и освещении отмечают появление кислорода (рис. 8).

В растворе можно показать присутствие формальдегида и муравьиной кислоты или ацетальдегида и уксусной кислоты. Следовательно,

здесь окись цинка — твердый сенсибилизатор самопроизвольной фотохимической реакции. Благодаря освещению можно вызвать, естественно, и несамопроизвольную реакцию, т. е. можно, например, из кислорода и воды на окиси цинка при освещении получить перекись водорода⁵.

Полупроводники, такие как германий, кремний или антимонид алюминия, можно сделать введением добавок как *p*-, так и *n*-типа.

В дальнейшем будут рассмотрены характерные химические различия, зависящие от характера проводимости.

Рис. 9 показывает гидрирование этилена на германии, содержащем примесь волях промили.

Между *p*- и *n*-типом наблюдается существенное различие. На *p*-германии, который получался при введении индия или галлия или при введении индия в германий, переведенный первоначально в *n*-тип мышьяком, превращение этилена совершилось с малой энергией активации, и уже при комнатной температуре этилен гидрировался. На *n*-германии, в который вводили мышьяк или сурьму, энергия активации существенно выше, и поэтому гидрирование начиналось здесь лишь между 400 и 450°⁶.

Полупроводники можно применять не только как катализаторы, но и (и это технически важно), как носители для каталитически активного материала. Носитель катализитически не активен.

Рис. 6. *a* — Удельная электрическая проводимость окиси цинка с введенными добавками. $Y = \log K$ ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); X — влево от середины — примесь окиси галлия (мол. %); $T = 600^\circ$; $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$; вправо от середины — примесь окиси лития (мол. %); $T = 394^\circ$; $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$. *б* — Энергия активации окисления CO на окиси цинка с добавками. Y — энергия активации (ккал/моль); влево от середины — примесь окиси галлия (мол. %); вправо от середины — примесь окиси лития (мол. %)

Окись алюминия не оказывает на муравьиную кислоту до 300° никакого влияния. Но если на окись алюминия осадить никель, кобальт или серебро, то они становятся катализитически активными и разлагают муравьиную кислоту или гидрируют этилен (рис. 10). На энергию активации этой реакции влияет теперь то, что не металл, а носитель имеет добавку. На рис. 10 показано поведение окиси алюминия в катализитической реакции при введении в нее окислов металлов высшей валентности — повышение ее электропроводности — и при введении окислов металлов низшей валентности — понижение ее электропроводности⁷.

Принимая во внимание отношение проводимостей в зависимости от содержания добавок, можно лучше понять не только катализитические, но и поверхностные реакции, при которых твердое тело само является партнером в реакции.

На рис. 11 приведена зависимость скорости реакции между порошкообразными окисью цинка и безводным сульфатом меди от добавок к

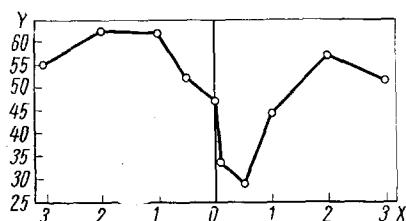
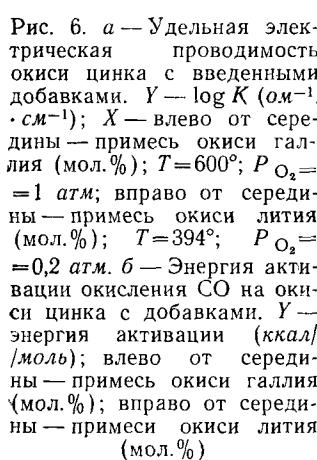
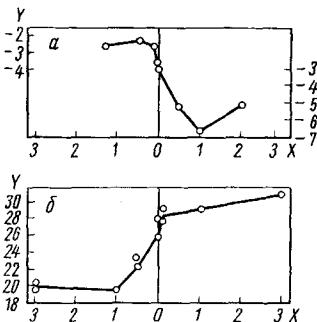


Рис. 7. Энергия активации разложения окиси азота на окиси цинка с добавками. Y — энергия активации (ккал/моль); X — влево от середины — примесь окиси галлия (мол. %); вправо от середины — примесь окиси лития (мол. %)

окиси цинка. Реакция проходит самопроизвольно и до конца с образованием окиси меди и сульфата цинка.

Энергия активации реакции с чистой окисью цинка 25 ккал/моль. Эта энергия необходима для того, чтобы ионы цинка в междуузлиях прониффундировали в кристалл сульфата меди, где образуется окись меди и сульфат цинка. Но если в окись цинка была добавлена окись галлия, так что электропроводность окиси цинка повышается из-за того,

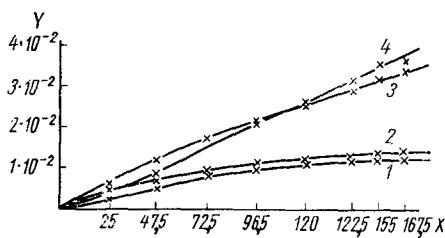


Рис. 8. Окисление метилового спирта на окиси цинка и на сернистом цинке с введенными в них добавками при облучении УФ светом. 1 — ZnO ; 2 — ZnS ; 3 — ZnO (двойное количество); 4 — ZnS (двойное количество); Y — расход O_2 (cm^3); X — время (часы)

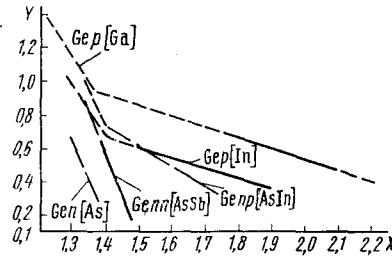


Рис. 9. Гидрирование этилена на германии с добавками. Y — скорость реакции (в произвольных единицах); X — $1/T \cdot 10^3$ [$1/^\circ C$]

что в решетке стало больше донорных уровней или больше квазисвободных электронов, то реакция идет дальше. Кривая 2 более крутая, т. е. теперь для реакции необходима более высокая энергия активации

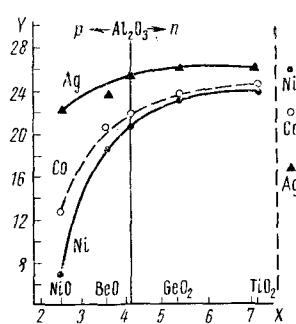


Рис. 10. Энергия активации реакции $HCO_2H \rightarrow H_2 + CO_2$ на окиси алюминия с различными добавками, покрытой металлической пленкой. С правой стороны рисунка — энергия активации на металлах. Y — энергия активации (ккал/моль); X — удельная электрическая проводимость носителя ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) · 10^6

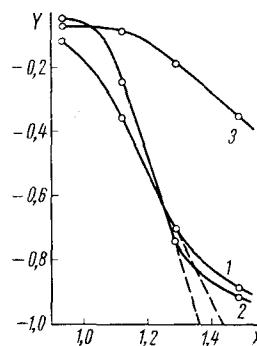


Рис. 11. Скорость твердофазной реакции между ZnO и $CuSO_4$ в зависимости от добавок к ZnO . 1 — ZnO ; 2 — $ZnO+1\%$ Ga_2O_3 ; 3 — $ZnO+1\%$ Li_2O . Y — логарифм скорости реакции; X — 10^3 [$1/^\circ C$]

(36 ккал/моль). Здесь, следовательно, активация для электропроводности означает дезактивацию для поверхностной реакции, так как между квазисвободными электронами и междуузельными ионами установи-

лось равновесие. Этот вывод вытекает из теории дефектов кристалла Вагнера — Шоттки. При добавлении окиси лития энергия активации реакции снижается на 8 ккал/моль, так как окись цинка с добавкой лития обладает гораздо большим числом мест в междуузлиях, чем чистая окись цинка (кривая 3)⁸.

Следует ожидать соответствующей связи и между реакционной способностью и электропроводностью ионных проводников. Например, хлорид свинца $PbCl_2$ — чисто анионный проводник, в котором ионы хлора благодаря наличию анионных пустот подвижны и реакционноспособны.

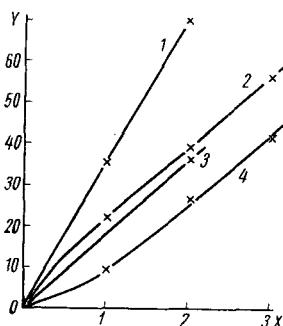


Рис. 12

Рис. 12. Реакция между $PbCl_2$ с введенными добавками и BaO . 1 — Добавка $Pb_3(PO_4)_2$, изменение заряда аниона = +2. 2 — Добавка KCl , изменение заряда катиона = -1. 3 — Добавка PbS , изменение заряда аниона = +1. 4 — Добавка $LaCl_3$, изменение заряда катиона = +1. Y — снижение температуры начала реакции ($^{\circ}C$), X — содержание примеси (мол. %)

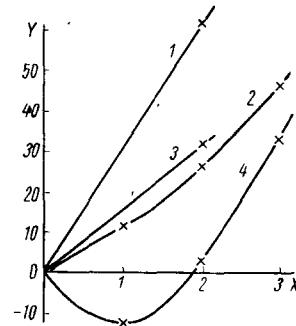
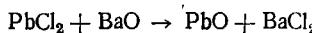


Рис. 13

Рис. 13. Проводимость $PbCl_2$ с введенными добавками. 1 — Добавка $Pb_3(PO_4)_2$, 2 — Добавка KCl , 3 — Добавка PbS , 4 — Добавка $LaCl_3$. 4 — Понижение температуры начальной проводимости ($^{\circ}C$); X — содержание примеси (мол. %)

Заменяя двухвалентные катионы свинца одновалентными ионами, например, введением хлорида калия, можно увеличить число анионных пустых узлов и облегчить ход реакции:



Так же могут влиять анионы более высокой валентности, например, сульфиды, сульфаты или фосфаты. Рис. 12 показывает, что это предположение выполняется. Рис. 13 показывает, что изменение анионной электропроводности следует тем же законам⁹.

При введении La^{3+} , по-видимому, имеют место отклонения. Можно было ожидать уменьшения пустых узлов ионов хлора и потому торможения реакции, что первоначально и подтвердились. Но при увеличении примеси реакция облегчалась. Это можно объяснить, только предположив, что теперь катионы свинца становятся подвижными по дополнительно возникшим катионным пустым узлам. Эйлиц благодаря измерению переноса смог показать, что в хлориде свинца с добавкой лантана становятся подвижными также ионы свинца.

* * *

В целом ясно, что нужно принимать во внимание различные факторы, чтобы понять взаимозависимость между электропроводностью и химией поверхности, катализом и реакциями твердого тела,— зависимость, ко-

торая устойчива перед экспериментальной проверкой. Благодаря применению добавок можно изменять проводимость и по изменению проводимости можно физически обоснованно судить относительно занятых и свободных электронных состояний.

Для химической реакции, протекающей на твердом теле с добавками, прежде всего по кинетическим исследованиям, нужно было установить, какая стадия является определяющей для скорости реакции. Лишь когда это было сделано, выяснилось, что устанавливается логическая зависимость между электропроводностью твердого тела и его химическими свойствами. Результатом таких исследований является то, что получаются сведения об электронном замещении состояний твердого тела, а следовательно, об электронной природе химической реакции твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Schwab, Trans. Faraday Soc., **42**, 689 (1946).
2. G. M. Schwab, A. Karatzas, Ztschr. Electrochem., **50**, 242 (1944).
3. G. M. Schwab, Dechema-Monogr., **38**, 205 (1960).
4. G. M. Schwab, J. Block, Ztschr. Electrochem., **5**, 756 (1954).
5. G. M. Schwab, Adv. Catalysis related Subjects, **9**, 229 (1956).
6. G. M. Schwab, G. Gregor, St. Krawczynski, J. Penzkofer, Ztschr. physik. Chem., N. F., **15**, 363 (1958).
7. G. M. Schwab, J. Block, G. Schultze, Naturwiss., **44**, 482 (1957); Angew. Chem., **71**, 101 (1959).
8. G. M. Schwab, M. Rau, Ztschr. physik. Chem., N. F., **9**, 127 (1956); **17**, 257 (1958).
9. G. M. Schwab, в книге J. H. de Boer. Reactivity of Solids. Elsevier, Amsterdam, 1960, стр. 392.

Институт физической химии, Университет
ФРГ, г. Мюнхен