

УДК 541.128.35

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, В. Л. ВИНЕЦКИЙ,
И. В. КЕЛЬМАН

О ПРИРОДЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ С НОСИТЕЛЕМ

В серии работ (¹⁻³) и некоторых других было показано, что при повышении (путем легирования посторонними добавками) уровня Ферми в полупроводниковых носителях металлических катализаторов скорость донорных реакций уменьшается, а акцепторных увеличивается. Предложенное их авторами объяснение этого факта воздействием носителя на каталитические свойства металла вследствие перераспределения электронов между двумя фазами не является убедительным из-за крайне малого радиуса экранирования контактного поля в металле (⁴). В настоящей работе дано иное толкование указанного явления, связанное с активизацией участков самого носителя вследствие инжекции или экстракции электронов металла.

Будем рассматривать сложный катализатор как совокупность металлических кристалликов, имеющих сферическую форму, которые, располагаясь на поверхности n полупроводникового носителя, утоплены в него на глубину, равную их среднему радиусу r_0 . Согласно электронной теории катализа (⁵), скорость реакции, катализируемой полупроводником, зависит от величины энергетического расстояния между дном зоны проводимости и уровнем Ферми. Вследствие контактных явлений на границе металл — полупроводник, приводящих к заряджению поверхности носителя вокруг каждого металлического «островка», энергетические зоны на этой поверхности оказываются искривленными, а указанное энергетическое расстояние отличным от своего значения вдали от металла μ на величину потенциальной энергии электрона ϕ в поле контакта (рис. 1). По этой причине поверхность носителя, прилегающая к кристалликам металла (назовем ее активной поверхностью носителя), обладает специфическими свойствами, позволяющими ей принимать определенное участие в каталитическом процессе. Эта поверхность, по-видимому, несет ответственность за сверхстехиометрическую адсорбцию водорода сложными катализаторами, отмеченную, например, в (⁶).

В работах (^{7, 8}) на основе теории контакта металл — полупроводник (⁹) нами было найдено распределение функции ϕ вблизи поверхности полупроводника, записанное в цилиндрической системе координат r, ψ, z с осью OZ , проходящей через центр кристаллика металла нормально к поверхности носителя.

$$\phi_+(r) = \frac{2\pi q^2 N}{\varepsilon} \left[L_+^2 \ln \frac{L_+}{r} - \frac{1}{2} (L_+^2 - r^2) \right], \quad \text{если } \chi_m > \chi_n, \quad (1)$$

$$\phi_-(r) = 2kT \ln \left[\frac{\sqrt{2pr}}{\sqrt{2pL_-^2 - 4}} \sin \left(\frac{\sqrt{2pL_-^2 - 4}}{2} \ln \frac{L_-}{r} + \arcsin \frac{\sqrt{2pL_-^2 - 4}}{\sqrt{2p} L_-} \right) \right] \\ \text{если } \chi_m < \chi_n, \quad (2)$$

где q — элементарный заряд, N — концентрация атомов донорной примеси, ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества носителя, $p = 4\pi q^2 N / \epsilon kT$, χ_m и χ_n — соответственно работы выхода металла и полупроводника. Расстояния от середины кристаллика до внешней границы заряженной области носителя L_+ и L_- подлежат графическому или машинному вычислению соответственно из выражений (1) и (2), взятых в точках $r = r_0$, где реализуются условия

$$\varphi_+(r=r_0) = \varphi_0 = |\chi_m - \chi_n|,$$

$$\varphi_-(r=r_0) = -\varphi_0.$$

Рассмотрим случай, когда $\chi_m > \chi_n$ (рис. 1а) и уровень Ферми вблизи кристаллика металла располагается ниже (относительно дна зоны проводимости), чем на остальной поверхности носителя. Это является благоприятным для протекания на приконтактной поверхности полупроводника реакции донорного типа, скорость которой вне области искривления зон дается выражением $g_d^0 = -K \exp(-\mu/kT)$, где K зависит от парциальных давлений реагирующих газов⁽⁵⁾. Пренебрегая каталитической активностью полупроводника за пределами приконтактной области, найдем вклад активной поверхности носителя в общую каталитическую активность сложного катализатора, рассчитанный на единицу поверхности носителя,

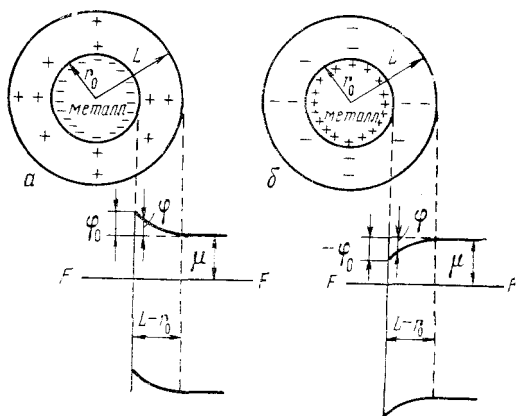


Рис. 1. Распределение заряда и потенциальной энергии электрона в приконтактной области носителя, а — $\chi_m > \chi_n$, б — $\chi_m < \chi_n$

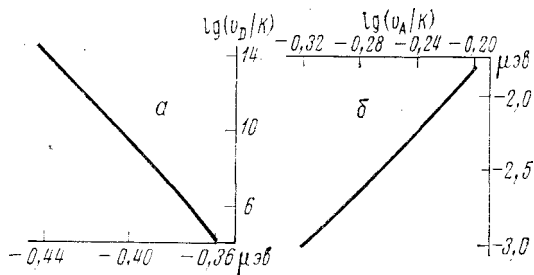


Рис. 2. Зависимость вклада активной поверхности носителя от положения уровня Ферми в носителе

$$V_n = \sigma \int_{r_0}^{L_+} 2\pi r K e^{-(\mu - \varphi_+(r))/kT} dr = \frac{3}{2} g_d^0 \frac{M}{\rho r_0^3} L_+^{pL_+^{2/2}} e^{-pL_+^{2/4}} \int_{r_0}^{L_+} \xi^{1-pL_+^{2/2}} e^{p\xi^{2/4}} d\xi, \quad (3)$$

где поверхностная плотность кристалликов металла σ выражена через массу металла, приходящегося на единицу поверхности носителя, M и плотность металла ρ : $\sigma = \frac{3}{4} M / \pi r_0^3 \rho$.

Если $\chi_m < \chi_n$ (рис. 1б), то положение уровня Ферми в приконтактной области оказывается завышенным, что делает поверхность носителя, прилегающую к кристаллику металла, активной по отношению к реакции акценторного типа, скорость которой вдали от контакта суть $g_A^0 = -K' \exp(\mu/kT)$. Находим

$$V_A = \sigma \int_{r_0}^{L_-} 2\pi r K' e^{(\mu - \varphi_-(r))/kT} dr = \frac{\frac{3}{2} g_A^0 \frac{M}{\rho r_0^3} L_-^2}{\frac{\sqrt{2pL_-^2 - 4}}{2} \operatorname{ctg} \left(\frac{\sqrt{2pL_-^2 - 4}}{2} \ln \frac{L_-}{r_0} \right) + 1}. \quad (4)$$

При помощи ЭВМ БЭСМ-4 нами были найдены зависимости (рис. 2) величин V_d и V_A от μ при $r_0=10^{-6}$ см, $\rho=10$ г/см³, $M=2\cdot 10^{-8}$ г/см⁻², $\epsilon=10$, $T=300^\circ$ К; в случае $\chi_m > \chi_n$ величины μ и ϕ_0 одновременно изменялись в пределах $-0,44$ эв $\leq \mu \leq -0,36$ эв, (а) $0,26$ эв $\leq \phi_0 \leq 0,34$ эв, а при $\chi_m < \chi_n$: $-0,32$ эв $\leq \mu \leq -0,20$ эв (б), $0,38$ эв $\geq \phi_0 \geq 0,26$ эв. При повышении уровня Ферми в носителе вклад активной по отношению к реакциям донорного типа поверхности носителя падает, в то время как вклад активной по отношению к реакциям акцепторного типа поверхности носителя возрастает. Таким образом, изменение каталитической активности сложных катализаторов при смещении уровня Ферми в носителе, отмеченное в (¹⁻³), обусловлено изменением вклада активной поверхности носителя при неизменных каталитических характеристиках металлической фазы.

Институт физики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
31 III 1975

Институт органического
катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. M. Schwab, *Angew. Chem.*, v. 73, 399 (1961). ² G. M. Schwab, I. Block, G. Schultze, *Naturwiss.*, B. 44, 482 (1957). ³ G. M. Schwab, G. Mitzbauer, *Naturwiss.*, B. 46, 13 (1959). ⁴ А. А. Сликин, Э. А. Федоровская, *Усп. хим.*, т. 40, 10, 1857 (1971). ⁵ Ф. Ф. Волькенштейн, *Электронная теория катализа на полупроводниках*. М., 1960. ⁶ Н. М. Попова, Д. В. Сокольский, В сб. *Каталитическое гидрирование и окисление*, Алма-Ата, 1971, стр. 3. ⁷ Д. В. Сокольский, В. Л. Винецкий и др., *Изв. АН КазССР, сер. физ.-матем.*, № 2, 55 (1973). ⁸ И. В. Кельман, Д. В. Сокольский, Там же, № 4, 62 (1973). ⁹ Г. Е. Пикус, *Основы теории полупроводниковых приборов*, М., 1965.