



# 半导体催化剂

属于半导体催化剂类型：

- 过渡金属氧化物： $\text{ZnO}$ ， $\text{NiO}$ ， $\text{WO}_3$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{MnO}_2$ ， $\text{MoO}_3$ ， $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ， $\text{CuO}$ 等；
- 过渡金属复合氧化物： $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ ， $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 等；
- 某些硫化物 如 $\text{MoS}_2$ ， $\text{CoS}_2$ 等



# 半导体催化剂特点

- 半导体催化剂特点是能加速以电子转移为特征的氧化、加氢和脱氢等反应。与金属催化剂一样亦是氧化还原型催化剂，其催化性能与电子因素和晶格结构有关。
- 具有以下优点：(1) 在光、热、杂质的作用下，性能会发生明显的变化，这有利于催化剂性能的调变；(2) 半导体催化剂的熔点高，故热稳定性好；(3) 较金属催化剂的抗毒能力强。



# 本章主要内容

---

- 定性介绍半导体催化剂的能带结构；
- 并从能带结构出发，讨论催化剂的电导率、逸出功与催化活性的关联



# 反应物与催化剂间的 化学吸附键类型

---

反应物与催化剂间的化学吸附可以看作为在共同组成的新势场下双方电子云的重新分配，分配的结果有下列几种情况：

- 双方共享电子，组成共价键；
- 双方电负性相差甚远，组成离子型吸附；
- 双方电负性略有差别，形成极性键吸附。



# 催化电子理论

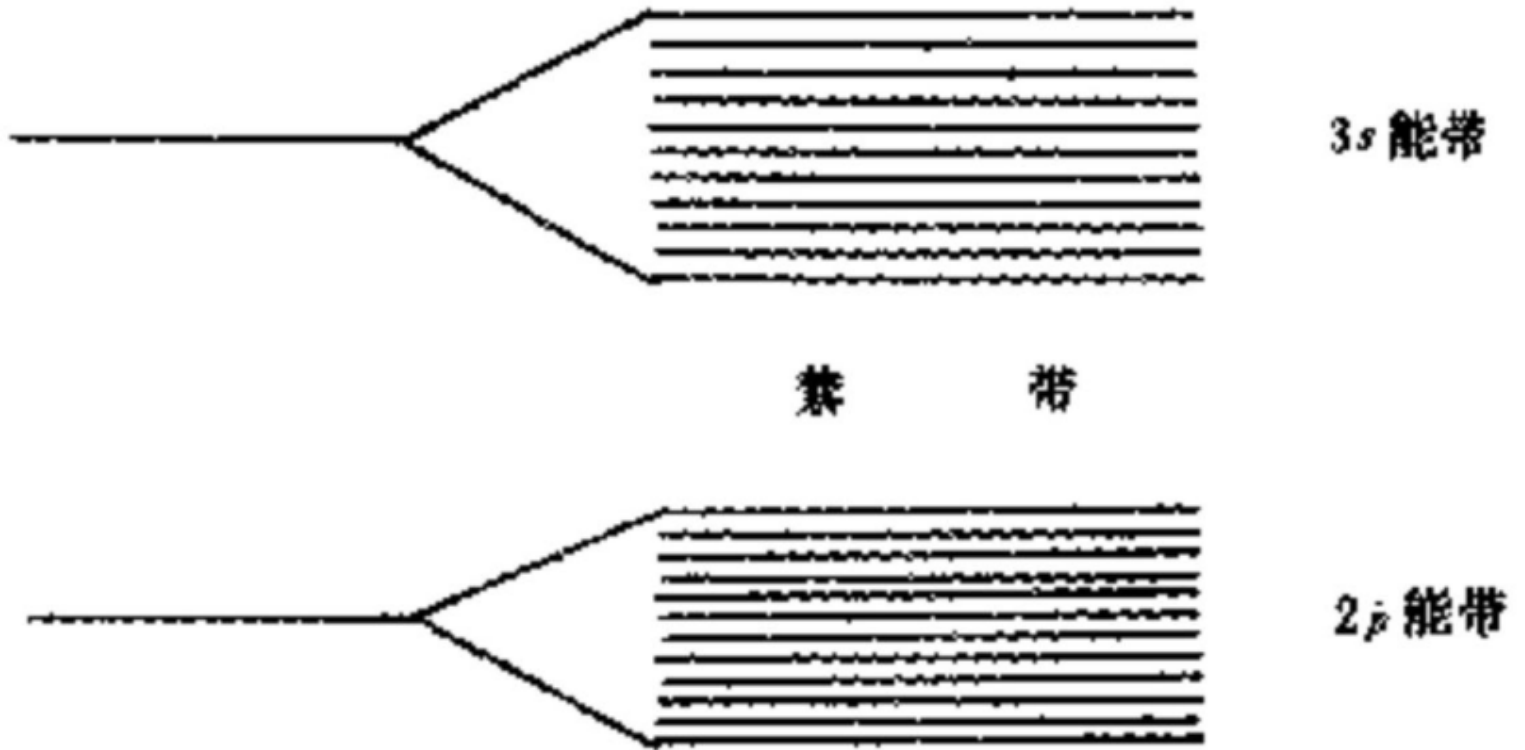
- 过渡金属氧化物多属半导体类型，而半导体能带理论对能带结构的描述已属比较成熟。因此借用来说明这类催化剂的催化特性是很自然的。50年代前苏联学者伏肯斯坦应用**半导体能带理论**为解释这类催化剂的催化作用引进了催化电子理论，把半导体的导电率、电子逸出功与催化活性相关联，并解释了一部分催化现象。



# 半导体的能带结构

- 一个原子核周围的电子是按能级排列的。例如 1S, 2S, 2P, 3S, 3P.....内层电子处于较低能级，外层电子处于较高能级。
- 固体中许许多多原子的电子轨道发生重叠，其中外层电子轨道重叠最多。由于这种重叠作用，电子不再局限于在一个原子内运动，而是在整个固体中运动，这种特性称为电子的共有化。然而重叠的外层电子也只能在相应的轨道间转移运动。例如3S引起3S共有化，2P轨道引起2P共有化

# 能级示意图



# 禁带、满带或价带、空带或导带

- 3S能带与2P能带之间有一个间隙，其中没有任何能级，故电子也不能进入此区，称之为**禁带**
- 下面一部分密集的能级组成一个带，一般充满或部分充满价电子，称为**满带或价带**。
- 上面一部分密集的能带也组成一个带，在基态时往往不存在电子，只有处于激发态时才有电子进入此带，所以称为**空带**，又叫**导带**。
- 激发到空带中去的自由电子提供了半导体的导电能力。



# 金属的能带的结构示意图

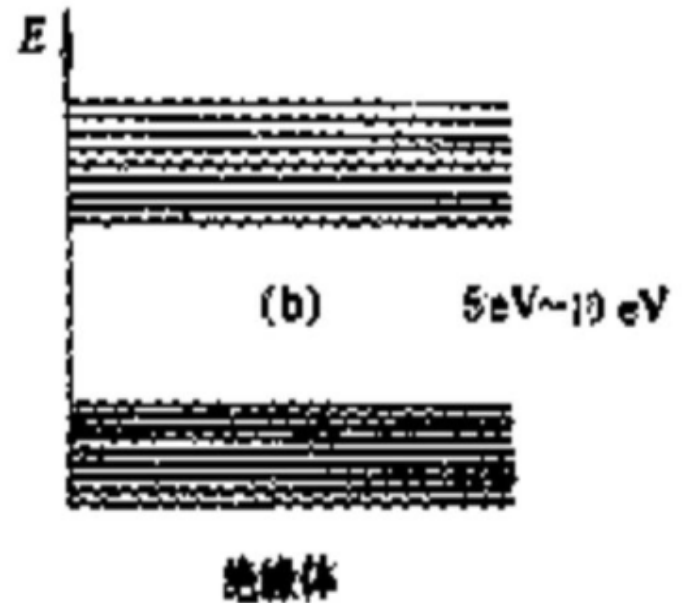
- 导体都具有导带（或者能带结构是迭加的），此能带没有被电子完全充满，在外电场的作用下，电子可从一个能级跃迁到另一个能级，因此能够导电



金属

# 绝缘体的能带的结构示意图

- 绝缘体的满带已被电子完全填满，而禁带很宽( $>5\text{eV}$ )，满带中的电子不能跃迁到空带上去，所以不能导电。





# 半导体

---

- 半导体的禁带很窄，在绝对零度时，电子不发生跃迁，与绝缘体相似；
- 但当温度升高时，部分电子从满带激发到空带上去，空带变成导带，而满带则因电子移去而留下空穴，在外加电场作用下能够导电，故称半导体。

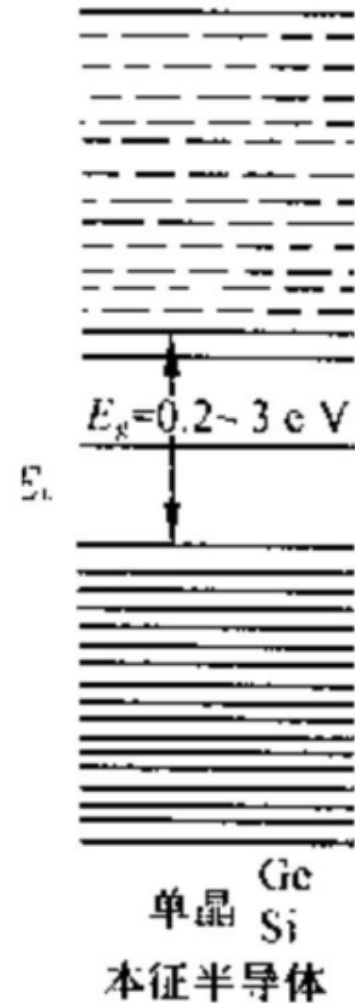


# 半导体的类型

- **本征半导体**：不含杂质，具有理想的完整的晶体结构具有电子和空穴两种载流体，例如Si、Ge、PbS、Fe O 等<sub>4</sub>
- **N 型半导体**：含有能供给电子的杂质，此电子输入空带成为自由电子，空带变成导带。此杂质叫施主杂质。
- **P型半导体**：含有易于接受电子的杂质，半导体满带中的电子输入杂质中而产生空穴，此杂质叫受主杂质。

# 本征半导体能带的结构示意图

- 不含杂质，具有理想的完整的晶体结构具有电子和空穴两种载流体

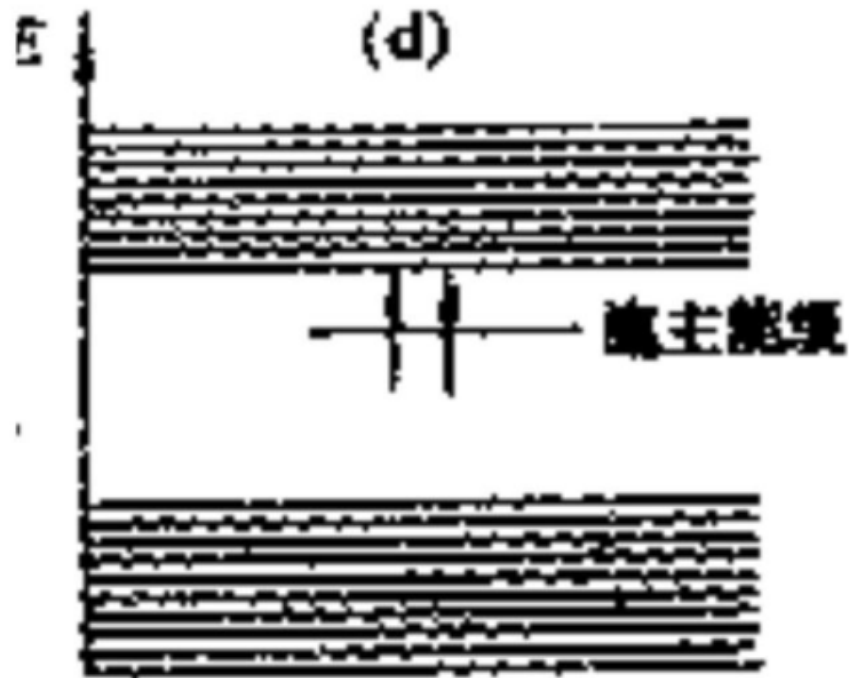




# N型半导体(又称电子型半导体)

- 如果在导带和满带之间另有一个能级并有一些电子填充其中它们很容易激发到导带而引起导电，那么这种半导体就称为N型半导体。中间的这个能级称为施主能级。满带由于没有变化在导电中不起作用。实际情况中N型半导体都是一些非计量的氧化物，在正常的能带结构中形成了施主能级。

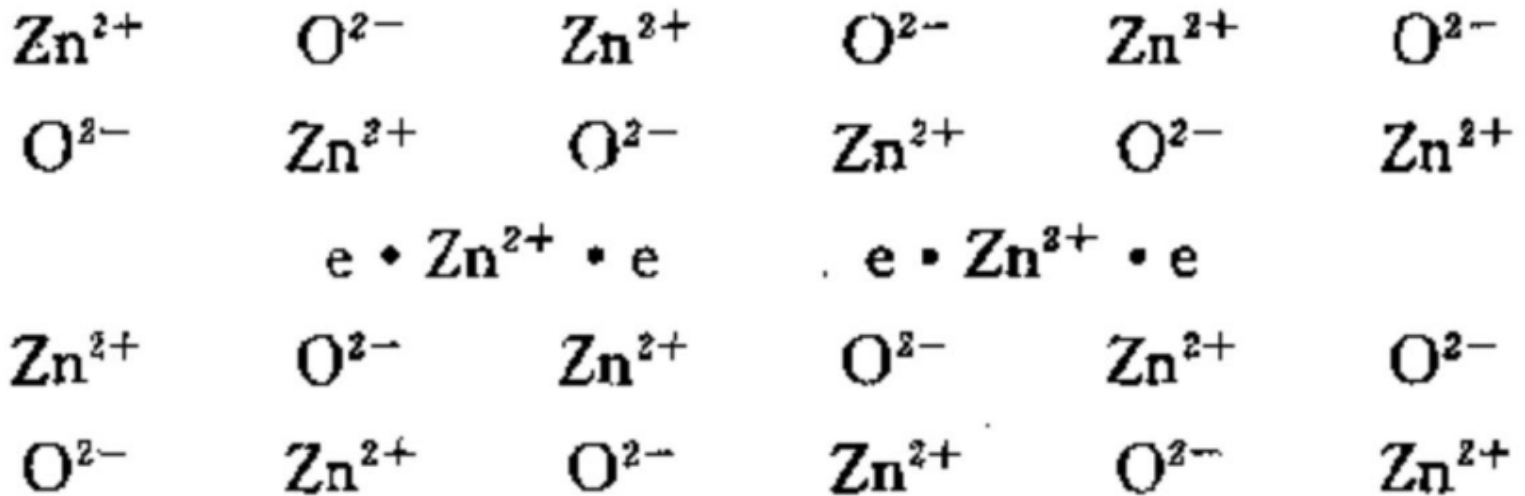
# N型半导体能带结构示意图



N 型半导体

# (1) 正离子过量:

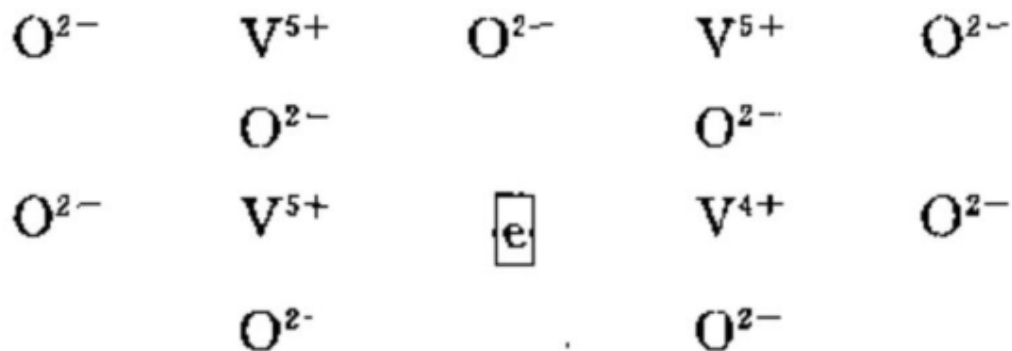
ZnO中含有过量的Zn







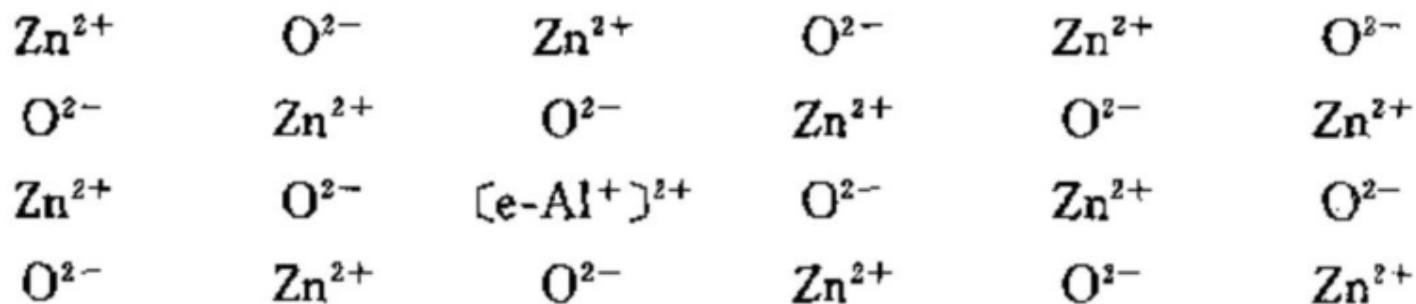
## (2) 负离子缺位



当  $V_2O_5$  中  $O^{2-}$  缺位出现时,由于晶体中要保持中性, $O^{2-}$  缺位  $\square$  束缚电子形成  $\square$ ,同时附近的  $V^{5+}$  变成  $V^{4+}$ 。通常  $\square$  称为  $F$  中心。 $F$  中心的束缚电子随温度升高可以更多地变成准自由电子,这样它也成为一  
个施主来源。

### (3) 高价离子同晶取代

3) 高价离子同晶取代: 例如, 当 ZnO 中的  $Zn^{2+}$  部分被  $Al^{3+}$  取代, 为了保持电中性, 每当一个  $Al^{3+}$  取代一个  $Zn^{2+}$ , 晶格上必须加入一个负电荷。如



该负电荷可以看作为  $[e \cdot Al^{3+}]^{2+}$ , 其中电子也只属于高价离子, 所以可以成为 N 型半导体的施主来源。



## (4) 掺杂

---

4) 掺杂:当晶格间隙中掺入电负性较小的原子,例如在 ZnO 中掺入 Li。由于 Li 的电负性小,很容易把电子交给邻近的  $Zn^{2+}$  而形成  $Li^+$  和  $Zn^+$ ,这些  $Zn^+$  的产生实际上可以看作是  $Zn^{2+}$  束缚住一个电子的结果,也就是将  $Zn^+$  看作为  $e \cdot Zn^{2+}$ 。这种束缚电子也不是共有化的,当温度升高时也会激发到导带而导电。所以也是施主来源。

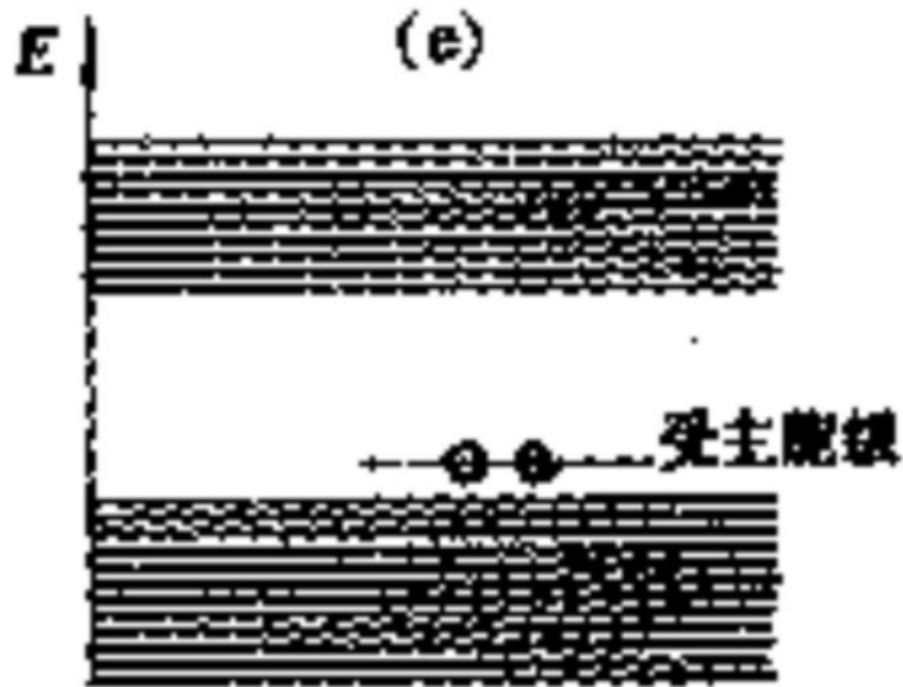
总之,在禁带中靠近导带附近形成一个能级的,并有电子可激发到导带的情况都可称为施主能级以  $E_0$  表示之。



# P型半导体(空穴型半导体)

- 如果在禁带中存在这样一个能级，它很容易接受满带中跃迁上来的电子，那么就会使满带中出现空穴而导电，这种导电方式就是P型导电。这种能级称为受主能级，有受主能级的半导体称为P型半导体，P型半导体也是一些非计量的化合物，这些非计量关系造成半导体中出现受主能级。

# P型半导体能带结构示意图



P型半导体



# (1) 正离子缺位

---

- 在NiO中Ni<sup>2+</sup>缺位，相当于减少了两个正电荷。为保持电中性，在缺位附近，必定有2-Ni<sup>2+</sup>个变成Ni<sup>3+</sup>，这种离子可看作为Ni<sup>2+</sup>束缚住一个空穴，即Ni<sup>3+</sup> = Ni<sup>2+</sup>·⊕，这空穴具有接受满带跃迁电子的能力，当温度升高，满带有电子跃迁时，就使满带造成空穴。从而进行空穴导电。



## (2) 低价正离子同晶取代

---

若以  $\text{Li}^+$  取代  $\text{NiO}$  中的  $\text{Ni}^{2+}$ ，相当于少了一个正电荷，为保持电荷平衡， $\text{Li}^+$ 附近相应要有一个 $\text{Ni}^{2+}$ 成为 $\text{Ni}^{3+}$ 。同样可以造成受主能级而引起P型导电。



### (3) 掺杂

---

- 在NiO晶格中掺入电负性较大的原子时，例如F，它可以从Ni<sup>2+</sup>夺走一个电子成为F<sup>-</sup>，同时产生一个Ni<sup>3+</sup>，也造成了受主能级。
- 总之，能在禁带中靠近满带处形成一个受主能级的固体就是P型半导体，它的导电机理是空穴导电。



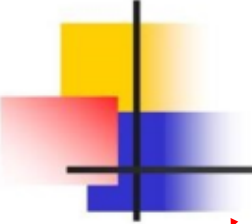


# 费米能级 $E_F$

---

$E_F$  是半导体中价电子的平均位能。

- $E_F$
- 本征半导体， $E_F$ 在满带和导带之间；
- N型半导体， $E_F$ 在施主能级和导带之间；
- P型半导体， $E_F$ 在受主能级和满带之间。



# 电子逸出功由 $\Phi$

- **电子逸出功**：将一个具有平均位能的电子从固体内部拉到固体外部所需的最低能量。
- 掺入施主杂质使费米能级提高，从而导带电子增多并减少满带的空穴，逸出功都降低了。
- 对于N型半导体来说，电导率就增加了；
- 对P型半导体而言，电导率降低；
- 掺入受主杂质其作用正好相反。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/875101111013011322>