

用自由正电子固体表面态湮没技术研究 2%PdO/Al₂O₃

史子康 黄存平

中国科学院福建物质结构研究所,福州,350002

1991年2月19日收到;1991年5月15日收到修改稿

用²²Na的e⁺研究2%PdO/Al₂O₃中PdO空间结构与热处理的关系。利用e⁺湮没参数计算PdO颗粒度。说明自由e⁺固体表面态湮没技术可以应用于催化剂的研究。

PACC: 6820; 2930; 2990

一、方法原理简述

²²Na放射的β⁺射线具有0—0.54 MeV的谱。若β⁺入射到载有催化剂的载体时,虽然被吸附的催化剂的量很少,然而,总有一部份慢e⁺经载体孔壁多次反射,慢化后被催化剂吸收并湮没。大部分e⁺穿过催化剂或直接入射到载体上,并在其中湮没。设在催化剂上湮没的e⁺份额为α,那么,e⁺湮没参数有如下关系^[1]:

$$I_i = \alpha I_i^a + (1 - \alpha) I_i^b, \quad I_i T_i = \alpha I_i^a T_i^a + (1 - \alpha) I_i^b T_i^b \quad (i = 1, 2, 3), \quad (1)$$

其中 $T_i = 1/T_i^a$; $T_i^a = 1/T_i^a$; $T_i^b = 1/T_i^b$; T_i , T_i^a , T_i^b 是e⁺在样品、催化剂和载体上的i成份寿命; I_i , I_i^a 和 I_i^b 是与其相对应的强度。上标a,b是与催化剂、载体相对应。

(1)式的物理意义是在自由e⁺湮没谱中,样品的i成份强度由催化剂和载体的i成份组成。样品中i成份单位时间内e⁺湮没数目等于催化剂和载体中的i成份单位时间内的湮没数目总和。

测量时,物理条件 $\sum_i^3 I_i = 1$ 和 $\sum_i^3 I_i^b = 1$ 总可以满足,由(1)式 $\sum_i^3 I_i^a = 1$ 也得到满足。

当测定 I_i, T_i 和 I_i^b, T_i^b 后,在(1)式中,对应于一个α,便有一组 I_i^a, T_i^a 。平均寿命 $T_m^a = \sum_i^3 I_i^a T_i^a$ 是α的函数。根据实验结果,并开展大量计算,发现 T_m^a 与α关系仅存在两种可能性,即 $dT_m^a = 0$ 或 $d(\alpha T_m^a) = 0$ 。 (2)

通常催化剂是由很多微晶粒堆积而成的。如果晶粒内部相邻的空位、空位团及晶界空洞无相互作用,催化剂的自由能又不显含α参数,在等温、等容条件下,利用催化剂自由能极小值,可半定量地推导出 $dT_m^a = 0$ ^[2]。因此,可认为 T_m^a 为极值,是催化剂自由能为极

小值在特定条件下的结果, 反映出载体吸附催化剂服从统计热力学普遍规律。

(1)和(2)式是求解催化剂中 e⁺ 湮没参数唯象理论近似方程组, 方法误差为

$$\delta = \left\{ \sum_i^3 I_i T_i - \left[\alpha \sum_i^3 I_i^a T_i^a + (1 - \alpha) \sum_i^3 I_i^b T_i^b \right] \right\} / \sum_i^3 I_i T_i < 0. \quad (3)$$

如果 $|\delta|$ 过大, 此方法不能用。

(1) 式中 $I_i, T_i, I_i^a, T_i^a, I_i^b, T_i^b$ 是扣除源效应后的 e⁺ 湮没参数, 设未扣除源效应的对应参数为 J_i, τ_i 和 J_i^a, τ_i^a 。对于载体可得到 $J_i^a = \beta I_i^a + (1 - \beta) I_i^b$ 和 $J_i^a (\tau_i^a)^{-1} = \beta I_i^a (T_i^a)^{-1} + (1 - \beta) I_i^b (T_i^b)^{-1}$ 。于是样品有源效应影响的 e⁺ 湮没参数 $J_i = \alpha \beta (I_i^a - I_i^b) + \alpha I_i^a + (1 - \alpha) J_i^a$ 和 $J_i (\tau_i)^{-1} = \alpha \beta [I_i^a (T_i^a)^{-1} - I_i^b (T_i^b)^{-1}] + \alpha I_i^a (T_i^a)^{-1} + (1 - \alpha) J_i^a (\tau_i^a)^{-1}$ (见附录)。如果采用

$$\begin{aligned} J_i &\approx \alpha I_i^a + (1 - \alpha) J_i^a, \\ J_i (\tau_i)^{-1} &\approx \alpha I_i^a (T_i^a)^{-1} + (1 - \alpha) J_i^a (\tau_i^a)^{-1}, \end{aligned} \quad (4)$$

就会产生系统误差 $\delta_{\max} = \delta_1$ (或 δ_2)。其中

$$\delta_1 = |\alpha \beta (I_i^a - I_i^b) / J_i|, \quad \delta_2 = \left| \frac{\alpha \beta [I_i^a (T_i^a)^{-1} - I_i^b (T_i^b)^{-1}]}{J_i (\tau_i)^{-1}} \right|.$$

各式中 I_i^a, T_i^a 是源的 e⁺ 湮没参数, β 是源对 e⁺ 吸收并湮没的分额。在本实验中, 把 ²²Na 滴在单层 2 μ m 的 Mylar 膜上烘干制成放射源, $\beta \leq 5\%$ 。利用 Mylar 膜参数^[3] ($I_i^a = 84\%$, $T_i^a = 0.390$ ns, $I_i^b = 16\%$, $T_i^b = 1.600$ ns) 及实验结果, 计算出 $\delta_{\max} \leq 1.4\%$ [注: $\delta_1 \leq 1.1\%$, $\delta_2 \leq 1.4\%$]。因此, 用(4)式代替(1)式产生的系统误差可忽略。(4),(2)两式是自由 e⁺ 固体表面态湮没技术的实用方程组, 考虑到 Mylar 膜对 e⁺ 吸收并湮没对测量影响较小, 用 J_i, J_i^a 和 τ_i, τ_i^a 代替(3)式 I_i, I_i^a 和 T_i, T_i^a , 估计方法误差。由表 2 数据, 获得 $|\delta| \leq 4\%$ 。因此, 可以用此技术研究催化剂内部结构。

二、实验与结果

将直径和长度均为 2.5mm 的多孔 Al₂O₃ 放入与 Pd 重量比为 100:2 的 PdCl₂ 酸性溶液中浸渍 12h, 取出载有 PdCl₂ 的 Al₂O₃, 边抽气边 100 $^{\circ}$ C 烘干 2h, 置马福炉 500 $^{\circ}$ C 焙烧 2h 后, 随炉降到室温, 获得褐色的 2% PdO/Al₂O₃。对照样品 Al₂O₃ 尺寸与 PdO/Al₂O₃ 相同, 它放在无离子水中浸泡 12h, 其它处理程序相同。

将 e⁺ 湮没寿命谱测量的两探头垂直线放置。²²Na 源斑为 $\phi 5$ mm, 强度为 10⁶Bq。源两侧样品容积为 $\phi 28 \times 6$ mm³, 探头间距为 20mm。仪器分辨率为 300ps。测量时样品填满整个容积, 每张谱总计数均高于 (4—5) $\times 10^6$ 。

仪器在全部测量的时间内需十分稳定。监视仪器的稳定性采用两面经仔细抛光的原为 1mm 的石英片。在监视的时间内, 石英片的 e⁺ 谱炬峰道数不变, 总计数率均落在均方误差的范围内。结果列在表 1。No $j_{a,b}$ 是将 No (j - 1)_{a,b} 置干燥箱中在 (j - 1) 100 $^{\circ}$ C 恒温 2h 后空气中冷却的样品, $j = 2, 3, 4$ 。

由表 1(b) 可知, 多孔 Al₂O₃ 对热处理十分敏感。用(4),(2),(3)式解出 PdO 层的 e⁺ 湮没参数和方法误差, 列在表 2。No 1, No2 的 e⁺ 湮没寿命谱为二成份, No3, No4

表 1(a) 2%PdO/Al₂O₃ 的 e⁺ 湮没参数

样品号 No	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	J_1 (%)	J_2 (%)	J_3 (%)
1 _a	0.15682 ±0.00188	0.36122 ±0.00161	1.61250 ±0.00250	37.953 ±4.815	45.311 ±1.472	16.736 ±0.093
2 _a	0.16724 ±0.00153	0.37789 ±0.00136	1.62583 ±0.00212	42.382 ±3.976	41.607 ±1.225	16.012 ±0.079
3 _a	0.18471 ±0.00054	0.42351 ±0.00091	1.93872 ±0.00288	49.558 ±1.766	36.338 ±0.599	14.104 ±0.070
4 _a	0.20188 ±0.00053	0.44417 ±0.00133	1.92149 ±0.00306	52.859 ±1.536	32.650 ±0.629	14.491 ±0.079

表 1(b) Al₂O₃ 载体的 e⁺ 湮没参数

样品号 No	τ_1^b (ns)	τ_2^b (ns)	τ_3^b (ns)	J_1^b (%)	J_2^b (%)	J_3^b (%)
1 _b	0.16357 ±0.00178	0.36504 ±0.00159	1.64012 ±0.00233	37.489 ±4.200	45.104 ±1.440	17.407 ±0.088
2 _b	0.17521 ±0.00153	0.37040 ±0.00171	1.62581 ±0.00242	42.354 ±4.065	41.050 ±1.375	16.596 ±0.088
3 _b	0.18227 ±0.00025	0.42036 ±0.00100	1.92177 ±0.00290	49.980 ±1.867	35.689 ±0.616	14.331 ±0.072
4 _b	0.18281 ±0.00051	0.43482 ±0.00101	2.00108 ±0.00310	51.471 ±1.815	34.671 ±0.585	13.858 ±0.072

表 2 在 2%PdO/Al₂O₃ 中 PdO 层的 e⁺ 湮没参数

No	T_1^a (ns)	T_2^a (ns)	T_3^a (ns)	I_1^a (%)	I_2^a (%)	I_3^a (%)	T_f^a (ns)	T_m^a (ns)	K_a^a (10 ⁹ s ⁻¹)	K_b^a (10 ⁹ s ⁻¹)	$ \delta $
1	0.08812	0.29296	—	49.530	50.470	—	0.136	0.192	4.00	—	1.2
2	0.25000	0.62967	—	43.140	56.860	—	0.380	0.466	1.37	—	0.5
3	0.41168	0.49523	4.14417	36.750	56.040	7.210	0.490	0.728	0.23	0.16	0.9
4	0.58947	0.67682	1.57342	63.675	16.903	19.422	0.688	0.795	0.04	0.21	4.3

为三成份。利用多态捕获模型计算^[4], $K_a^a = I_2^a [(T_1^a)^{-1} - (T_2^a)^{-1}]$, $K_b^a = I_3^a [(T_1^a)^{-1} - (T_3^a)^{-1}]$, K_c^a 是催化剂微晶粒内部负性空位、小空位团、小晶界孔洞对 e⁺ 的捕获率。当晶粒过于细微、晶粒内部负性空位过少时, K_c^a 仅代表小晶界孔洞对 e⁺ 的捕获率。 K_b^a 代表大晶界孔洞对 e⁺ 的捕获率。自由湮没寿命 $T_f^a = \left[\sum_i I_i^a (T_i^a)^{-1} \right]^{-1}$, 平均寿命 $T_m^a = \sum_i I_i^a T_i^a$ 。

No1 中 T_f^a 很小, 说明 PdO 层是粉碎状, 它是由很多极细微的小晶粒组成的。有很多高致密的晶界小空腔, 带负电性的, 对 e⁺ 有很高捕获能力。在捕获竞争中晶界小空腔捕获占优势, $K_c^a = 4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。在 PdO 层中 e⁺ 一部分直接与 PdO 湮没, 一部份主要被晶界空洞捕获并湮没。

No 1 经100℃恒温 2h 后, No 2 的 T_1^a 增大了 1.8 倍, T_2^a 增加了 1.2 倍, 与空洞密度有关的参数 I_2^a 也增加了 13%。 e^+ 湮没谱向长寿命移动。说明 PdO 颗粒度变大、晶界空洞变大, 它的密度也变大。自由湮没率 λ_1^a ($\lambda_1^a = 1/T_1^a$) 下降反映 PdO 层的致密度相应地降低。 $\Delta\lambda_1^a/\lambda_1^a \approx -1.8$ 。

No3 出现三成份, 大的晶界空洞(对应于大的 T_3^a) 出现, 然而, 数量较少 (I_3^a 小)。此外, 还存在小的晶界空洞, 它的尺寸小于 No2。 $T_2^a(\text{No3}) < T_2^a(\text{No2})$ 。若 No3 的 e^+ 湮没谱的第二、三成份用单成份近似, 此单成份的寿命是 $\bar{T}_2^a = (T_2^a I_2^a + T_3^a I_3^a) / (I_2^a + I_3^a) = 0.91118\text{ms}$, 它是晶界空洞寿命, 比 No2 大。对应的强度 $\bar{I}_2^a = I_2^a + I_3^a = 63.25\%$, 也比 No2 高。自由湮没率 λ_1^a 减少了 78.8%。

No4 的大尺寸晶界空洞变小 (T_3^a 下降), 小晶界空洞变大 (T_2^a 增加)。它们相对含量较 No3, I_2^a 增加, I_3^a 减少。晶界空洞的 $\bar{T}_2^a = 1.1562\text{ns}$, 比 No3 大 26.9%, $\bar{I}_2^a = 36.33\%$ 比 No3 减少。 λ_1^a 变小了 28.8%。

表 2 中 4 个样品 \bar{T}_2^a 之比是 1:2.15:3.11:3.94, 在单位体积中晶界空洞所占的空间有关量 $(\bar{T}_2^a)^3 \bar{I}_2^a$ 之比是 1:10.9:36.8:43.2。晶界空洞尺寸及洞的总空间随 T ($T \leq 300^\circ\text{C}$) 升高, 有变大趋势。 λ_1^a 变小, 反映出 PdO 层中 PdO 的致密度随 T 升高而下降。平均寿命 T_m^a 与空洞大小及其内部特性以及它们相对含量有关。它随 T 上升而加大, 连同 λ_1^a 表示在图 1 中。

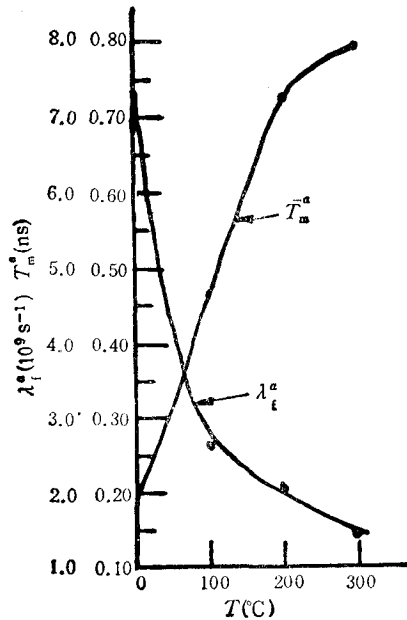


图 1 λ_1^a , T_m^a 与热处理温度 T 的关系曲线

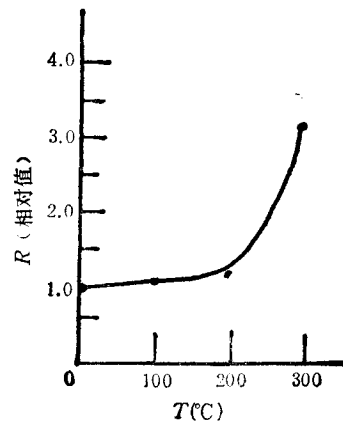


图 2 颗粒半径随温度变化曲线

三、颗粒度估算

在 2%PdO/Al₂O₃ 中 PdO 形成极细小的晶粒, 由于焙烧和热处理的温度均低于塔

曼温度 $\left(\frac{1}{2} T_m\right)$,晶粒中 Pd^{++} 很难活动,从而形成负性空位是少量的. 因此 PdO 层中晶界空洞的捕获是主要的. O^{2-} 比 Pd^{++} 轻 5.6 倍,在焙烧和热处理过程中 O^{2-} 有可能通过热运动离开格点跑到晶界空隙中,特别是晶界附近 O^{2-} 更容易逃逸,在晶粒表面形成正电性空位团,晶界空隙变成带负电性. 晶界空洞对 e^+ 捕获就是此种晶界空隙和附近的空位团复合体对 e^+ 捕获效应. 并且一旦捕获后很难逃脱. 晶粒愈细、单位体积数量愈多,对 e^+ 捕获愈强. No1, No2 的 K_d 均大于 $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Brandt^[9] 对晶粒表面态湮没成份作了详细研究,指出如果晶界是 e^+ 完全吸收体,同时晶界为球形时,晶粒半径满足

$$R(\mu\text{m}) = \left[3.3 \left(1 - \frac{\lambda_i^0}{\lambda_i^0} \right) \left(\frac{0.1 D_+}{\lambda_i^0 - \lambda_i^0 + K^0} \right)^{\frac{1}{2}} \right] / \ln(1 - I_i^0)^{-1}, \quad (5)$$

I_i^0 是晶界湮没强度; $D_+(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$ 是 e^+ 扩散系数 ($D = 1 - 0.001 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$); K^0 是晶粒内部缺陷对 e^+ 的捕获率; $\lambda_i^0(10^9\text{s}^{-1})$ 是晶界 e^+ 湮没率. (5) 式是等晶粒直径模型推导出的结果.

在 No1, No2 中 $\lambda_i^0 = (T_i^0)^{-1}$, $I_i^0 = I_i^0$. 在 No3, No4 中晶界除有小空洞外,还有较大空洞. 于是采用 \bar{T}_i^0 和 \bar{I}_i^0 , 就把线度参差不齐的晶粒用同一半径晶粒等效. $I_i^0 = \bar{I}_i^0$; $\lambda_i^0 = (\bar{T}_i^0)^{-1}$; $K^0 \approx 0$. 利用表 2 数据,得到图 2 中晶粒半径 R 随热处理温度 T 的关系曲线. $T \leq 200^\circ\text{C}$ 时,晶粒颗粒度变化不大 ($\Delta R/R \leq 20\%$), R 随 T 上升略有增加. 高温热处理对 PdO 颗粒尺寸影响较大, $R(\text{No4}) \approx 3R(\text{No3})$. 取 $D_+ = 0.001$ 时, No1 中 PdO 的颗粒直径 $d = 2R = 25.4 \text{ nm}$. X 射线衍射测量的结果 $d = 28.8 \text{ nm}$. 两者基本一致.

四、讨论与结语

2% $\text{PdCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成过程中 PdCl_2 实现了多层吸附和结晶. 焙烧中发生氧取代氯的化学反应,原晶格破坏,新晶格形成的结晶过程. 由于 Al_2O_3 的晶胞参数与 PdO 不同, PdO 在 Al_2O_3 表面形成多晶态. 晶粒极细小,晶界捕获 e^+ 是主要的. 晶粒内部负电性空位较少, O^{2-} 比 Pd^{++} 轻,它离开格位形成的正电性空位较多,尤其在晶界边缘,造成晶粒内部缺陷尚未被 e^+ 所觉察. No1, No2 仅为两成份谱给予证明.

当热处理的温度 $T \leq 300^\circ\text{C}$ 时,随 T 上升,晶粒平均尺寸变大,晶界空洞也变大. 在 No3, No4 中出现尺寸相差较大的晶界空洞. 说明在热处理的过程中, PdO 分子进一步排列,形成大小不等的晶粒. 若用等径模型近似,仍然满足随热处理温度上升颗粒度变大、晶界空洞变大的规律. 然而, PdO 分子的致密度随着热处理温度上升而下降,与此相关的 e^+ 湮没平均寿命变大.

2% $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $300-400^\circ\text{C}$ 用氢气还原可得到工业上使用的 2% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 可预计在还原过程中还会发生新的结晶过程,颗粒度及晶界空洞大小还会发生变化,它的 e^+ 湮没参数与本文报道的会有差别.

在文献[6]中报道了 0.5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化剂用 H_2-O_2 滴定法测定的 Pd 的颗粒

度随热处理温度变化情况。他的热处理温度高于塔曼温度。所得到的颗粒度随热处理温度变化规律也与本文报道一致。

通过自由 e⁺ 表面态湮没技术对 2% PdO/Al₂O₃ 的研究, 表明该方法可用于研究催化剂。在表面物理和表面化学领域它是一种新的应用技术, 有推广应用的价值。

附 录

用图 3 表示 ²²Na 的 e⁺ 当有源效应时与 2% PdO/Al₂O₃ 相互作用。e⁺ 被源衬底吸收并湮没 β 份额后, 以 (1-β) 份额入射到样品。在 PdO 层上湮没的份额是 (1-β)α。剩下 (1-β)(1-α) 份额在 Al₂O₃ 中全吸收并湮没。于是

$$J_i = \beta I_i^* + (1-\beta)\alpha I_i^* + (1-\beta)(1-\alpha)I_i^*,$$

$$J_i(\tau_i)^{-1} = \beta I_i^*(T_i^*)^{-1} + (1-\beta)\alpha I_i^*(T_i^*)^{-1} + (1-\beta)(1-\alpha)I_i^*(T_i^*)^{-1}.$$

在测量中必须有对照载体 Al₂O₃。它与用于吸附 PdO 的 Al₂O₃, 不论是颗粒细度、数量, 还是实验条件均需一样。对照载体 Al₂O₃ 的 J_i⁰, τ_i⁰ 满足

$$J_i^0 = \beta I_i^* + (1-\beta)I_i^*,$$

$$J_i^0(\tau_i^0)^{-1} = \beta I_i^*(T_i^*)^{-1} + (1-\beta)I_i^*(T_i^*)^{-1}.$$

把附录图 1 中 PdO 层去掉, 就可构成 ²²Na 的 e⁺ 当有源效应时与对照载体 Al₂O₃ 作用的构思图。

由上述两方程组, 得到

$$J_i = \alpha\beta(I_i^* - I_i^0) + \alpha I_i^0 + (1-\alpha)J_i^0,$$

$$J_i(\tau_i)^{-1} = \alpha\beta[I_i^*(T_i^*)^{-1} - I_i^0(T_i^0)^{-1}] + \alpha I_i^0(T_i^0)^{-1} + (1-\alpha)J_i^0(\tau_i^0)^{-1}.$$

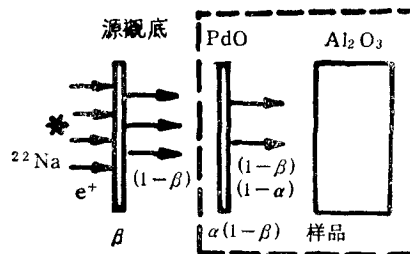
忽略 αβ(I_i^{*} - I_i⁰) 和 αβ[I_i^{*}(T_i^{*})⁻¹ - I_i⁰(T_i⁰)⁻¹] 即可得到 (4) 式。

系统误差在本文很小的原因在于 α, β 均是少量。否则, 得不到 (4) 式的结果。

若在测 J_i⁰, τ_i⁰ 和 J_i, τ_i 时, Al₂O₃ 的颗粒尺寸、数量及测试条件均一样, 那么, 每次测量时空气的影响都接近相同, 并叠加在源效应中。利用 (4) 式可把它们扣除。因此, (4) 式比 (1) 式更有实用价值。

现将使用本文介绍的技术要点归纳如下:

- 1) 仪器在测量全过程要十分稳定;
- 2) 每张谱累计计数要足够高。若精度达不到, 要重复测量, 减少测量误差;
- 3) 必须有对照载体(或叫对照样品), 它与样品不论颗粒尺寸、数量, 还是实验条件(包括各种物理、化学处理过程及测试条件)均需接近。若是块状样品, 主要决定后者;
- 4) 要用很薄的膜做源衬底, 控制 β ≤ 5%, 争取用 (4) 式取代 (1) 式。若不满足, 必须用 (1) 式;
- 5) 每更换样品, 源衬底要清洁处理。



附录图 1 ²²Na 的 e⁺ 穿过源衬底与 2% PdO/Al₂O₃ 作用的构思图

- [1] 史子康等, 激光技术, 14(4)(1990), 35.
- [2] 史子康等, 核技术, 12(6)(1989), 355.
- [3] P.C. Jain et al., J. Phys. C, 5 (1972), 2156.
- [4] 熊兴民, 高能物理与核物理, 10(4)(1986), 459.
- [5] W. Brandt, Appl. Phys., 5(1974), 1.
- [6] 过中儒等, 催化学报, 5(3)(1984), 214.

A STUDY ON THE 2% PdO/Al₂O₃ BY MEANS OF FREE POSITRON ANNIHILATION TECHNIQUE IN THE SOLID SURFACE LAYER

SHI ZI-KANG HUANG CUN-PING

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou, 350002

(Received 19 February 1991; revised manuscript received 15 May 1991)

ABSTRACT

In this work, we studied the relationship between heat treatment and space structure of the PdO layer in 2% PdO/Al₂O₃ by the positrons from ²²Na radiative source, and calculated its grain size by the positron annihilation parameters, demonstrating that the free positron annihilation technique for the solid surface layer can be applied to catalyst research.

PACC: 6820; 2930; 2990