

用正电子湮没技术研究 USY 沸石的“二次孔”结构

马 莉 陈志权 王少阶 彭治林

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

罗锡辉

(抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001)

(1996 年 11 月 5 日收到; 1997 年 3 月 4 日收到修改稿)

测量了 NaY 及 USY 沸石的正电子寿命谱. 得到 NaY 沸石有四个寿命分量: 两个短寿命分量和两个长寿命分量. 两个长寿命分量中, τ_3 , τ_4 分别是 o-Ps 在 β 笼和超笼中的湮没. USY 沸石有五个寿命分量: 两个短寿命分量和三个长寿命分量, 三个长寿命分量中, τ_3 为 o-Ps 在笼中的湮没, τ_4 , τ_5 分别为 o-Ps 在“二次微孔”和“二次中孔”中的湮没. 与 NaY 沸石相比, 在真空中, USY 的 τ_4 增加到 14 ns, τ_5 增加到 92 ns. 实验证实了离子交换及高温水热处理对沸石的孔结构有很大的影响. 还测量了 USY 沸石在不同大气压力下(0—0.1 MPa)的正电子寿命谱, 随着 USY 沸石吸附空气的增加, τ_3 , I_3 明显减少, τ_5 从(真空中)92 ns 下降 57 ns(0.1 MPa), I_5 从 15% 下降到 9%. 研究表明, 空气中的 O_2 不仅猝灭了 Ps, 抑制了 Ps 的生成, 而且减小了 o-Ps 的寿命. 另外, 空气密度的增加使 o-Ps 的 Pick-off 湮没增加, 也抑制了 Ps 的生成.

PACC: 7870B; 8265; 2540

1 引 言

正电子是电子的反粒子, 射入到介质中的正电子经热化、扩散一段时间后, 最终与周围的电子发生湮没, 其寿命小于 0.5 ns. 正电子也可能从周围环境中俘获一个电子形成正电子素 Ps 后湮没, 正电子素可分为 o-Ps 和 p-Ps, o-Ps 与 p-Ps 形成概率之比为 3:1. 在真空条件中, o-Ps 与 p-Ps 的自湮没寿命(本征寿命)分别为 140 和 0.125 ns. 在气体或凝聚态物质中, o-Ps 与周围原子和分子之间频繁碰撞, 使得 o-Ps 中的正电子与原子或分子中的一个具有合适自旋的电子相湮没, 即碰撞湮没或拾取湮没(pick-off annihilation), 其湮没寿命可以在 0.5—140 ns 的很大范围内发生变化. 由于 o-Ps 的湮没寿命比 p-Ps 和正电子湮没寿命要长得多, 其湮没寿命又与物质的结构及其周围的物理化学性质密切相关. 因此, 用正电子素作探针, 可以探测多孔材料沸石的孔结构及其内表面的性质. 在固体中, 正电子和正电子素对不规则的结构例如晶格缺陷或微空洞非常敏感. 这些缺陷或微空洞的自由体积越大, 发生拾取湮没概率就越小, o-Ps 的寿命也就越长. 缺陷或微空洞自由体积的密度越大, o-Ps 的强度也就越大. 另外, 还有一些其他过程, 如 o-Ps 转化成 p-Ps、化学反应、外加磁场等也能使 o-Ps 的寿命或强度减小, 通常称该过程为“猝灭”.

沸石具有空旷的骨架结构和大的内表面积(主要存在于晶穴内部),目前确定沸石的结构主要采用 X 射线衍射和红外光谱法进行分析.近年来运用正电子湮没技术研究沸石已取得一些进展,得到沸石内表面性质和孔径大小与 $o\text{-Ps}$ 寿命和强度之间的关系^[1-3],以及沸石质子酸浓度与 $o\text{-Ps}$ 寿命和强度之间的关系^[4].

Y 型沸石是硫化床催化裂化催化剂的主要活性部分,通常 Y 型沸石做成稳定的钠型即 NaY.但 NaY 对烃类裂解反应没有活性,需要将其改性,制成高活性、高选择性和高水热稳定性的高硅 Y 型沸石.在制备这类沸石的过程中,采用不同的方法、不同的条件会造成沸石孔结构不同程度的变化^[5,6],从而导致沸石的性质变化.因而 Y 型沸石孔结构一直是人们十分关注的问题,目前关于这类 Y 型沸石孔结构的研究报道很少.我们测量了原粉 NaY 及经高温水热法制备的 USY(ultrastable Y-type)沸石在真空中的正电子寿命谱,以及 USY 沸石吸附空气后在不同空气压力下的正电子寿命谱.得到正电子在 NaY 沸石中有四个寿命分量,而在 USY 沸石中有五个寿命分量,最长寿命 τ_5 及其强度 I_5 随吸附空气密度的增加而迅速减小.

2 实 验

原粉 NaY 由温州分子筛厂生产.取其中一部分经 NH_4Cl 溶液二次交换,得 NH_4NaY 粉末,放入马福炉内在水蒸气下经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 3 h 焙烧制成 HNaY 粉末,得到 USY 沸石.该沸石由抚顺石油三厂制备.

正电子寿命谱仪采用快快符合谱仪,仪器的分辨率为 250 ps,由于 USY 沸石的正电子寿命谱中可能有长寿命分量,故选择道宽为 0.1936 ns.放射源采用 ^{22}Na ,源强度为 $7 \times 10^5\text{ Bq}$.将白色粉末状的 USY 压制成直径为 18 mm,厚为 2 mm 的圆片,测试前放在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 真空状态下脱气 2 h.将正电子源夹在两片相同的样品中间,放入一直径为 3 cm 的石英玻璃管内,抽真空至 0.1 Pa,在真空状态下测量其正电子寿命谱.为了研究空气对沸石正电子寿命谱的影响,又以空气为吸附质,改变沸石吸附空气的压力(0—0.1 MPa),所有的谱均在室温下测量.为了进行比较,用同样的实验过程及实验条件也测量了 NaY 沸石的正电子寿命谱.

3 结果和讨论

3.1 改性(高温水热处理)对 Y 型沸石孔结构的影响

取片状的 NaY 和 USY 样品,在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 真空状态下脱气 2 h.然后保持真空状态在室温下测量两种样品的正电子寿命谱,每一谱累计计数 10^6 .测得的正电子寿命谱用 PAT-FIT^[7]程序在 IBM 微机上拟合,NaY 沸石的正电子寿命谱按四个分量的解谱.拟合度 χ^2 都接近于 1,拟合标准偏差小于 $\pm 5\%$.USY 沸石的正电子寿命谱按四个分量的解谱,拟合优度不太好;改用五个分量的解谱,拟合度都接近于 1,拟合标准偏差小于 $\pm 5\%$.NaY 沸石及 USY 沸石的正电子寿命值 τ_i 及强度值 I_i 分别列于表 1.

表 1 NaY, USY 沸石在真空中的正电子寿命值和强度值(室温)										
样品	τ_1/ns	$I_1/\%$	τ_2/ns	$I_2/\%$	τ_3/ns	$I_3/\%$	τ_4/ns	$I_4/\%$	τ_5/ns	$I_5/\%$
NaY	0.160	23.3	0.502	57	1.65	11.1	4.4	8.6		
USY	0.160	32.9	0.530	47.3	1.64	3.8	14	2.2	92	15

由表 1 可以看到,在真空状态下 NaY 的四个寿命分量中,两个是短寿命分量($\tau_1=0.160\text{ ns}$, $\tau_2=0.502\text{ ns}$),两个是长寿命分量($\tau_3=1.65\text{ ns}$, $\tau_4=4.40\text{ ns}$).NaY 与 13X 型沸石的孔结构相同,故四个寿命分量的归属与我们以前报道的相同^[3]. τ_1 为正电子在沸石体相中的湮没和 p-Ps 自发湮没, τ_2 为正电子在笼内的湮没和 o-Ps 在沸石体相中的拾取湮没, τ_3 和 τ_4 则归因于 o-Ps 分别在 β 笼和超笼中的湮没. USY 的五个寿命分量中,两个是短寿命分量($\tau_1=0.160\text{ ns}$, $\tau_2=0.530\text{ ns}$),三个是长寿命分量($\tau_3=1.64\text{ ns}$, $\tau_4=14\text{ ns}$, $\tau_5=92\text{ ns}$).经高温水热处理后,两种样品的 τ_1 , τ_2 , τ_3 值相近, τ_4 增大,最长寿命 τ_5 长达 92 ns,其相对强度 I_5 约为 15%.而在 NaY 沸石中却没有观察到这样长的第五个寿命分量.由于 o-Ps 的寿命和强度与 o-Ps 所在的自由体积大小及自由体积密度成正比,所以 USY 沸石中的 τ_5 , I_5 是非常有意义的结果.

为了更加确切地鉴别两种样品的孔结构,弄清两种样品中到底存在多少个正电子寿命分量,我们又研究了正电子湮没率的分布结果.取 NaY 和 USY 样品,在真空中测量了总计数为 10^7 的寿命谱,然后用 Laplace 逆变换即 CONTIN^[8]程序进行分析.采用单晶 Si 作为标准样品, Si 样品的体寿命值为 220 ps. NaY 及 USY 沸石在真空中的正电子寿命谱的 CONTIN 结果分别示于图 1、图 2 中.从图 1 中可以看出 USY 中的正电子有五个湮没

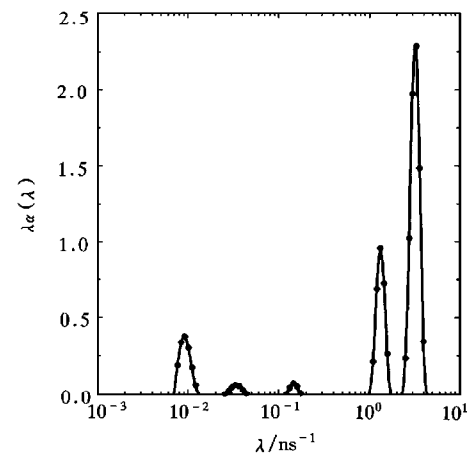


图 1 在真空状态下 USY 样品中正电子的湮没率分布 $\lambda=\frac{1}{\tau}$ 为湮没率, $\lambda\alpha(\lambda)$ 为湮没率的概率

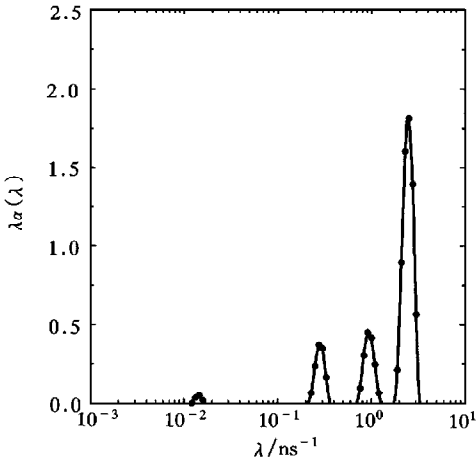


图 2 在真空状态下 NaY 样品中正电子的湮没率分布 $\lambda=\frac{1}{\tau}$ 为湮没率, $\lambda\alpha(\lambda)$ 为湮没率的概率

峰,而图 2 中 NaY 沸石的正电子只有四个湮没峰,即在 NaY 沸石中正电子有四个寿命分量,而在 USY 沸石中正电子有五个寿命分量,可见用 CONTIN 程序与用 PATFIT 程序得到的结果相同.根据以上测量结果,可以断定原粉 NaY 经离子交换和高温水热处理后得

到的 USY, 在处理过程中孔结构发生了很大的变化。

USY 沸石有很好的催化活性和水热稳定性. 在由 NaY 沸石的改性过程中有脱铝、硅迁移、重结晶等现象发生, 脱铝使得晶格产生缺陷, 在沸石中形成空穴、产生骨架空位, 使得孔径增大. 当脱铝程度和速度超过一定限度时可导致沸石局部骨架断裂, 使得笼与笼之间连通, 形成所谓“二次孔道”(secondary pores). 这些二次孔的半径分布在 (2.0—60.0 nm) 之间^[9], 沸石的这种笼与笼之间的贯通实际上是形成了不规则的大空洞. 这些空洞适应大尺寸分子参加催化反应, 可以大大提高沸石表面催化作用的效率.

表 1 中 USY 沸石中的 τ_4 (约 14 ns) 和 τ_5 (约 92 ns) 的值, 只能对应于 o-Ps 在沸石中新产生的“二次孔道”中的湮没. 我们认为 USY 沸石的五个寿命分量中, τ_1, τ_2 的归属同 NaY 沸石, τ_3 为 o-Ps 在破损程度很小 β 笼中的湮没, τ_4 为 o-Ps 在超笼和“二次微孔”中的湮没, τ_5 为 o-Ps 在“二次中孔”中的湮没. 由图 1 计算出 τ_5 的连续分布是从 39 到 140 ns, 可见有一部分 o-Ps 在“二次中孔”中已达到其自湮没的寿命.

3.2 吸附气体的影响

测量 USY 沸石样品在不同空气压力下 (0—0.1 MPa) 的正电子寿命谱, 每个谱累计计数 10^6 , 寿命谱用 PATFIT 程序拟合^[7], 拟合度 χ^2 都接近于 1, 拟合标准偏差小于 $\pm 5\%$. 由于 τ_1, τ_2 两组寿命分量在真空和不同空气压力下差别不大, 故拟合时固定 $\tau_1 = 160$ ps, $\tau_2 = 560$ ps, 正电子寿命谱被分解成五个寿命分量, 所测结果分别示于图 3—图 9 中.

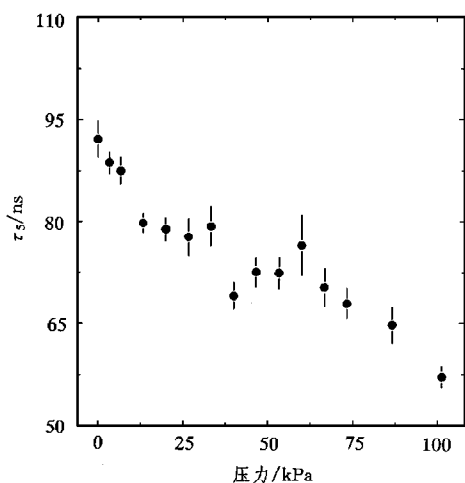


图 3 USY 样品中 o-Ps 最长寿命 τ_5 随空气压力的变化

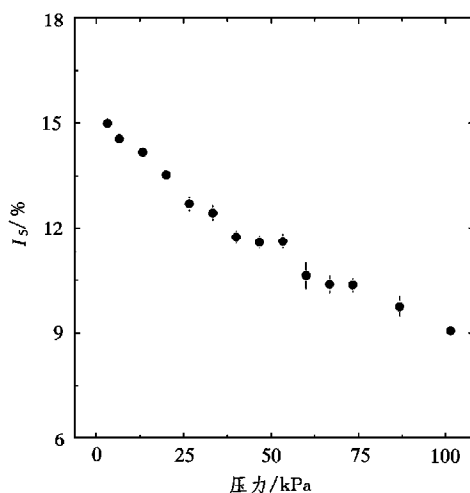
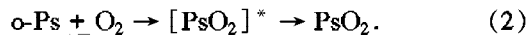
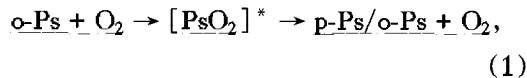


图 4 USY 样品中 o-Ps 强度 I_5 随空气压力的变化

从图 3 和图 4 可以看出, 在 USY 沸石中随着空气压力的增加, o-Ps 在“二次中孔”中的湮没寿命 τ_5 和强度 I_5 急剧减小, τ_5 从 92 ns (0 Pa) 减小到 57 ns (0.1 MPa), 与此同时 I_5 从 15% 减小到 9%. 因此我们认为, USY 沸石吸附空气后, 所有的气体分子均能进入

“二次中孔”, 空气中的 O_2 与 $o\text{-Ps}$ 发生了“猝灭”反应.

在 USY 沸石中自旋转换($o\text{-Ps}$ 转换成 $p\text{-Ps}$)似乎没有发生, 因为随着吸附空气压力的增加, $o\text{-Ps}$ 的强度 I_5 减少 6% 的同时(如图 4 所示), $p\text{-Ps}$ 的强度 I_1 不但没有增加相反也减小 2% (如图 5 所示), 减小强度的比率为 3:1. 理论上 $o\text{-Ps}$ 与 $p\text{-Ps}$ 相对产额的比率正是 $o\text{-Ps}:p\text{-Ps}=3:1$. $o\text{-Ps}$ 与 O_2 之间猝灭反应式可表示为



$o\text{-Ps}$ 同 O_2 作用产生的中间产物 $[PsO_2]^*$ 若有过剩的能量, 则会发生自旋转换, 即 $o\text{-Ps}$ 转化成 $p\text{-Ps}$, 如反应式(1). 若过剩的能量被晶格吸收则形成络合物 $PsO_2^{[1]}$, 如反应式(2). 实验表明在 USY 沸石吸附空气的过程中, $o\text{-Ps}$ 同 O_2 作用则是形成络合物 PsO_2 . 空气中的

O_2 猝灭“二次中孔”中 Ps , 抑制了它的生成, 又缩短了 $o\text{-Ps}$ 的寿命, 但没有自旋转换.

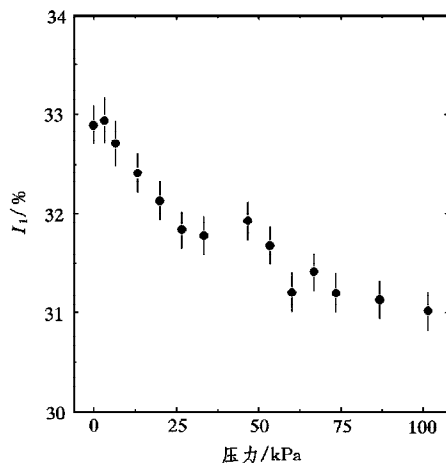


图 5 USY 样品中强度 I_1 随空气压力的变化

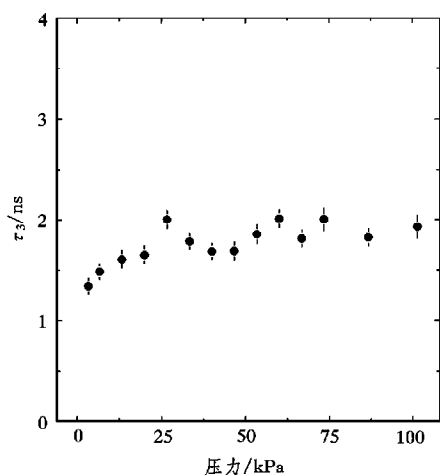


图 6 USY 样品中 $o\text{-Ps}$ 寿命 τ_3 随空气压力的变化

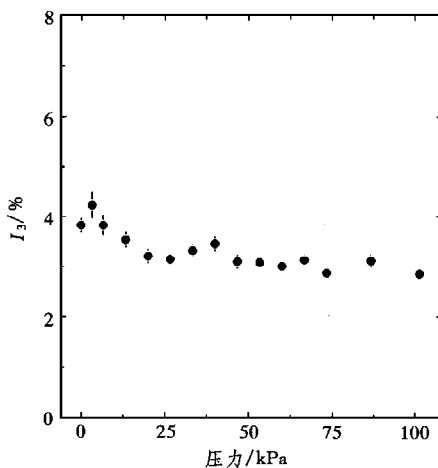


图 7 USY 样品中 $o\text{-Ps}$ 强度 I_3 随空气压力的变化

如图 6、图 7 所示, 随着空气压力增大, τ_3 , I_3 几乎没有变化. 这进一步证实了 τ_3 是 $o\text{-Ps}$ 在 NaY 及 USY 沸石 β 笼里的湮没, 在改性过程中有一部分 β 笼的骨架破坏程度很小. β 笼的孔径仅为 0.22 nm , 而 O_2 分子的直径为 0.28 nm , O_2 分子不能进入 β 笼. 随着空气压力的增大, τ_4 , I_4 稍有变化, 表现为先下降, 当 $P=20 \text{ kPa}$ 时, 又开始上升, 随后保持不变, 如图 8、图 9 所示. 据上述分析, τ_4 对应于 $o\text{-Ps}$ 在超笼及“二次微孔”中的湮没, 超

笼孔径(1.0 nm)及“二次微孔”孔径较大,可以吸附多种气体,空气密度的增加使得 o-Ps 碰撞湮没或拾取湮没概率增大.其寿命 τ_4 及强度 I_4 同时减小,而随后又上升,可认为拾取湮没概率减小最后达到饱和,拾取湮没概率增大抑制了 Ps 的生成,减小了 o-Ps 寿命.但 o-Ps (τ_4 , τ_5) 在不同的自由体积(超笼、“二次微孔”及“二次中孔”)中与 O_2 发生作用机制不同,其原因还有待作进一步研究.

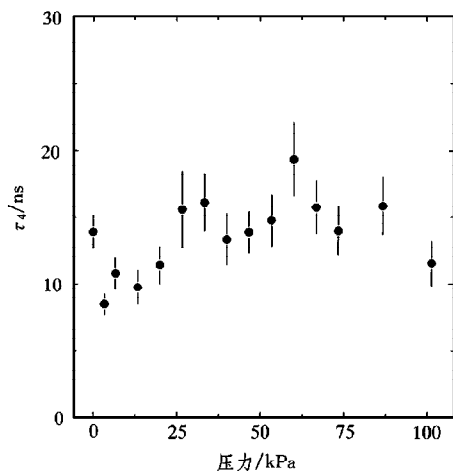


图8 USY 样品中 o-Ps 寿命 τ_4 随空气压力的变化

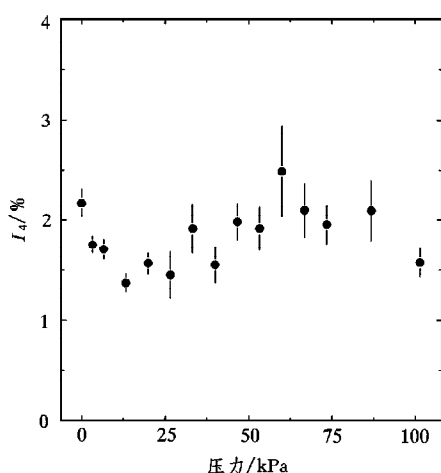


图9 USY 样品中 o-Ps 强度 I_4 随空气压力的变化

4 结 论

正电子湮没技术是研究多孔材料内表面的物理化学性质及其孔结构的极好工具. Ps 原子可以探测沸石中不规则空洞及笼的体积大小及其密度.用正电子湮没谱证实了高温水热处理对 Y 型沸石的孔结构有很大影响,由 NaY 沸石改性的 USY 沸石笼的结构被破坏,沸石中存在“二次孔道”.在真空中, o-Ps 在二次中孔(几十纳米)中可达到其自湮没寿命.另一方面 Ps 原子对笼的表面化学状态非常敏感,当吸附空气后, Ps 原子与空气中的 O_2 发生作用,空气中的 O_2 既能抑制 Ps 生成,又能猝灭 o-Ps 的寿命. o-Ps 在二次中孔中与 O_2 形成络合物 PsO_2 ,不发生自旋转换. o-Ps 的拾取湮没也能抑制 Ps 的生成,减小 o-Ps 的寿命.

- [1] Y. Ito and T. Takano, *Appl. Phys.*, **A45**(1988), 193.
- [2] Y. Ito *et al.*, *Appl. Phys.*, **A50**(1990), 39.
- [3] Z. Q. Chen *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **147**(1995), 189.
- [4] 高 滋等, *物理化学学报*, **5**(1989), 558.
- [5] A. Zukal *et al.*, *Zeolite*, **6**(1986), 133.
- [6] J. Lynch, *Zeolite*, **7**(1987), 333.
- [7] P. Kirkegaard *et al.*, *Comput. Phys. Commun.*, **23**(1981), 307.
- [8] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, **27**(1982), 229.
- [9] 黄 曜等, *催化学报*, **14**(1993), 143.

SECONDARY PORE STRUCTURE OF USY ZEOLITES STUDIED BY POSITRON ANNIHILATE TECHNIQUE

MA LI CHEN ZHI-QUAN WANG SHAO-JIE PENG ZHI-LIN

(*Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072*)

LUO XI-HUI

(*Fushun Research Institute of Petrochnology, Fushun 113001*)

(Received 5 November 1996; revised manuscript received 4 March 1997)

ABSTRACT

The structures of NaY and ultrastability Y-type (USY) zeolite were studied by positron lifetime spectroscopy. Four lifetimes could be obtained in NaY zeolite, the two larger components were assigned to be o-Ps annihilation in the β cage and supercage respectively. In USY zeolite, however, an additional lifetime component τ_5 was observed, which was about 92 ns in vacuum with continuous distribution from 39 ns to 142 ns by the Laplace inversion analysis of lifetime spectrum. The second larger lifetimes τ_4 also increased to 14 ns, compared to that in NaY zeolite. Existence of the longer lifetimes τ_4 and τ_5 is due to the porous structure of USY. The positron lifetime in USY zeolite was also measured as a function of air pressure ranging from 0 (vacuum) to 0.1 MPa. The most interesting was the variation of the largest components τ_5 and I_5 . They both decreased with increasing air pressure. The results can be explained as follows. First, the oxygen contained in the air could quench the Ps and reduce its lifetime and intensity. Second, the increasing density of air could also increase the probability of o-Ps pick-off annihilation and reduce its formation. These would lead to the decrease of its lifetime and intensity.

PACC: 7870B; 8265; 2540