

用正电子研究 NaCl 在 NaY 沸石上的固溶过程^{*}

朱 俊[†] 王莉莉 马 莉 王少阶

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

(2003 年 4 月 25 日收到, 2003 年 6 月 11 日收到修改稿)

用正电子湮没谱学研究 NaCl 与 NaY 沸石机械混合后, NaCl 在 NaY 中的固溶扩散过程. 分别测量不同质量比的 NaCl/NaY(1—20)% 经 500℃ 烘烤 1h, NaCl/NaY(15%) 经不同温度烘烤 1h, 以及 NaCl/NaY(15%) 经 500℃ 烘烤不同时间后的正电子寿命谱. 所有寿命谱都出现了 5 个寿命分量, 其中第 3、4、5 寿命分别与 β 笼、超笼及沸石微孔界面空洞的大小和数量相关. 实验表明正电子湮没谱学能敏感地表征 NaCl 在 NaY 中的固溶扩散过程.

关键词: 正电子湮没谱学, 氯化钠, 沸石

PACC: 7870B

1. 引 言

分子筛改性最常用办法之一是通过离子交换负载上适当的离子, 其中研究得最多的是在溶液中的离子交换, 另外也有通过固态离子扩散方法来加载所需要的阳离子^[1,2]. NaCl 等盐类可在高比表面的分子筛上自发固溶热分散, 且在远低于其熔点温度下即可扩散到分子筛的内表面, 其原因是分散后体系的熵可大大增加, 同时在表面生成的新键, 其强度和未分散时化合物内部的键强度不相上下, 结果导致体系的总自由能下降^[3,4]. 这种固态离子在材料中的扩散一直是人们感兴趣的问题^[5,6], 并建立了无机盐在沸石中的扩散模型^[7]. 目前, 盐类在分子筛上的扩散问题多采用 x 射线衍射(XRD)等手段来表征^[8]. 本文将利用正电子湮没技术系统地研究 NaCl 在 NaY 沸石上的固溶扩散过程, 分别研究 NaCl 含量、烘烤温度、烘烤时间对扩散过程的影响.

正电子是电子的反粒子. 当高能正电子从放射源进入样品中, 首先与原子、电子或缺陷等发生相互作用, 在几个皮秒内热化, 热化后的正电子在样品中扩散, 遇电子会发生湮没. 通常正电子直接湮没寿命不超过 0.5ns, 其湮没寿命取决于湮没处的电子密度^[9]. 也有部分热化后的正电子与周围环境中的电子形成正电子素(P_s), P_s 有两种自旋态、单态

(p - P_s)和三重态(o - P_s). p - P_s 在真空中的寿命为 0.125ns, 而 o - P_s 在真空中的寿命长达 140ns. 在凝聚态物质中, o - P_s 的寿命一般会大大小于其本征寿命, 这是由于 P_s 与周围原子、电子的相互作用所致. 由此可以利用正电子湮没寿命谱中各寿命分量的变化来研究正电子及 P_s 所处的物理和化学环境^[10-12], 表征 Y 沸石的微结构^[13-16], 并可用来描述烘烤过程对材料微结构的影响^[17].

2. 实 验

NaCl 晶体与 NaY 沸石原粉以不同的质量百分比机械混合得 NaCl/NaY, 并分别将 NaY 沸石原粉与 NaCl/NaY 粉未经压片成直径约为 10mm 的薄片. 再将样品分为三组: A 组, 分别将 NaY 沸石原粉与质量比为 1%, 4%, 10%, 15%, 20% 的 NaCl/NaY 经 500℃ 烘烤 1h; B 组, 分别将质量比为 15% 的 NaCl/NaY 经不同温度 140℃, 200℃, 300℃, 400℃, 500℃, 600℃ 烘烤 1h; C 组, 分别将质量比为 15% 的 NaCl/NaY 经 500℃ 烘烤 1, 2, 4, 6 和 8h. 在正电子寿命谱测量中, 每次的测量参数都保持相同, 每个谱的计数为 10^6 . 放射源²²Na 放在两片样品中间, 源强度约为 $10\mu\text{C}$. 在室温与真空(约 0.7Pa)条件下进行测量.

3. 结果与讨论

NaCl/NaY 在高于 140℃ 的烘烤下, NaY 脱去其

^{*} 湖北省自然科学基金(批准号 2001S2071)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhuj@whu.edu.cn

笼中的吸附水,同时,钠离子和氯离子就会在 NaY 沸石载体表面自发分散^[3],并会占据笼内空间,导致其相应的 o-Ps 寿命变短;与此同时,钠离子会置换其羟基上的氢离子,减少了羟基的化学猝灭效应,使 o-Ps 寿命变长.氯离子的介入,则在样品中形成一负电荷中心,吸引正电子在其周围湮没,并阻碍 o-Ps 的形成,使 o-Ps 湮没分量的变化可以敏感地反映出这种微结构变化的信息.

在用正电子寿命谱学研究沸石分子筛中,测得的正电子谱用 PATFIT 解谱程序进行分解,得到 5 个寿命分量,用前 4 个寿命分量来表征 NaY 沸石分子筛的结构特性,分别相应于 p-Ps 湮没、正电子在 Y 沸石体相中的湮没、o-Ps 在 β 笼中的湮没、o-Ps 在超笼中的湮没,还可以用正电子寿命谱中第 5 个寿命分量来表征 o-Ps 在界面空洞中的湮没^[18].界面空洞越多,这种寿命的强度就越强.

3.1. NaCl 的含量对 NaCl 在 NaY 沸石中扩散的影响

图 1 和图 2 分别为 NaCl/NaY 经 500°C 烘烤 1h

后正电子寿命谱中湮没寿命第 3、4、5 寿命分量及 I_5 随 NaCl 含量的变化. NaCl 晶粒首先在沸石外表面进行扩散.如图 1 和图 2 所示, I_5 由 NaY 原粉的 7.5% 下降到 NaCl/NaY (15%) 的 3.0%,表明随 NaCl 含量的增多,与 NaY 的混合更充分,使得界面空间数量变少;当 NaCl 含量超过一定值后,这种界面扩散就不明显,表现为当 NaCl 含量超过 15% 后, I_5 保持不变;与此同时, τ_5 由 NaY 原粉的 41.4ns 上升到 44.7ns (NaCl/NaY (4%)) 表明 NaCl 的扩散首先屏蔽了沸石表面的羟基位,也只有当 NaCl 含量超过 15% 后, τ_5 才有明显的下降,即下降到 NaCl/NaY (20%) 的 41.9ns,即 NaCl 晶粒占据了部分界面空间,表现为多层扩散,正电子在其表面上不易形成 o-Ps.超笼中的湮没寿命 τ_4 从 NaY 原粉的 5.2ns 上升到 NaCl/NaY (1%) 的 6.7ns,则是因为扩散过程中,钠离子置换了沸石内表面羟基使得 τ_4 有所上升;NaCl 含量进一步增多, τ_4 略有下降,即下降到 NaCl/NaY (10%) 的 6.3ns,这是由于 NaCl 是同时扩散的,表

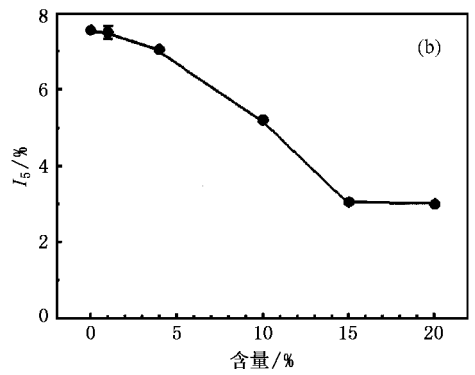
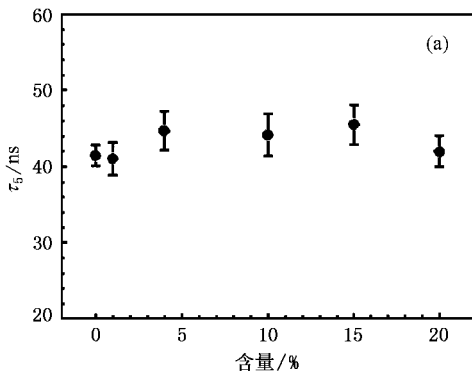


图 1 经 500°C 烘烤 1h 后 τ_5 和 I_5 随 NaCl 在 NaY 沸石中含量的变化

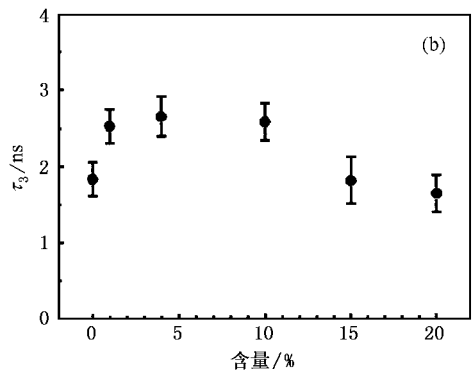
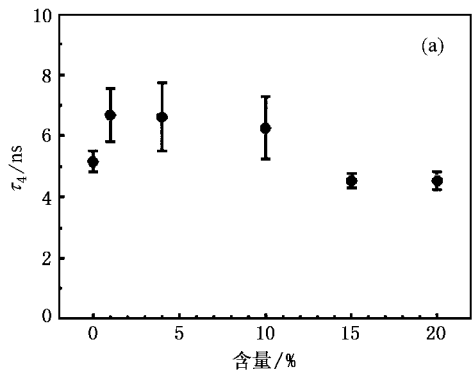


图 2 经 500°C 烘烤 1h 后 τ_4 和 τ_3 随 NaCl 在 NaY 沸石中含量的变化

明氯离子吸引正电子与钠离子置换羟基同时进行的结果,当 NaCl 含量进一步增多时,晶粒的存在堵塞了孔洞, τ_4 明显下降到 NaCl/NaY(15%) 的 4.5ns. 同样 β 笼中的湮没寿命 τ_3 的变化规律与 τ_4 相似. 这都反映出 NaCl 在 NaY 沸石中扩散特点.

3.2. 烘烤温度对 NaCl 在 NaY 沸石中扩散的影响

图 3 和图 4 分别为 NaCl/NaY(15%) 在从 140℃ 到 600℃ 不同温度条件下烘烤 1h 后正电子寿命谱中第 3, 4, 5 寿命分量及 I_5 随烘烤温度的变化. 显然, 温度越高, 热运动越强, 扩散也就越剧烈, 即分散程度越大^[4]. 由图 3 和图 4 可知, 界面湮没寿命 τ_5

从 140℃ 的 33ns 逐步上升到 500℃ 的 45ns. 表明随温度升高, NaCl 在 NaY 沸石中由外向内扩散, 使得界面空间变大, 分散更为明显. 相反, I_5 从 200℃ 的 4.2% 逐步下降到 600℃ 的 2.3%. 这是由于通过机械混合, 不可能使每一个界面空间都有 NaCl 微晶, 随烘烤温度增加, NaCl 微晶熔化, 其离子是向四周扩散, 使得部分能形成 o-Ps 的界面消失, 表现为 I_5 减小. 同时, NaCl 进入更深的超笼中与 β 笼中, 表现为 τ_3, τ_4 随烘烤温度的增加略有减小, 即 τ_4 从 140℃ 的 6.0ns 逐步下降到 600℃ 的 4.3ns, τ_3 从 140℃ 的 2.4ns 逐步下降到 600℃ 的 1.2ns.

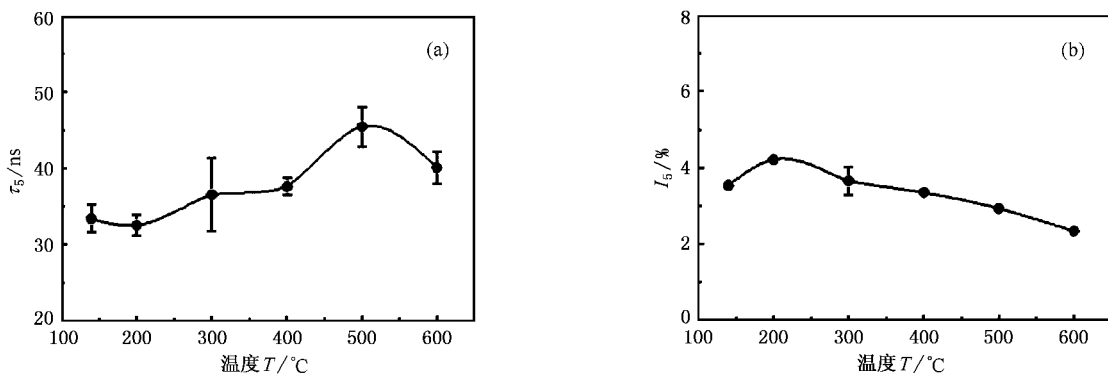


图 3 NaCl/NaY(15%) 烘烤 1h 后 τ_5 和 I_5 随烘烤温度的变化

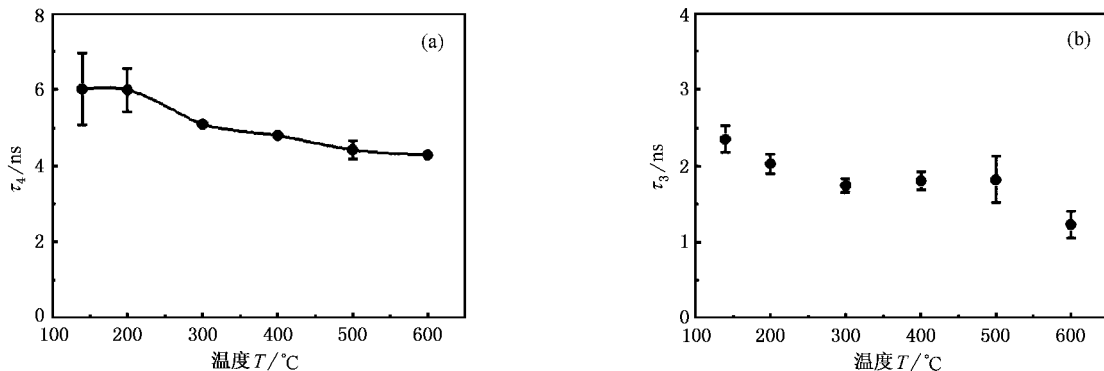


图 4 NaCl/NaY(15%) 烘烤 1h 后 τ_4 和 τ_3 随烘烤温度的变化

3.3. 在 500℃ 烘烤下, 烘烤时间对 NaCl 在 NaY 沸石中扩散的影响

图 5 和图 6 分别为 NaCl/NaY(15%) 经 500℃ 烘烤 1, 2, 4, 6 和 8h 后正电子寿命谱中第 3, 4, 5 寿命分量及 I_5 随烘烤时间的变化. 如图 5 和图 6 所示,

τ_5 从 1h 的 45.4ns 微微下降到 4h 的 45.1ns, 然后明显上升到 8h 的 50.0ns, 表明由于 NaCl 含量较大, 只有经 4h 的扩散后, 外表面的 NaCl 才明显减少, 从而导致 τ_5 的上升; 与此同时, I_5 从 1h 的 2.9% 逐步上升到 2h 的 3.8%, 然后随烘烤时间的增加逐步下降到 8h 的 3.0%, 表明随烘烤时间的延长, NaCl 的扩散将更加深入, 其单层分散特点表现得更为明

显,从而界面空洞的增大与可形成 o -Ps 的界面消失同时存在; τ_4 从 1h 的 4.4ns 逐步上升到 6h 的 4.6ns,然后,明显上升到 8h 的 5.1ns,表明 NaCl 主要通过超笼的通道进行扩散,而在长时间的扩散中

以占据羟基位为主要作用; τ_3 随时间的规律不明显,这是由于 β 笼较小,两种不同的作用相互影响的结果.实验结果还表明 NaCl 在 NaY 沸石中由外向内逐渐扩散,经长时间的热扩散也未必达到充分扩散.

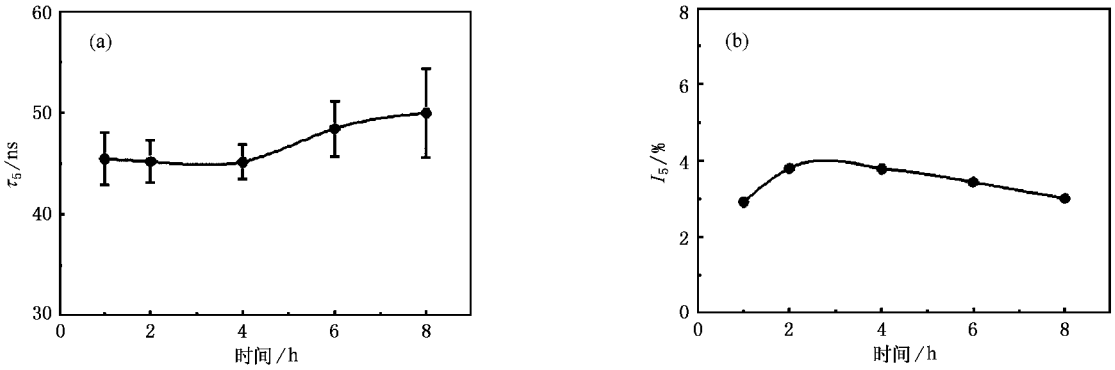


图 5 NaCl/NaY(15%)经 500°C 烘烤后 τ_5 和 I_5 随烘烤时间的变化

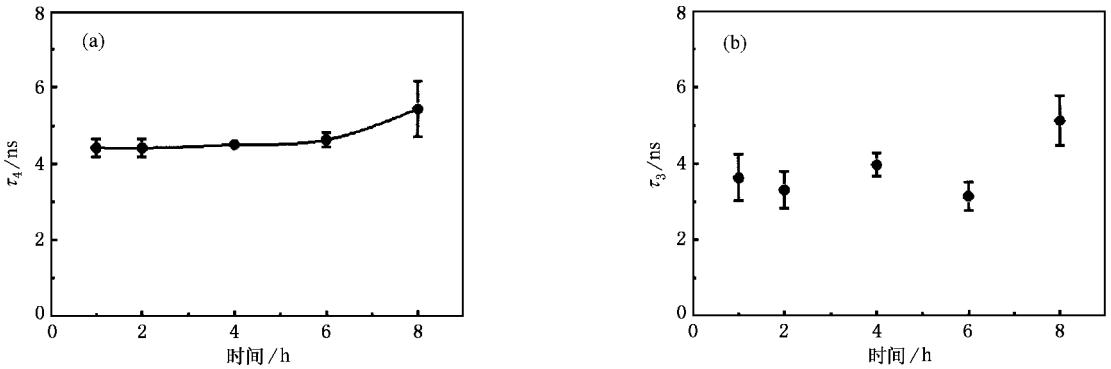


图 6 NaCl/NaY(15%)经 500°C 烘烤后 τ_4 和 τ_3 随烘烤时间的变化

4. 结 论

正电子湮没谱学方法是研究多孔材料表面微结构的较好工具.从正电子湮没寿命谱随 NaCl 扩散的结果,可以清楚看到正电子湮没谱与 XRD 等实验手

段相辅相成.本研究结果表明:可以用正电子寿命谱中的 o -Ps 湮没的寿命分量,即第 3,4,5 寿命分量的变化来表征 NaCl 在 NaY 沸石上的扩散过程,且从实验所观察到的扩散是一种由外向内缓慢的扩散过程,并且首先占据羟基位置.

[1] Yin D H *et al* 1997 *Petrochem. Technol.* **26** 332 [in Chinese] 银董红等 1997 石油化工 **26** 332
 [2] Xiao F S *et al* 1998 *J. Catalysis* **176** 474
 [3] Tang Y Q, Xie Y C and Gui L L 1994 *Prog. Natural Sci.* **4** 642 [in Chinese] [唐有祺、谢有畅、桂琳琳 1994 自然科学进展 **4** 642]

[4] Xie Y C, Wang C L and Tang Y Q 1993 *Sci. China* **23** 113 [in Chinese] 谢有畅、汪传里、唐有祺 1993 中国科学 **23** 113
 [5] Que W X and Yao X 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 811 [in Chinese] 阙文修、姚 熹 1996 物理学报 **45** 811
 [6] Zhang M, Yu W, Zhang J and Zhang Y Y 1996 *Acta Phys. Sin.* **45**

- 1725(in Chinese) 张 明、于 文、张 君、张远仪 1996 物理学报 45 1725]
- [7] Wang J G , Li Y W , Chen S Y and Peng S Y 1994 *J. Fuel Chem. Technol.* **22** 355(in Chinese) 王建国、李永旺、陈诵英、彭少逸 1994 燃料化学学报 22 355]
- [8] Xie Y C and Tang Y Q 1998 *Acta Scient. Naturat. Univ. Pekin* **4** (2-3) 302(in Chinese) 谢有畅、唐有祺 1998 北京大学学报(自然科学版) 4(2-3) 302]
- [9] Puska M J and Nieminen R M 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 841
- [10] Wang J C , You F Q and Yin J L 2001 *Chin. Phys.* **10** 974
- [11] Zhong X P , Deng W , Tang Y S , Xiong L Y , Wang S H , Guo J T and Long Q W 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1734(in Chinese) 钟夏平、邓 文、唐郁生、熊良钺、王淑荷、郭建亭、龙期威 1998 物理学报 47 1734]
- [12] He Y J , Ma X K , Gui Z L and Li L T 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 146(in Chinese) 何元金、马兴坤、桂治轮、李龙士 1998 物理学报 47 146]
- [13] Gao Z *et al* 1989 *Acta Phys. Chim. Sin.* **5** 558(in Chinese) 高滋 等 1989 物理化学学报 5 558]
- [14] Ito Y , Takano T and Hasegawa M 1988 *Appl. Phys. A* **46** 193
- [15] Ito Y and Takano T 1990 *Appl. Phys. A* **50** 39
- [16] Ma L , Chen Z Q , Wang S J , Peng Z L and Luo X H 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2267(in Chinese) 马 莉、陈志权、王少阶、彭治林、罗锡辉 1997 物理学报 46 2267]
- [17] Chen Z P , Zhang J C , Cheng G S , Li X G and Zhang X S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 550(in Chinese) 陈镇平、张金仓、程国生、李喜贵、章讯生 2001 物理学报 50 550]
- [18] Zhu J , Wang S J and Luo X H 2002 *Chem. J. Chin. Univ.* **23** 2159(in Chinese) 朱 俊、王少阶、罗锡辉 2002 高等学校化学学报 23 2159]

Solid state diffusion of NaCl into NaY zeolite studied by positron annihilation*

Zhu Jun Wang Li-Li Ma Li Wang Shao-Jie

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

(Received 25 April 2003 ; revised manuscript received 11 June 2003)

Abstract

A series of samples , prepared from mechanical mixtures of NaCl with NaY zeolite and resulting in the dispersion of NaCl in NaY , was studied by positron annihilation spectroscopy. We measured the positron lifetime spectroscopy as a function of the weight ratio of the NaCl-NaY zeolite heated at 500°C for 1h , as a function of the heating temperature held for 1h , and as a function of the heating duration at 500°C for NaCl/NaY(15%). All the lifetime spectra were resolved into five components , in which the third , fourth and fifth components are related to the positron annihilation in β cage , supercage and interface void respectively. The experimental results showed that positron annihilation spectroscopy is sensitive to the change of the dispersion of NaCl in NaY zeolite.

Keywords : positron annihilation spectroscopy , sodium chloride , zeolite

PACC : 7870B

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province , China (Grant No. 2001S2071).