

## ZIFs纳米晶体中电子偶素的自旋转换

李重阳 李梦德 汪美 李涛 刘建党 叶邦角 陈志权

## Spin conversion of positronium of ZIFs nanocrystalline

Li Chong-Yang Li Meng-De Wang Mei Li Tao Liu Jian-Dang Ye Bang-Jiao Chen Zhi-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 157801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220305

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220305>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

电子偶素在OMC/SBA-15, OMC@SBA-15及CuO@SBA-15催化剂中的化学猝灭

Chemical quenching of positronium in OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 and CuO@SBA-15 catalysts

物理学报. 2022, 71(6): 067805 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211814>

利用正电子湮没技术研究钾掺杂钨合金中的缺陷

Study of defects in potassium-doped tungsten alloy by positron annihilation technique

物理学报. 2020, 69(9): 096103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191792>

正电子湮没谱学在金属材料氢/氦行为研究中的应用

Research progress of hydrogen/helium effects in metal materials by positron annihilation spectroscopy

物理学报. 2020, 69(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200724>

用正电子湮没技术研究H/He中性束辐照钨钾合金中缺陷的演化

Defects in H/He neutral beam irradiated potassium doped tungsten alloy by positron annihilation technique

物理学报. 2021, 70(16): 167803 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210438>

掺氧纳米硅局域态中的电子自旋能级展宽效应

Effect of spin levels broadening in electronic localized states of oxygen-doped nanosilicon localized state

物理学报. 2020, 69(17): 174206 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200336>

外磁场中的粲偶素

Charmonia in an external magnetic field

物理学报. 2021, 70(17): 170302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210262>

## ZIFs 纳米晶体中电子偶素的自旋转换\*

李重阳<sup>1)</sup> 李梦德<sup>2)</sup> 汪美<sup>3)</sup> 李涛<sup>4)</sup>刘建党<sup>3)†</sup> 叶邦角<sup>3)</sup> 陈志权<sup>2)‡</sup>

1) (华北水利水电大学电力学院, 郑州 450045)

2) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

3) (中国科学技术大学物理学院, 合肥 230026)

4) (郑州轻工业大学物理与工程学院, 郑州 450002)

(2022 年 2 月 20 日收到; 2022 年 4 月 17 日收到修改稿)

ZIFs 晶体由咪唑基桥接单金属离子构成, 可通过咪唑酯连接物灵活选取合适的官能团对其结构进行调控, 因而被赋予更多新的性质和功能. ZIFs 晶体中孔结构及其化学环境与其性能紧密相关. 本文采用静置法制备了 ZIFs 纳米晶体. X 射线衍射结果证实制备的晶体为典型的 ZIF-8 晶体, 扫描电子显微镜图可观察到其规则的菱型结构.  $N_2$  吸附-脱附测试表明 ZIFs 晶体具有较大的比表面积和孔容, 分别为  $2966.26 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $3.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ . 随着 Co 摩尔含量的增大, ZIFs 晶体比表面积和孔体积逐渐减小, 但是其孔径大小几乎稳定保持在  $12 \text{ \AA}$  左右. 而  $N_2$  吸附-脱附等温线计算得到的孔径分布未显示咪唑配体组成的六元环的超微孔信息 ( $3.4 \text{ \AA}$ ). 此外, 利用正电子湮没寿命和多普勒展宽对晶体的微观结构和表面性能进行了研究. 正电子的寿命谱有 4 个分量. 较长寿命  $\tau_3$ ,  $\tau_4$  分别是 o-Ps 在其微孔区域和晶体规则棱角间隙处的湮没寿命. 随 Co 摩尔含量增大, 其寿命  $\tau_3$  几乎没有变化, 而较长寿命  $\tau_4$  从  $30.89 \text{ ns}$  降至  $12.57 \text{ ns}$ , 其对应强度  $I_3$ ,  $I_4$  也分别从  $12.93\%$  和  $8.15\%$  急剧下降至  $3.68\%$  和  $0.54\%$ . 随 Co 摩尔含量的增大, 多普勒展宽得到的  $S$  参数呈连续上升趋势, 进一步多高斯拟合表明 p-Ps 强度也逐渐增大, 这主要是由于电子偶素发生了自旋转换效应. 因此, ZIFs 纳米晶体中  $\tau_4$  下降很可能是由于正电子偶素与晶体表面 Co 离子发生了自旋转换效应.

**关键词:** 正电子湮没寿命, 电子偶素, 多普勒展宽, 自旋转换**PACS:** 78.70.Bj, 82.30.Gg, 87.63.dk, 36.10.Dr**DOI:** 10.7498/aps.71.20220305

## 1 引言

温室气体是人类面临的全球性问题, 随着人为排放到大气中  $\text{CO}_2$  加剧, 温室气体猛增, 对气候构成严重威胁. 碳减排和发展清洁能源已成为当前应对气候变化的主要措施. 沸石型咪唑酯骨架 (ZIFs) 作为 MOFs 的一个独特子类, 由于其有机单元具有可变化的灵活性, 拥有更广泛的功能化, 如 2-, 4-

和 5-位的咪唑盐可设计成承载更多选择的官能团, 被赋予了新的性质和功能<sup>[1–6]</sup>. 基于在  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CH}_4$  等气体储存与分离<sup>[7–9]</sup>、 $\text{CO}_2$  催化<sup>[10–12]</sup>、烯烃加氢反应<sup>[13]</sup> 以及超级电容器<sup>[14]</sup> 等方面的广泛应用, Co/ZIF 基多孔材料受到越来越多研究者的关注. 而多孔材料的孔隙为反应物和生成物提供了可提高其化学反应速度和效率的反应通道, 其性能与载体的孔隙结构密切相关. 多数研究集中在催化反应、气体吸附和储能等性能上, 对其孔结构性质的

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0210000) 和国家自然科学基金 (批准号: 11875248, 12175232) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liujd@ustc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chenzq@whu.edu.cn

关注相对较少. 因此, 多孔材料载体的微观孔隙结构及其化学环境的表征极其重要, 也非常有趣<sup>[15]</sup>.

不同的实验方法如 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、 $N_2$  吸附/脱附等温线、压汞法等均可对多孔材料的孔结构及活性组分在其孔洞内的分散状态进行表征. 但是, 大部分实验方法包括 TEM 很难探测原子尺度的微观结构. 其中, XRD 是表征材料晶体结构最常用的方法.  $N_2$  吸附/脱附等温线, 结合 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)<sup>[16]</sup> 和 Brunauer-Emmett-Teller (BET)<sup>[17]</sup> 理论模型, 可以较全面地表征多孔材料的孔洞结构, 主要基于气体在压力小于吸附质饱和蒸气压时, 在狭窄的孔隙中凝结成液体. 但该方法较适用于 1—50 nm 孔隙范围的开孔, 很难准确探测多孔材料中小于 1 nm 的孔径. 特别是没有相互连接孔隙的材料, 由于气体或液体不能进入孔隙, 无法对其进行准确测量. 压汞法是另一种估算多孔材料孔径分布的方法. 然而, 这种孔隙度测量方法也存在无法检测小于 10 nm 孔隙半径的缺点.

正电子与电子相结合形成的电子偶素 (Ps) 原子进入多孔材料后, 在湮没过程中, 材料内的信息通过  $2\gamma$  或  $3\gamma$  射线的形式被探测、拟合出来, 是多孔材料中较受欢迎的微孔探针<sup>[18]</sup>, 且 o-Ps 寿命与孔洞半径之间的相关模型已经建立<sup>[19–22]</sup>. 此外, 在低密度的多孔材料如  $SiO_2$ 、气凝胶、沸石和 ZIF 中, 其正电子偶素 (o-Ps) 拥有相对较长的寿命, 经与孔壁多次碰撞发生湮没, 活动范围达几毫米. 因此, o-Ps 不可避免地受到孔洞壁上活性成分的影响, 发生各种猝灭效应, 导致 o-Ps 的寿命及其相对强度也随 o-Ps 与孔壁活性位点的变化而受到影响. 因此, 通过 o-Ps 在孔洞内湮没可获得这些孔洞内表面的环境信息, 得出正电子湮没寿命 (PAL) 测量是表征多孔材料中孔隙结构的有效方法<sup>[23–25]</sup>. 另一方面, 正电子湮没辐射测量得到的多普勒展宽谱可提供 p-Ps 形成概率的信息, 与 PAL 测量技术互为补充.

本文利用静置法制备一系列 ZIF-Co-Zn 纳米晶体, Co 元素摩尔含量在 0%—100% 之间. 采用了两种特别的核技术手段: 正电子湮没寿命 (PAL) 技术和多普勒展宽 (DB) 技术. 通过正电子湮没寿命谱, 能获得孔洞的大小及其浓度的相关信息. 多普勒展宽谱可以提供不同区域发生正电子湮没的电子动量分布信息, 并据此预测正电子被捕获的化学环境.

## 2 实验部分

### 2.1 材料

甲醇 (99.8%)、硝酸钴六水合物 (99.9%)、硝酸锌六水合物 (99.9%) 来自中国医药集团有限公司; 二甲基咪唑 (99%) 购自阿拉丁化学试剂有限公司 (中国上海). 所有试剂和溶剂均未进一步纯化.

### 2.2 ZIF-Zn 的制备

本实验中 ZIF-Zn (ZIF-8) 的制备采用室温静置法. 首先, 分别将 2.933 g 硝酸锌六水合物和 6.489 g 二甲基咪唑溶于 200 mL 甲醇溶液中; 然后, 将两种溶液合并并搅拌 60 min, 室温静置 24 h. 最后, 经离心、甲醇洗涤 3 次后, 80 °C 真空干燥 12 h. 所得粉末用杵在玛瑙臼中手工研磨 2 h, 然后室温下 6 MPa 静压 5 min 压成圆片状, 直径 15 mm, 厚度约为 2 mm. 在测量之前, 样品在 80 °C 恒温干燥箱中干燥 12 h.

### 2.3 ZIF-Co-Zn 的制备

与 2.2 节类似. 首先, 分别将不同质量的硝酸钴六水合物与硝酸锌六水合物 (Co, Zn 的摩尔比分别为 2.5 mol/mol, 5 mol/mol, 15 mol/mol, 30 mol/mol, 70 mol/mol 和 100 mol/mol) 和 6.489 g 二甲基咪唑分别溶于 200 mL 甲醇溶液中; 然后, 将两种溶液合并并搅拌 60 min, 室温静置 24 h. 最后, 经离心、甲醇洗涤 3 次后, 80 °C 真空干燥 12 h. 所得粉末用杵在玛瑙臼中手工研磨 2 h, 然后室温下 6 MPa 静压 5 min 压成圆片状, 直径 15 mm, 厚度约为 2 mm. 在测量之前, 样品在 80 °C 恒温干燥箱中干燥 12 h.

正电子湮没寿命测量采用传统的快-快寿命谱仪, 时间分辨率为 280 ps (FWHM, 半高全宽). 时间幅度转换器的时间范围设置为 50 ns. 总信道数为 4096, 时幅转换器 TAC 对应的道宽为 50.3 ps/道. 每个光谱采集总计数为  $1 \times 10^6$ , 计数速率约为 26 counts/s (cps). 在正电子多普勒展宽谱测量中, 探头在 1.33 MeV 处的半高宽 (即能量分辨率) 为 1.76 keV, 对应于 0.511 keV 处能量分辨率为 1.3 keV. 正电子湮没发出的  $\gamma$  光子被高纯 Ge 半导体探测器记录. 该多普勒展宽谱仪测量的每个谱的总计数约为  $3.0 \times 10^6$ , 计数率约为 50 counts/s

(cps). 一个  $^{22}\text{Na}$  正电子源 (约  $5\ \mu\text{Ci}$ ) 被夹在两个相同的样品之间, 样品-源-样品三明治类被放置在样品室中, 样品室在整个测量过程中被抽真空至优于  $1 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ .

XRD 测量使用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射 (Bruker D8 Advance) 进行, 扫描速率为  $1.5\ (^{\circ})/\text{min}$ , 扫描范围为  $5^{\circ}$ — $40^{\circ}$ . SEM 测试使用 Zeiss SIGMA 对制备样品的形貌进行表征.  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线采用 JWGB-100C 进行测试, 结合 BJH<sup>[16]</sup> 和 BET<sup>[17]</sup> 理论模型, 定量地对其孔结构参数进行表征.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶体结构与形貌结果

本文在室温条件下甲醇溶剂中采用静置法制备 ZIF-Co-Zn 纳米晶体, 并采用 XRD 对其晶体结构进行了表征. 如图 1 所示, ZIF-Co-Zn 纳米晶体的 X 射线衍射具有明显尖锐的主特征峰, 这与基于单晶结构模拟的衍射图一致, 说明本文 ZIFs 晶体结构是完备的. 接下来, 通过 SEM 观察其表面形貌. 如图 2 所示, ZIF-Zn 与 ZIF- $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}$  纳米晶体尺寸仅为 20—30 nm, 随着 Co 摩尔含量的增大, 尺寸依次增大到约 200 nm. SEM 图像表明

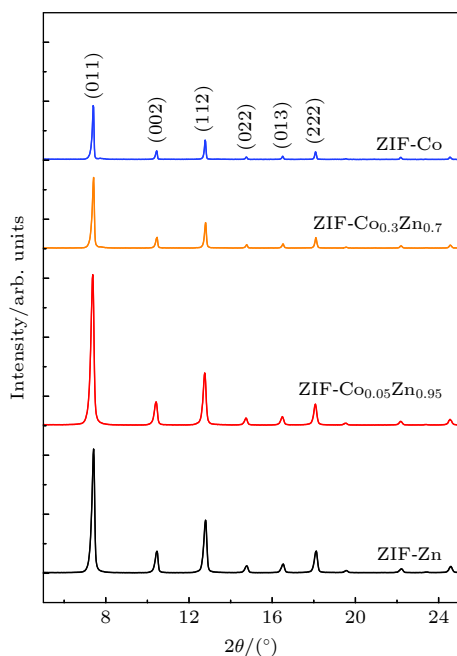


图 1 ZIF-Zn, ZIF- $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}$ , ZIF- $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}$  和 ZIF-Co 的 X 射线衍射谱图

Fig. 1. X-ray diffraction patterns measured for ZIF-Zn, ZIF- $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}$ , ZIF- $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}$  and ZIF-Co.

这些材料的表面形貌为规则的菱形结构, 由 12 个 (110) 面和 6 个 (100) 面组成, 证实了合成的 ZIFs 纳米晶体具有较好的纯相和结晶性.

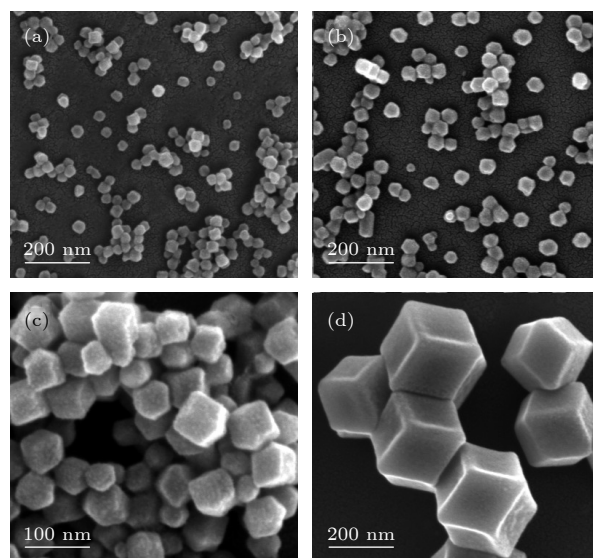


图 2 ZIF-Co-Zn 纳米晶体的扫描电子显微镜图 (a) ZIF-Zn; (b) ZIF- $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}$ ; (c) ZIF- $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}$ ; (d) ZIF-Co  
Fig. 2. Scanning electron microscopy of ZIF-Co-Zn: (a) ZIF-Zn; (b) ZIF- $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}$ ; (c) ZIF- $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}$ ; (d) ZIF-Co.

为进一步观察 ZIFs 晶体的孔结构参数, 对其进行了  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线测试, 该测试  $150\ ^{\circ}\text{C}$  脱气 12 h 处理后, 在 77 K 条件下进行. 在低压区 ( $P/P_0 < 0.05$ ), ZIFs 纳米晶体表现出较高的  $\text{N}_2$  吸附量, 特别是相对较低压力区 ( $P/P_0 < 0.01$ ),  $\text{N}_2$  吸附曲线急剧上升, 说明该吸附曲线为典型的 I 型等温线<sup>[26]</sup>, 也表明 ZIFs 纳米晶体内存在大量微孔, 相应的孔径分布曲线也证实了微孔特性, 如图 3(b) 所示. 通过 BET 理论拟合, 可知 ZIF-Zn 的比表面积和微孔比表面积分别高达  $2966.26\ \text{m}^2/\text{g}$  和  $2523.56\ \text{m}^2/\text{g}$ , 孔体积高达  $3.01\ \text{cm}^3/\text{g}$ . 随着 Co 摩尔含量的增大, 其比表面积、微孔比表面积和孔体积先增大; 当 Co 摩尔含量超过 5 mol/mol 时, ZIF-Co-Zn 比表面积、微孔比表面积分别保持约  $3100\ \text{m}^2/\text{g}$  和  $2700\ \text{m}^2/\text{g}$ , 而孔体积依次减小; ZIF-Co 晶体中比表面积、微孔比表面积、孔体积低至  $2250.85\ \text{m}^2/\text{g}$ ,  $2139.03\ \text{m}^2/\text{g}$ ,  $1.00\ \text{cm}^3/\text{g}$ , 结果见表 1. 由图 3(b) 可知, ZIF-Zn 晶体在  $12\ \text{\AA}$  ( $1\ \text{\AA} = 0.1\ \text{nm}$ ) 左右有明显的孔径, 表明此处的微孔结构应为笼状结构形成的中央空腔 (约  $11.6\ \text{\AA}$ ). 随着 Co 摩尔含量的增大, ZIFs 纳米晶体的最可几孔径均集中在  $12\ \text{\AA}$  左右. 然而,  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温曲线



计算得到的孔径分布结果并未显示咪唑连接体组成的六元环超微孔信息 (3.4 Å).

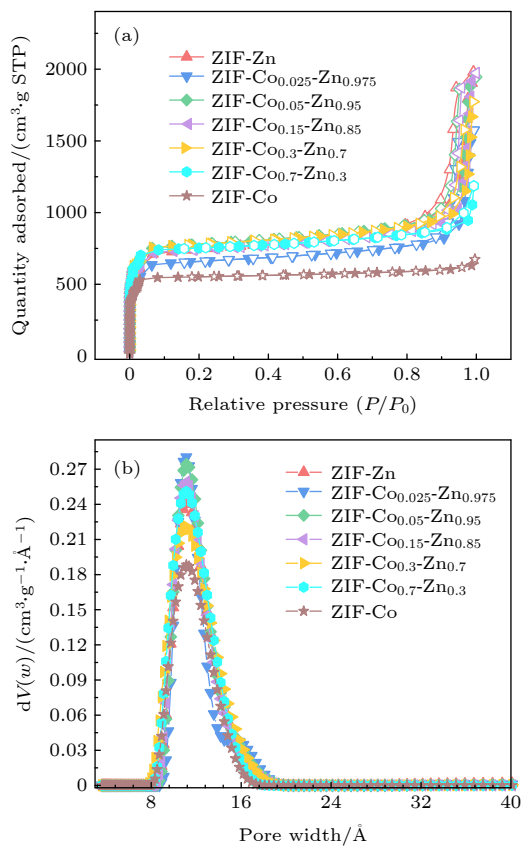


图3 ZIF-Co-Zn 纳米晶体的 (a)  $N_2$  吸附-脱附等温线 (STP, 标准状况) 及其 (b) 孔径分布

Fig. 3.  $N_2$  adsorption and desorption isothermal (a) and its pore size distribution (b) of ZIF-Co-Zn nanocrystalline. STP, standard temperature and pressure.

表1 ZIF-Co-Zn 纳米晶体中孔结构信息

Table 1. Pore structure parameters of ZIF-Co-Zn crystals.

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
B1	2966.26	2523.56	3.01
B2	2644.63	2330.56	2.39
B3	3110.94	2734.41	2.96
B4	3101.99	2684.39	2.99
B5	3149.70	2798.98	2.71
B6	3019.41	2753.46	1.70
B7	2250.85	2139.03	1.00

注: B1—B7依次代表制备的ZIF-Zn, ZIF- $Co_{0.025}Zn_{0.975}$ , ZIF- $Co_{0.05}Zn_{0.95}$ , ZIF- $Co_{0.15}Zn_{0.85}$ , ZIF- $Co_{0.3}Zn_{0.7}$ , ZIF- $Co_{0.7}Zn_{0.3}$ 及ZIF-Co.

### 3.2 正电子湮没结果分析

为研究电子偶素在 ZIFs 纳米晶体中自旋转换效应, 本文对 ZIF-Zn, ZIF- $Co_{0.025}Zn_{0.975}$ , ZIF- $Co_{0.05}Zn_{0.95}$

$Zn_{0.95}$ , ZIF- $Co_{0.15}Zn_{0.85}$ , ZIF- $Co_{0.3}Zn_{0.7}$ , ZIF- $Co_{0.7}Zn_{0.3}$  和 ZIF-Co 分别进行了正电子湮没寿命谱和多普勒展宽谱测试. 所有寿命谱通过 PATFIT 程序<sup>[27]</sup>进行解析. 为了得到较准确的寿命值, 特别是较长寿命成分, 寿命谱的平均辐射基底已经被扣除. 源校正有两个寿命组份: 约 379.7 ps 和 1.96 ns. 379.7 ps 相对强度约 26.28% 是由于正电子在氯化钠、聚酰亚胺薄膜以及氯化钠-样品-聚酰亚胺薄膜之间的界面和表面效应的结果, 而较长寿命成分 2.09 ns 相对强度约 1.48% 是由于表面形成电子偶素湮没的结果.

图4为经归一化峰处理后 ZIF-Zn, ZIF- $Co_{0.05}Zn_{0.95}$  和 ZIF-Co 的正电子湮没寿命谱图, 可知 3 种 ZIFs 晶体均存在长寿命成分. 由 PATFIT 解谱可知, ZIF-Zn 中有 4 种寿命成分. 最短的寿命  $\tau_1$  (180.9 ps  $\pm$  2.1 ps) 是由于 p-Ps 湮没和自由正电子湮没; 另一个短寿命组份  $\tau_2$  (449.1 ps  $\pm$  4.2 ps) 对应于空位簇或空穴中的正电子湮没. 较长寿命  $\tau_3$  (2.61 ns  $\pm$  0.02 ns) 和  $\tau_4$  (30.89 ns  $\pm$  0.62 ns) 可能为 o-Ps 在晶体孔洞内的湮没寿命<sup>[28]</sup>. ZIF- $Co_{0.05}Zn_{0.95}$  晶体也存在 4 种寿命成分, 中间寿命  $\tau_3$  和较长寿命  $\tau_4$  分别为 2.27 ns  $\pm$  0.03 ns 和 24.45 ns  $\pm$  0.58 ns, 对应强度分别为 9.53%  $\pm$  0.12% 和 4.55%  $\pm$  0.03%. 而 ZIF-Co 晶体中较长寿命成分  $\tau_4$  相对强度仅为 0.54%  $\pm$  0.03%, 可忽略, 认为存在 3 种寿命成分, 其中较长寿命成分  $\tau_3$  约为 2.00 ns  $\pm$  0.06 ns, 其强度约为 3.68%  $\pm$  0.10%.

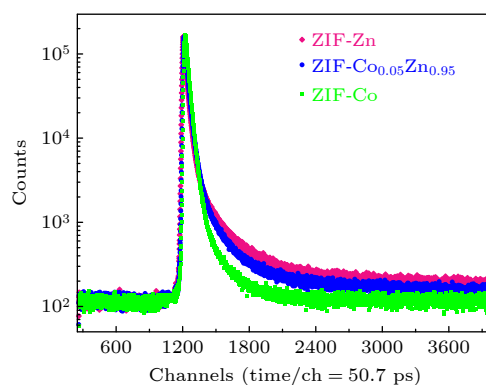


图4 经归一化峰处理后 ZIF-Zn, ZIF- $Co_{0.05}Zn_{0.95}$  和 ZIF-Co 的正电子湮没寿命谱图

Fig. 4. Peak-normalized positron lifetime spectrum measured for ZIF-Zn, ZIF- $Co_{0.05}Zn_{0.95}$ , ZIF-Co.

据研究, o-Ps 原子可在孔隙内扩散几毫米的距离, 与颗粒壁碰撞多次后发生湮没<sup>[29]</sup>. 通过拾取

湮没, o-Ps 寿命将被缩短, 且 o-Ps 寿命值与基体材料的孔径尺寸有关. o-Ps 寿命成分的存在表明制备的 ZIFs 晶体存在一种或两种不同类型的孔隙, 分别具有较小和较大的开孔体积. 较长寿命  $\tau_4$  ( $30.89 \text{ ns} \pm 0.62 \text{ ns}$ ) 可能为 o-Ps 在晶体规则棱角间隙处的湮没寿命. 中间寿命  $\tau_3$  ( $2.61 \text{ ns} \pm 0.02 \text{ ns}$ ) 可能是 o-Ps 在 ZIFs 晶体中笼型孔间通道等微孔区域的湮没寿命. 然而, 这些微孔很难被  $\text{N}_2$  吸附-脱附检测出.

Tao<sup>[19]</sup> 和 Eldrup 等<sup>[30]</sup> 已经建立了基于准球形的 o-Ps 寿命与孔隙半径  $R$  之间的半经验模型, 假设一个半径为  $R_0$ 、电子层厚度  $\Delta R = R - R_0$  的球形无限势阱, 有效孔隙半径  $R$  可由 o-Ps 的湮没率计算:

$$\tau_{\text{o-Ps}}^{-1} = 2 \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( 2\pi \frac{R}{R + \Delta R} \right) \right], \quad (1)$$

其中, 电子层厚度  $\Delta R = 0.1656 \text{ \AA}$ . 该模型仅适用于孔径小于  $1 \text{ nm}$  的孔隙. 对于较大孔隙 ( $R > 1 \text{ nm}$ ), 需要考虑 o-Ps 通过放出  $3\gamma$  射线发生自湮没作用. Ito 等<sup>[31]</sup> 对上述模型进行了如下扩展:

$$\tau_{\text{o-Ps}}^{-1} = 2 \left[ 1 - \frac{R_a}{R_a + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( 2\pi \frac{R_a}{R_a + \Delta R} \right) \right] \times \left[ 1 - \left( \frac{R - R_a}{R + \Delta R} \right)^b \right] + \frac{1}{142}, \quad (2)$$

式中,  $R_a = 0.8 \text{ nm}$ ,  $b = 0.55$ ,  $\frac{1}{142}$  为 o-Ps 的自湮没率. 根据上述模型, 中等寿命  $\tau_3$  和较长寿命  $\tau_4$  分别对应于 o-Ps 在孔径分别为  $6.6 \text{ \AA}$  和  $14.2 \text{ \AA}$  微孔洞区域和晶体规则棱角间隙处的湮没结果.

图 5 给出了 ZIFs 晶体中 4 种正电子寿命成分随 Co 摩尔含量的变化. 研究发现, 随着 Co 摩尔含量的增大,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  变化不大, 较长寿命  $\tau_3$  也几乎没有变化. 然而, 当 Co 的摩尔含量由 0 增大到  $100 \text{ mol/mol}$  时,  $\tau_4$  由  $30.89 \text{ ns} \pm 0.62 \text{ ns}$  下降至  $12.57 \text{ ns} \pm 1.28 \text{ ns}$ , 明显减少. 考虑到无 Co 离子替代的 ZIF-Zn 与  $100 \text{ mol/mol}$  Co 离子替换的 ZIF-Co 的晶体结构几乎一致, Co 的加入应不会对被 ZIFs 笼型孔或纳米晶体包围的大孔隙尺寸产生太大的影响. o-Ps 湮没寿命可能受到其他因素的影响. 这可以归因于两种可能性<sup>[32,33]</sup>: 一种是正电子偶素的自旋转换反应, o-Ps 将其电子自旋与孔隙表面的一些顺磁中心交换, 并转化为 p-Ps, 这将

降低 o-Ps 寿命及其强度; 另一种可能是 o-Ps 原子与 Co 离子发生化学猝灭反应.

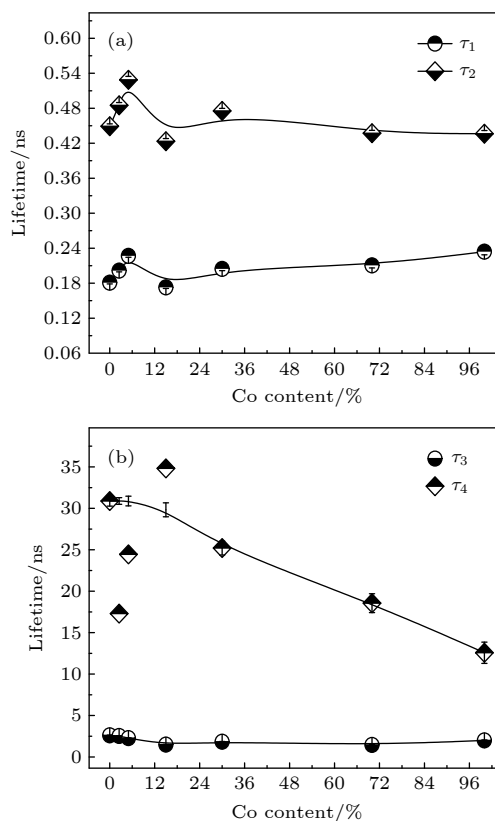


图 5 ZIF-Co-Zn 中正电子寿命随 Co 摩尔含量的变化 (a)  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ; (b)  $\tau_3$ ,  $\tau_4$

Fig. 5. Variation of positron lifetime as a function of Co molar content: (a)  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ; (b)  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ .

图 6 给出了两个较长寿命成分 o-Ps 的强度  $I_3$ ,  $I_4$  随 Co 摩尔含量的变化.  $I_3$  和  $I_4$  具有相似的变化趋势, 即先快速下降后缓慢下降. 当 Co 摩尔含量低于  $15 \text{ mol/mol}$  时,  $I_3$  从  $12.93\% \pm 0.07\%$  快速下降至  $5.40\% \pm 0.16\%$ , 当 Co 摩尔含量增大到  $100 \text{ mol/mol}$  时,  $I_3$  缓慢下降至  $3.68\% \pm 0.10\%$ . 同样,  $I_4$  随着 Co 摩尔含量增大到  $100 \text{ mol/mol}$ , 先由  $8.15\% \pm 0.04\%$  快速下降到  $4.40\% \pm 0.05\%$ , 再下降至  $0.54\% \pm 0.03\%$ . 而 o-Ps 自旋转换和化学猝灭效应均导致 o-Ps 寿命及其强度的降低. 因此, 仅从正电子湮没寿命测试, 不能阐明是具体哪种效应导致了 o-Ps 寿命及其强度的变化.

为了找出导致上述结果的机理, 对 ZIFs 纳米晶体进行了多普勒展宽测试. 图 7 为多普勒展宽  $S$  参数随 Co 摩尔含量的变化. 可以看出, 随着 Co 摩尔含量的增大, 多普勒展宽谱解析得到  $S$  参数从  $0.466$  上升到  $0.513$ . 由于  $S$  参数表示低动量电

子与正电子湮没的信息, 而 p-Ps 几乎为零的动量信息使得 p-Ps 自湮没对多普勒展宽谱贡献了一个相当狭窄的动量峰. 因此,  $S$  参数和 Ps 强度密切相关, 它也包含了 p-Ps 的形成和湮没的信息.  $S$  参数的上升很可能与 p-Ps 强度的增大有关.

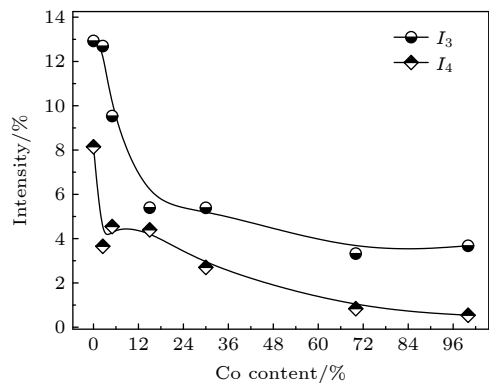


图 6 ZIF-Co-Zn 中 o-Ps 强度  $I_3$ ,  $I_4$  随 Co 摩尔含量的变化  
Fig. 6. Variation of o-Ps intensity  $I_3$ ,  $I_4$  of ZIF-Co-Zn as a function of Co molar content.

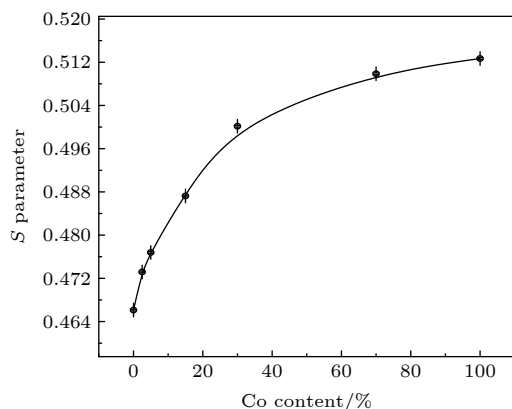


图 7 ZIF-Co-Zn 中多普勒展宽  $S$  参数随 Co 摩尔含量的变化  
Fig. 7. Variation of doppler broadening  $S$ -parameter of ZIF-Co-Zn as a function of Co molar content.

为了证实 p-Ps 强度的增大, 进一步用 ACARFIT 程序 [34] 对多普勒增宽谱进行多高斯分解. 经过最佳拟合后, 可以分辨出 3 个高斯分量, 其中, 宽分量和中间分量分别对应于原子核和价电子的动量分布, 最窄的分量 FWHM 约为 1.45 keV, 强度为 6.05%. 这个狭小的窄峰明显与 p-Ps 湮没有关. 如图 8 所示, ZIF-Zn 中正电子寿命测量得到的 o-Ps 强度 ( $I_3 + I_4$ ) 约为 21.07%, 约多高斯拟合得到 p-Ps 强度的 3 倍. 有趣的是, o-Ps 强度先由 21.07% 快速下降至 9.79%, 后缓慢下降至 4.22%. p-Ps 强度则先由 6.05% 快速上升至 18.26%, 再缓

慢上升至 22.17%. 可见, 随着 Co 摩尔含量的增大, p-Ps 强度增大和 o-Ps 强度降低, 这直接证实了 Ps 发生了自旋转换效应 [35,36]. o-Ps 寿命变化的极有可能是分散在 ZIFs 晶体中的 Co 离子引起 o-Ps 发生了自旋转换效应, 显著降低了 o-Ps 寿命及其强度, 而 p-Ps 强度增大, 导致  $S$  参数增大.

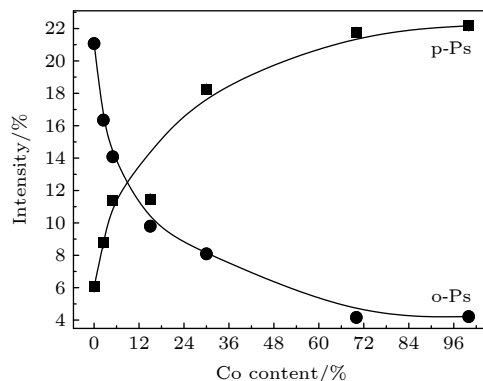


图 8 ZIF-Co-Zn 中 o-Ps 和 p-Ps 强度随 Co 摩尔含量的变化  
Fig. 8. Variation of o-Ps and p-Ps intensity of ZIF-Co-Zn as a function of Co molar content.

同时, 为了验证缺陷种类的变化或缺陷的化学环境, 研究了所有 ZIFs 晶体中  $S$  参数和  $W$  参数之间的相关性. ZIFs 晶体中  $S$ - $W$  图如图 9 示, 所有的数据点可用一条直线进行拟合. 这意味着所有 ZIFs 晶体的表面化学中心性质基本相同, 只是 Co 摩尔含量的增大, 导致  $S$  参数和  $W$  参数的变化.

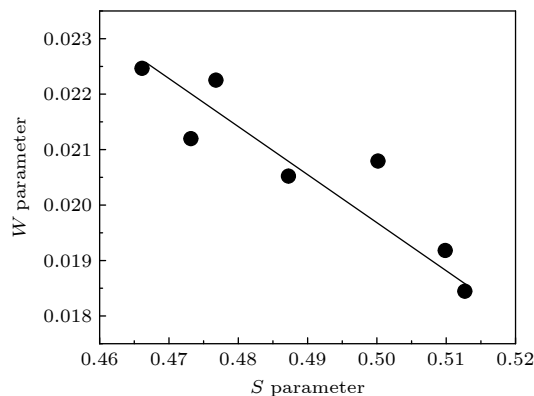


图 9 ZIF-Co-Zn 中  $S$ - $W$  曲线  
Fig. 9.  $S$ - $W$  plot measured for the ZIF-Co-Zn porous material.

## 4 结 论

本文研究了 Co 离子替代对 ZIF-Co-Zn 晶体中 Ps 形成与湮没的影响. 首先制备了一系列不同 Co 摩尔含量的 ZIFs 晶体. XRD 结果表明本文制

备的晶体具有 ZIF-8 特征衍射峰, 随着 Co 摩尔含量的增大, 其基本框架结构保持不变. 从 SEM 结果可直接观察到规则的菱型结构, 其晶体尺寸随着 Co 摩尔含量增大而增大.  $N_2$  吸附脱附测试结果表明 ZIF-Zn 晶体中存在大量微孔, 比表面积、孔体积分别高达  $2966.26 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $3.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 其中微孔比表面积最高可达  $2523.56 \text{ m}^2/\text{g}$ . 然而, 随着 Co 摩尔含量的增大, ZIFs 晶体中的微孔孔径几乎不变, 约  $12 \text{ \AA}$ . 根据得到的 o-Ps 寿命, 得出 ZIFs 晶体中存在两种孔隙. 小孔隙分布在 ZIFs 连接笼型孔洞的通道内部, 大孔隙分布在晶体规则棱角间隙处. 大孔隙中 o-Ps 的寿命不仅与孔隙大小有关, 还与孔隙表面化学环境有关. 随着 Co 摩尔含量的增大, o-Ps 较长寿命  $\tau_4$  及其强度  $I_4$  持续下降, 结合多普勒展宽测量得到的  $S$  参数及 p-Ps 强度值逐渐上升, 该结果证实 o-Ps 寿命的降低是由于与孔洞表面的 Co 元素使得 o-Ps 发生了自旋转换效应.

## 参考文献

- [1] Peng Y, Wu Y, Yang Z W, Li L Y, Jiang H L, Chen P H 2020 *Guangzhou Chem. Indus.* **48** 4 (in Chinese) [彭雨, 吴依, 杨紫微, 李琳钰, 蒋华麟, 陈萍华 2020 *广州化工* **48** 4]
- [2] Han Z, Chen Y T, Zhang W, Xu C, Hu G Z, Liu R 2021 *Appl. Chem. Indus.* **50** 638 (in Chinese) [韩臻, 陈元涛, 张伟, 许成, 胡广壮, 刘蓉 2021 *应用化工* **50** 638]
- [3] Tian L, Dou W X, Yang W T, Wang C 2021 *Chin. J. Appl. Chem.* **38** 84 (in Chinese) [田龙, 豆维新, 杨玮婷, 王成 2021 *应用化学* **38** 84]
- [4] Sharma S K, Sudarshan K, Yadav A K, Jha S N, Bhattacharyya D, Pujari P K 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 22273
- [5] He X, Chen D R, Wang W N 2020 *Chem. Eng. J.* **382** 122825
- [6] Chu Q, Zhang S, Li X, Guo P, Fu A, Liu B, Wang Y Y 2021 *Chem-Asian J.* **16** 1233
- [7] Ding R, Zheng W, Yang K, Dai Y, Ruan X, Yan X, He G 2020 *Sep. Purif. Technol.* **236** 116209
- [8] Kumar S, Srivastava R, Koh J 2020 *J. CO<sub>2</sub> Util.* **41** 101251
- [9] Ralph F S C, Cohen S M, Yan W, Deng H X, Guillerm V, Eddaoudi M, Madden D G, Fairen-Jimenez D, Lyu H, Macreadie L K, Ji Z, Zhang Y Y, Wang B, Haase F, Wçll C, Zaremba O, Andreo J, Wuttke S, Diercks C S 2021 *Angew. Chem. Int. Edit.* **60** 23946
- [10] Ran J, Jaroniec M, Qiao S Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704649
- [11] Ma S H, Ma F L, Xie Y L 2020 *Bull. Chin. Ceramic Soc.* **39** 2993 (in Chinese) [马生花, 马芙莲, 解玉龙 2020 *硅酸盐通报* **39** 2993]
- [12] Jin C X, Shang H B 2021 *J. Solid State Chem.* **297** 122040
- [13] Nagarjun N, Arthy K, Dhakshinamoorthy A 2021 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021** 2108
- [14] Zou L F, Ma Z C, Wang S L, Bai Y S, Wang Y Z 2021 *Power Technology* **45** 512 (in Chinese) [邵伦妃, 马振超, 王苏龙, 白宇森, 王亚珍 2021 *电源技术* **45** 512]
- [15] Yao B, Lua S K, Lim H S, Zhang Q, Cui X, White T J, Ting V P, Dong Z 2021 *Micropor. Mesopor. Mat.* **314** 110777
- [16] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P 1951 *J. Am. Chem. Soc.* **73** 373
- [17] Brunauer S, Emmett P H, Teller E 1938 *J. Am. Chem. Soc.* **60** 309
- [18] Jean Y C 2003 *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry* (World Scientific Pub Co Inc. (March 31)) p267
- [19] Tao S J 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 5499
- [20] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood J N 1981 *Chem. Phys.* **63** 51
- [21] Goworek T, Ciesielski K, Jasinska B, Wawryszczuk J 1998 *Chem. Phys.* **230** 305
- [22] Dull T L, Frieze W E, Gidley D W 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 4657
- [23] Li C Y, Qi N, Liu Z W, Zhou B, Chen Z Q, Wang Z 2016 *Appl. Surf. Sci.* **363** 445
- [24] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Positron Spectroscopy* (Hubei: Hubei Science and Technology Press) p198 (in Chinese) [王少阶, 陈志权, 王波, 吴奕初, 方鹏飞, 张永学 2008 *应用正电子谱学* (湖北: 湖北科学技术出版社) 第198页]
- [25] Jean Y C, Lu X, Lou Y, Bharathi A, Sundar C S, Lyu Y, Hor P H, Chu C W 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12126
- [26] Matthias T, Katsumi K, Alexander V N, James P O, Francisco R R, Jean R, Kenneth S W S 2015 *Pure Appl. Chem.* **87** 1051
- [27] Davis M E 2002 *Nature* **417** 813
- [28] Paulin R, Ambrosino G 1968 *J. Phys. France* **29** 263
- [29] Lahtinen J, Hautojärvi P 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 1609
- [30] Eldrup M, Vehanen A, Schultz P J, Lynn K G 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 954
- [31] Ito K, Nakanishi H, Ujihira Y 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4555
- [32] Zhang H J, Chen Z Q, Wang S J, Kawasuso A, Morishita N 2010 *Phys. Rev. B* **82** 035439
- [33] Zhang H J, Liu Z W, Chen Z Q, Wang S J 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 017802
- [34] Chen Z Q, Kawasuso A, Xu Y, Naramoto H, Yuan X L, Sekiguchi T, Suzuki R, Ohdaira T 2005 *Phys. Rev. B* **71** 115213
- [35] Lazzarini A L F, Lazzarini E, Mariani M 1993 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** 3737
- [36] Lazzarini A L F, Lazzarini E, Mariani M 1994 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** 423



## Spin conversion of positronium of ZIFs nanocrystalline\*

Li Chong-Yang<sup>1)</sup> Li Meng-De<sup>2)</sup> Wang Mei<sup>3)</sup> Li Tao<sup>4)</sup>Liu Jian-Dang<sup>3)†</sup> Ye Bang-Jiao<sup>3)</sup> Chen Zhi-Quan<sup>2)‡</sup>

1) (College of Electric Power, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

2) (School of Physics Science and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

3) (School of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

4) (School of Physics and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

(Received 20 February 2022; revised manuscript received 17 April 2022)

## Abstract

ZIFs crystal is composed of imidazolidyl bridging single metal ions, and its structure can be adjusted by flexibly selecting functional groups of imidazolidyl ligands, thereby possessing more new properties and functions. While, the pore structure and chemical environment of ZIFs crystals are closely related to their properties. In this work, ZIF nanocrystals are prepared by static reaction. The X-ray diffraction results confirm that the prepared crystals are typical of ZIF-8 crystals, and the regular rhomboidal structure can be observed by scanning electron microscopy. The N<sub>2</sub> adsorption-desorption test indicates that the ZIF crystal exhibits the larger specific surface area (2966.26 m<sup>2</sup>/g) and pore volume (3.01 cm<sup>3</sup>/g). With the increase of Co content, specific surface area and pore volume of ZIFs crystal decrease, while the pore size remains nearly unchanged (around 12 Å). However, the pore size distribution calculated by N<sub>2</sub> adsorption/desorption isothermal curve does not show the ultra-micropore information of the six-membered ring composed of imidazole ligands (3.4 Å). The microstructure and surface properties of the crystal are investigated by positron annihilation lifetime and Doppler broadening. The positron lifetime spectrum has four components. The longer lifetimes  $\tau_3$  and  $\tau_4$  are the annihilation lifetimes of o-Ps in the microporous region and the regular angular gap of the crystal, respectively. With the increase of Co content, the lifetime  $\tau_3$  hardly changes, while the longer lifetime  $\tau_4$  decreases from 30.89 ns to 12.57 ns, and the corresponding intensities  $I_3$  and  $I_4$  decrease sharply from 12.93% and 8.15% to 3.68% and 0.54%, respectively. With the increase of Co content, the  $S$  parameter obtained by doppler broadening shows a continuous upward trend, and the p-Ps intensity also increases gradually, which is mainly due to the self-rotation effect of the electron element. Therefore, the decrease of  $\tau_4$  in ZIFs nanocrystal is probably due to the self-rotation effect of positronium and Co ion on the crystal surface.

**Keywords:** positron annihilation lifetime, positronium, Doppler broadening, self-rotation**PACS:** 78.70.Bj, 82.30.Gg, 87.63.dk, 36.10.Dr**DOI:** 10.7498/aps.71.20220305

\* Project supported by the National Key R &amp; D Program of China (Grant No. 2019YFA0210000) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11875248, 12175232).

† Corresponding author. E-mail: [liujd@ustc.edu.cn](mailto:liujd@ustc.edu.cn)‡ Corresponding author. E-mail: [chenzq@whu.edu.cn](mailto:chenzq@whu.edu.cn)