



## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA I-ON SẮT TRONG ZE-O-LIT ĐẾN CÁC ĐẶC TRƯNG HỦY PO-SI-TRON

*Trần Quốc Dũng\**

*Trung tâm Hạt nhân TP Hồ Chí Minh*

*Ngày Tòa soạn nhận được bài: 16-9-2016; ngày phân biện đánh giá: 14-12-2016; ngày chấp nhận đăng: 24-3-2017*

### TÓM TẮT

*Các kỹ thuật đo thời gian sống po-si-tron (positron) và dãn nở Doppler đã được sử dụng để nghiên cứu sự ảnh hưởng của việc cấy sắt vào cấu trúc ze-o-lit (zeolite) đến các đặc trưng hủy của po-si-tron. Hai loại ze-o-lit chứa sắt đã được lựa chọn để khảo sát: Vi xốp cấu trúc loại A- là ze-o-lit FER, và loại B là ze-o-lit SBA-15 có cấu trúc mao quản trung bình. Kết quả cho thấy các ion sắt trong ze-o-lit đã làm thay đổi các thông số liên quan đến cường độ, thời gian sống, sự hủy của po-si-tron với các e-lectron (electron) hóa trị và e-lectron lõi.*

**Từ khóa:** sự hủy của po-si-tron, ze-o-lit, vật liệu trao đổi ion sắt.

### ABSTRACT

#### ***Studying the influence of iron ion in zeolites on characteristics of positron annihilation***

*Positron annihilation lifetime and Doppler broadening techniques were used to study the influence of iron on the structural changes of zeolites to the characteristic of positron annihilation. Two types of zeolite containing iron were chosen for the investigation: Type A-microporous structure of FER zeolites, and Type B- siliceous mesoporous structure of SBA-15. The results show that the presence of iron ions in zeolites has changed the parameters relating to the intensity, lifetime, positron annihilation with the valence and core electrons.*

**Keywords:** Positron Annihilation, zeolites, iron ion-exchanged materials.

### 1. Giới thiệu

Những vật liệu xốp có chứa sắt được đặc biệt quan tâm bởi các đặc tính độc đáo của chúng trong việc xúc tác cho nhiều phản ứng khác nhau. Hiện nay, các vật liệu xốp chứa sắt đang là đối tượng nghiên cứu chuyên sâu cho việc ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau.

Kỹ thuật hủy po-si-tron được sử dụng cho việc nghiên cứu các vật liệu xốp có mao quản trung bình. Quá trình tương tác của po-si-tron với các e-lectron tạo ra các or-tho-po-si-tro-ni-um (ortho-positronium, được kí hiệu là o-Ps) có thời gian sống dài. O-Ps được coi là công cụ duy nhất để nghiên cứu kích thước lỗ rỗng trong vật liệu xốp. Phổ kế hủy po-si-tron (PAS) đã được áp dụng như một công cụ hiệu quả trong việc khảo sát các vật liệu xốp, các kênh và lồng trong tinh thể ze-o-lit [1,2,3]. Gần đây, phổ kế đo thời gian sống po-si-

\* Email: dungtranquoc@gmail.com

tron (PALS) được sử dụng để xác định tính chất của sắt và ảnh hưởng của nó đến những thay đổi cấu trúc ze-o-lit chứa sắt và chứa hỗn hợp sắt với mo-lip-den (iron-molybden) [4, 5]. Một số kết quả sơ bộ của nghiên cứu về ảnh hưởng của sắt đến o-Ps trong vật liệu ze-o-lit bằng cách kết hợp các phép đo của PALS và phổ kế mos-bau-er (Mössbauer) đã được đưa ra [6].

Các nghiên cứu vật liệu mao quản bằng PAS cho thấy có một sự khác biệt lớn trong các thành phần và cách thức hủy của po-si-tron từ trạng thái sống ngắn (0,13-0,4 ns) của pa-ra-po-si-tro-ni-um (parapositronium, kí hiệu là p-Ps) và po-si-tron tự do ( $e^+$ ) đến thời gian sống rất dài (142ns) của o-Ps [7]. Thông số hủy của po-si-tron bằng phương pháp dẫn nở Doppler (DBS) và PALS trong nghiên cứu mẫu ze-o-lit phụ thuộc vào nhiều yếu tố như cách thức chế tạo mẫu, sự hiện diện của các tạp chất, sự hấp phụ nước, khí, v.v... PAS đã chỉ ra rằng các tạp chất có thể tác động đến các o-Ps và rút ngắn thời gian sống của chúng.

Để khảo sát các đặc trưng của cấu trúc lỗ vi mô và vĩ mô trong ze-o-lit chứa sắt bởi PAS, ở đây hai loại cấu trúc xốp chứa sắt đã được lựa chọn. Loại thứ nhất là cấu trúc loại lồng nhỏ được kết hợp với các kênh dài dạng zig-zag và dạng thẳng, đường kính 0,5 nm [8]. Loại thứ hai là chất mao dẫn trung bình SBA-15 có kích thước của các kênh lớn (4-6 nm), tuy nhiên có độ kết tinh 3D yếu. Các lỗ nhỏ (0,4 nm) vẫn có trong những thành của lỗ rỗng [9].

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Mẫu đo

Hai loại mẫu ze-o-lit có chứa sắt đã được lựa chọn để khảo sát và được trình bày trong Bảng 1. Các nhóm mẫu này tiêu biểu cho sự khác nhau về cấu trúc và kích thước ô mạng cũng như quá trình tổng hợp.

*Bảng 1. Danh sách các mẫu đo và đặc tính của chúng*

Loại	Tên mẫu	Si/ Fe (at)	Si / Al (at)	Tài liệu tham khảo
A	A-Fe-FER	16	-	[11]
	A-(Al,Fe)-FER	64	24	[11]
B	B-Fe-SBA-15	100	-	[13]
	B-SBA-15	-	-	

Loại A: Gồm các mẫu ze-o-lit FER có cấu trúc mao dẫn trung bình, đường kính kênh là 0,5 nm. Cấu trúc của các mẫu được tạo ra bởi các lồng có lỗ xít nhau và các kênh hẹp [10]. Chi tiết của việc tạo mẫu và đặc tính của các mẫu được mô tả trong tài liệu tham khảo (cột thứ 5 trong Bảng 1).

Loại B: mẫu SBA-15. Đây là vật liệu xốp trung bình chứa một hệ thống các ô mạng có đường kính khoảng từ 4-6nm và lỗ rỗng với kích thước xác định trong khoảng 2-50nm. Các kích thước này thay đổi tùy theo điều kiện tổng hợp chúng. Nhiệt độ tổng hợp càng

cao thì kích thước lỗ rỗng càng lớn và các thành Si-lic càng mỏng. Trong SBA-15, các lỗ nhỏ là cầu nối giữa các lỗ trung bình kề nhau. Một phần của các lỗ nhỏ được tạo thành bởi các lỗ đóng bên trong các thành của SBA-15, và mật độ của nó tùy thuộc vào nhiệt độ. Trong mẫu Fe-SBA-15, sắt được đưa vào mẫu tinh khiết bằng phương pháp khuếch tán ion [11].

## 2.2. Cách thức đo

Trong tất cả các phép đo PAS, nguồn po-si-tron đã được kẹp giữa hai miếng hình đĩa của mẫu. Các nguồn Na-22 đã được sử dụng cho cả hai phép đo DBS và PALS. Bột ze-o-lit được ép (0,3 GPa) vào đĩa có đường kính 8-13 mm và độ dày 1-1,5 mm. Trong phép đo PALS, nguồn Na-22 có hoạt độ thấp (0,5-2 MBq) được kẹp giữa hai phần mẫu sau đó được bọc trong lá nhôm. Các mẫu và nguồn được đặt trên giá đỡ mẫu trong một buồng chân không làm bằng nhôm. Các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

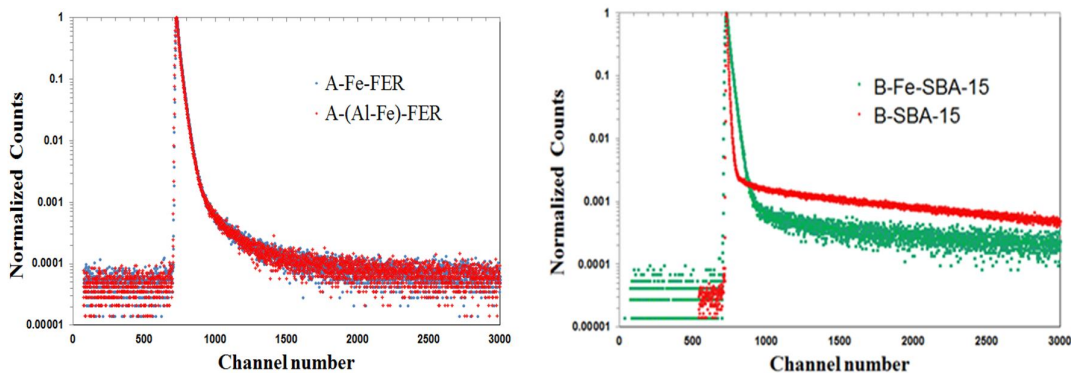
Hệ đo PALS bao gồm một bộ trùng phùng nhanh - nhanh với bộ nhân quang XP 2020 URQ và đầu dò nhấp nháy BaF<sub>2</sub>. Cửa sổ năng lượng đã được thiết lập rộng để cho hiệu suất đo cao và vẫn cho độ phân giải thời gian tốt (250 ps FWHM với nguồn Co-60). Các phổ thu được bằng bộ chuyển đổi thời gian sang độ cao của xung tín hiệu. Các dữ liệu trên PALS được thu nhận thông qua các khối điện tử của hãng ORTEC và TENNELEC và bộ xử lý đa kênh 16k Oxford Microfast trên máy tính. Các giá trị thời gian được hiệu chuẩn cho các thiết lập khác nhau dao động từ 20,1 ps/kênh lên đến 200,3 ps/kênh. Trong mỗi phổ số đếm tối thiểu là  $2 \cdot 10^6$ . Các kênh thời gian là 8192 (8K). Các kết quả được tìm thấy bằng cách ghi lại phổ trong vài ngày và các thí nghiệm được lặp đi lặp lại nhằm đánh giá khả năng lặp lại của thí nghiệm và nâng cao độ tin cậy. Việc phân tích thời gian sống và cường độ tương đối được đánh giá bằng cách sử dụng phần mềm LT v.9 [12].

Đối với phép đo DBS, các số liệu được thu nhận thông hệ phân tích đa kênh chuẩn với dò HPGe Canberra có 1,86 độ phân giải keV (FWHM) tại năng lượng 1.28MeV của nguồn po-si-tron Na-22, dải năng lượng được ghi trong khoảng từ 40 keV-1.4MeV. Mỗi phổ được ghi với 6 triệu số đếm nhằm đảm bảo tính thống kê của phép đo. Sự sai lệch giữa các kết quả phân tích phụ thuộc vào các yếu tố như tổng số đếm của phổ, phần mềm phân tích cũng như điều kiện đo.

## 3. Kết quả và thảo luận

Phép đo PALS để xác định o-Ps được thực hiện trên tất cả các mẫu. Phổ minh họa được thể hiện trong Hình 1. Để thể hiện rõ hơn, các số liệu phân tích được trình bày trong Bảng 2. Trong phổ PASL cho ze-o-lit, các phổ được phân tích đòi hỏi ít nhất phải có bốn thành phần thời gian sống của po-si-tron [14]: Thành phần thứ nhất liên quan về sự hủy của p-Ps, thành phần thứ hai liên quan đến sự hủy của e<sup>+</sup> tự do diễn ra trong lồng cấu trúc nhỏ và bên trong cụm lỗ rỗng hoặc trên bề mặt của chúng. Thành phần sống dài hơn (1-4 ns) có thể là do bởi sự hủy của các o-Ps bị bẫy trong các lỗ trống có kích thước mi-cro

(microvoids) và trong một số khuyết tật mở (open-volume defect). Thành phần sống lâu nhất (10 - 90 ns) là do sự hủy của o-Ps trong các kênh dài của cấu trúc mạng [15].



**Hình 1.** Phổ PALS của các mẫu đo FER (bên trái) và SBA-15 (bên phải).

Phổ được thu thập trong 8K kênh, ở đây chỉ minh họa trong 3000 kênh

**Bảng 2.** Kết quả phân tích của PALS cho các ze-o-lit (số trong ngoặc đơn hiển thị sai số)

Mẫu	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)	$\tau_4$ (ns)	$I_1$ (%)	$I_2$ (%)	$I_3$ (%)	$I_4$ (%)
A-Fe-FER	0.141 (0.005)	0.336 (0.002)	1.927 (0.024)	13.460 (0.350)	36.40 (1.00)	61.47 (0.99)	1.66 (0.04)	0.46 (0.01)
A-(Al,Fe)-FER	0.148 (0.004)	0.332 (0.002)	1.736 (0.041)	13.520 (0.500)	40.50 (0.83)	57.30 (0.83)	1.73 (0.05)	0.47 (0.01)
B-Fe-SBA-15	0.149 (0.007)	0.247 (0.005)	3.900 (0.130)	35.320 (0.190)	26.90 (3.40)	68.40 (3.30)	0.77 (0.05)	3.93 (0.24)
B-SBA-15	0.149 (0.002)	0.287 (0.002)	3.434 (0.074)	51.186 (0.098)	28.22 (0.72)	48.61 (0.65)	1.37 (0.02)	21.79 (0.29)

Nhìn chung các số liệu trong Bảng 1 cho thấy cường độ của các thành phần thứ hai tăng ( $I_2$ ) cùng với sự gia tăng hàm lượng sắt trong tất cả các mẫu: Từ 57,30% đến 61,47% trong A-Fe-FER, và từ 48,61% đến 68,40% trong B-SBA-15. Điều này có thể được giải thích: Như đã mô tả trong các nghiên cứu trước đây [7], trong ze-o-lit có cấu trúc lỗ mi-cro (microporous) có hai loại vị trí để sắt được chứa trong đó, đây là khung thay thế (framework, FW), khung ngoài (extra-framework, EFW). Do sự tăng các nguyên tử sắt nên số lượng của các nguyên tử sắt thay thế trong FW và sắt dưới dạng tinh thể ô xit sắt na-no (iron-oxide nanocrystallites) chủ yếu trong các EFW được tăng lên. Điều này tạo ra một môi trường giàu các  $e^-$  nên làm tăng xác suất hủy với  $e^+$ . Cần lưu ý ở đây là sự tăng của cường độ  $I_2$  liên quan với giảm của cường độ  $I_1$  trong khi các cường độ hủy khác ( $I_3$  và  $I_4$ ) hầu như không thay đổi. Kết quả cũng thể hiện rằng tổng các cường độ của hai thành phần sống dài ( $I_3$  và  $I_4$ ) không vượt quá 2,2%. Thành phần thứ ba ( $I_3$ ) có cường độ mạnh nhất là khoảng 1,7%. Các thành phần có thời gian sống dài nhất ( $I_4$ ) là chỉ khoảng 0,5%. Các dữ

liệu cho thấy rằng tác động của sự hiện diện của sắt là không rõ ràng vì các cấu trúc vi xốp có lồng nhỏ và zig-zag, đồng thời các kênh dài thẳng là khá dày đặc trong loại vật liệu này. Hai thành phần sống dài ( $\tau_3$  and  $\tau_4$ ) của loại A là ngắn hơn so với các loại B. Đối với loại B, sự hiện diện của sắt hầu như không ảnh hưởng đến thời gian sống của ba thành phần đầu tiên, nhưng có ảnh hưởng đến cường độ  $I_3$ , đặc biệt đối với thành phần thời gian dài nhất về cả cường độ ( $I_4$ ) và thời gian sống ( $\tau_4$ ). Các thành phần dài nhất có giá trị 51ns và cường độ 22% trong các mẫu không có sắt B-SBA-15 giảm xuống còn 35 ns và 3,9% trong sắt có chứa mẫu B-Fe- SBA-15. Hiện tượng này có thể được giải thích: Đó là do sự giới hạn của lượng Fe thay thế cho Si đã tạo nên các mạng tinh thể na-no của o-xit sắt trong các cấu trúc vô định hình. Điều này tạo ra hiện tượng dập tắt o-Ps. Đây là một lí do chính làm cho thời gian sống lâu nhất ( $\tau_4$ ) bị giảm xuống. Ở đây, các ion sắt trong khuôn mạng cũng tác động như một chất ức chế có ảnh hưởng đến hai thành phần cuối của o-Ps. Ngoài ra, sắt cũng có thể làm tăng sự hấp thụ của nước trong ze-o-lit làm ảnh hưởng đến thời gian sống của o-Ps. Nhìn chung, các tác động của sắt trong sự hình thành và mất đi của o-Ps trong mẫu SBA-15 với cấu trúc lỗ lớn hơn dường như rõ ràng hơn khi so sánh trong các mẫu khác. Câu hỏi đặt ra ở đây là liệu các yếu tố dập tắt và/ hoặc ức chế o-Ps có thể được tạo ra trong cấu trúc lỗ lớn là nhiều hơn hay không?.

Đối với các phép đo DBS, các thông số S và W cho tất cả các mẫu được đưa ra trong Bảng 3.

**Bảng 3. Kết quả đo của DBS**

Mẫu	S	W
A-(Al,Fe)-FER	0.47004	0.03523
A-Fe-FER	0.46926	0.03302
B-SBA-15	0.50465	0.02111
B-Fe-SBA-15	0.49967	0.02240

Nói chung, đối với tất cả các mẫu khi hàm lượng sắt tăng thì các thông số S giảm. Tuy nhiên, mức giảm của các mẫu là khác nhau. Giá trị của S hầu như không đổi trong mẫu A và thay đổi đáng kể trong nhóm B. Việc thêm sắt làm giảm giá trị của S. Điều này được giải thích như sau: Do các  $e^-$  hóa trị của lớp vỏ 3d của nguyên tử sắt là không đầy đủ, chúng có động lượng cao hơn so với các  $e^-$  hóa trị của lớp vỏ 3s trong nguyên tử Al và Si nên xác suất của sự hủy thấp hơn. Sự giảm giá trị S cũng cho thấy sự giảm kích thước và mật độ của các lỗ rỗng trong cấu trúc của mẫu ze-o-lit. Bên cạnh đó, sự gia tăng của các nguyên tử sắt tạo ra một môi trường giàu  $e^-$ .

Các số liệu trong Bảng 3 cho thấy ảnh hưởng của sắt đến giá trị của W là nhỏ (khoảng 0,6%). Cùng với sự gia tăng hàm lượng sắt, giá trị W giảm ở mẫu loại A nhưng lại

tăng trong mẫu loại B. Các kết quả mâu thuẫn này đã gây ra những khó khăn trong việc giải thích chúng và đòi hỏi phải có các nghiên cứu sâu hơn.

Thông qua phổ PALS và DBS, bức tranh về số phận của các o-Ps trong mẫu loại B có vẻ rõ ràng hơn so với các mẫu khác. Điều này chỉ có thể được giải thích bởi cấu trúc không gian của chúng là đủ lớn để cho các o-Ps được hình thành và tương tác trong một cấu trúc mạng chứa sắt.

#### 4. Kết luận

Các kết quả cho các cấu trúc vi xốp của loại A không cho thấy tương quan đáng kể giữa vị trí mạng chứa các i-on sắt và o-Ps. Nghĩa là không có khả năng đánh giá sắt được chứa trong FW hay trong EFW. Trong mẫu loại B có một mối tương quan nhất định giữa thời gian sống của o-Ps với các cấu trúc lỗ mao dẫn, mặc dù cấu trúc tinh thể ít hơn. Điều này chứng tỏ phương pháp hủy po-si-tron có thể cho thấy sự thay đổi thời gian sống của o-Ps nhưng không cho thấy sự tương quan này với vị trí chứa sắt trong mẫu ze-o-lit được biến đổi chứa sắt. Vị trí chứa sắt có thể được xác định bằng phương pháp phổ kế Mosbauer (Mössbauer spectroscopy). Việc áp dụng các phương pháp hủy po-si-tron trong vật liệu phức hợp như ze-o-lit đòi hỏi phải có một mô hình giải thích phức tạp hơn, trong đó ảnh hưởng của cả hai quá trình ức chế và dập tắt của việc hình thành các o-Ps phải được xem xét.

---

*Lời cảm ơn:* Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) theo hợp đồng số 103.04-2013.11.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Cabral-Prieto, I. Garcia-Sosa, R. Lopez-Castanares, O. Olea-Cardoso, *Microporous and Mesoporous Materials*, 175, 2013, pp.134–140.
- [2] M.C. Duke, S.J. Pas, A.J. Hill, Y.S. Lin, J.C.D. da Costa, *Advanced Functional Materials*. 18, 2008, pp.3818–3826.
- [3] C.-H. Lo, K.-S. Liao, W.-S. Hung, M. De Guzman, C.-C. Hu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, *Microporous and Mesoporous Materials*, 141, 2011, pp. 140–145.
- [4] Z. Surowieca, M. Wiertela, W. Gacsb, M. Budzynski, *Acta Physica Polonica A*, vol. 125, 2014, No. 3
- [5] M.Wiertel, Z. Surowiec, M. Budzyński, W. Gac, *Nukleonika*, 581, 2013, pp. 245–250.
- [6] T. Q. Dung, K. Lázár, K. Havancsák, Zs. Kajcsos, *Materials Science Forum*, vol. 733, 2013, pp. 197-202.
- [7] Zs. Kajcsos, G. Duplatre, L. Liskay, L. Lohonyai, L. Varga, K. Lazar, G. PaI-Borbely, H.K. Beyer, J-L. Paillaud, *Materials Science Forum*, vol 445-446, 2004, pp. 239-243.
- [8] P. Kustrowski, A. Wegrzyn, A. Rafalska-Lasocha, A. Pattek-Janczyk, R. Dziembaj: *Clays and Clay Minerals*, 53, 2005, pp. 18

- [9] P. Fejes, I. Kiricsi, K. Lázár, I. Marsi, A. Rockenbauer, L. Korecz, J. B. Nagy, R. Aiello, F. Testat: *Applied Catalysis A: General* 242 , 2003, pp. 247.
- [10] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson (eds.): *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, 2001.
- [11] K. Lázár, G. Calleja, J.A. Melero, F. Martinez, R. Molina: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154, 2004, pp. 805.
- [12] J. Kansy: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 374(2), 1996, pp. 235.
- [13] Zs. Kajcsos, L. Liskay, G. Duplatre, K. Lázár, L. Lohonyai, L. Varga, P.M. Gordo, A.P. de Lima, C. Lopes de Gil, M.F. Ferreira Marques, D. Bosnar, S. Bosnar, C. Kosanovic, B. Subotic: *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 2007, pp. 231.
- [14] O.E. Mogensen, *Positron Anihilation in Chemistry*, Springer, 1995, pp. 240.