

NaA 沸石离子交换过程的介电弛豫谱研究

周 威^{1,2}, 赵孔双¹

(1. 北京师范大学化学学院, 北京 100875; 2. 北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100048)

摘要 在 40 Hz ~ 110 MHz 频段对不同 Ca²⁺ 交换度的 NaA 沸石堆积体系进行了介电测量, 并利用 Cole-Cole 公式及 Hanai 方法对介电参数和相参数进行拟合与解析. 结果表明, 随着 Ca²⁺ 交换度的不断增高, 堆积体系的介电增量、弛豫频率、弛豫分布系数以及粒子的电导率均有不同程度的降低, 而粒子的介电常数保持不变. 通过综合分析弛豫变化规律与离子交换度的内在联系发现, 离子交换后 Ca²⁺ 选择六元环占位, 同时六元环和八元环位置的相邻 2 个 Na⁺ 被置换; 占据六元环的 Ca²⁺ 与八元环位置的 Na⁺ 对沸石粒子的极化贡献等价; Ca²⁺ 的进入导致沸石孔道内微观电场多样化.

关键词 介电弛豫谱; NaA 沸石; 离子交换

中图分类号 O647.31+6.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)09-1793-05

利用介电谱方法可以获得所研究体系内部结构、动力学和组成相的物理化学参数, 进一步获得关于界面荷电、离子迁移以及表面吸附等重要信息^[1,2]. 这是建立在根据体系结构特点选择适当物理模型并进行数学解析, 即通过介电谱解析实现的. 介电谱方法主要研究的体系有胶体分散系、细胞悬浮液以及高分子膜/溶液等非均相体系^[3-5], 其中沸石的介电谱研究从 20 世纪 60 年代开始逐渐成为研究者关注的热点. 多孔 AlO₄/SiO₄ 结构与非骨架阳离子间的弱作用力赋予了沸石独特的介电(电)性质. 通过对沸石的介电性质进行深入研究, 可以获取沸石在结构上的差异、孔内阳离子间的制约关系以及受限物质的动力学特征等重要信息^[6-9]. 本文以不同 Ca²⁺ 交换度的 NaA 沸石为研究对象, 对其进行介电弛豫谱表征, 并在介电模型和理论公式基础上进行了介电解析. 通过对体系的介电增量、弛豫时间、弛豫分布系数、粒子的介电参数及粒子的电导率等参数的综合分析, 确定离子交换过程中各特征晶格位置阳离子的分布情况以及阳离子间的相互作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NaA 沸石(Sigma Chemical 公司); CaCl₂和 Ca(OH)₂为 A. R. 级; 二次去离子水. Agilent 4294A 型精密阻抗测量仪; XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(Shimadzu 公司); PHS-25 型酸度计(上海济成分析仪器厂).

1.2 实验过程

将 3 g NaA 沸石放入 500 mL 0.2 mol/L CaCl₂ 水溶液中, 加入少量 Ca(OH)₂ 将溶液 pH 值调节为 10, 温度控制在(60 ± 1) °C, 在磁力搅拌下进行 Na⁺ 和 Ca²⁺ 的交换. 通过不同的离子交换时间控制离子的交换程度. 分别在 5, 13, 18, 23, 30 和 40 min 时停止交换, 将样品过滤后用去离子水清洗以去除表面过剩的 Ca²⁺. 为了确定 NaA 在离子交换过程中结构的稳定性, 将不同离子交换时间的 Ca-NaA 沸石放置于 300 °C 的马弗炉中煅烧 2 h, 然后对其进行 XRD 结构表征. 同时进行介电测量^[10], 频率范围 40 Hz ~ 110 MHz, 交流电压为 500 mV, 介电测量温度保持在(20 ± 0.5) °C.

收稿日期: 2008-11-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20673014)资助.

联系人简介: 赵孔双, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事介电弛豫谱理论及应用研究. E-mail: zhaoks@bnu.edu.cn

1.3 介电数据解析

介电参数包括高低频极限介电常数(ϵ_h, ϵ_l)、高低频极限电导率(κ_h, κ_l)以及弛豫频率(f_0)或弛豫时间 $\tau[\tau=1/(2\pi f_0)]$. 对于只存在单一弛豫机制的介电弛豫, Debye 公式能够准确描述其介电行为. 为了消除可能掩盖低频弛豫现象的电极极化, 准确提取介电弛豫谱特征参数, 采用了一种常规且有效的方法^[11]去除电极极化的影响, 表达式如下:

$$\epsilon^* = \epsilon_h + (\epsilon_l - \epsilon_h) / [1 + (j\omega\tau)^\beta] + \kappa_l / j\omega\epsilon_0 + A\omega^{-m} \quad (1)$$

式中, A 和 m 为电极极化经验常数, 用 Origin 软件进行数据拟合时根据测量结果的特征进行选取. 然后从实验介电常数中减去电极极化的贡献, 即可得到体系的真实介电响应. 根据 Maxwell-Wagner (M-W) 界面极化理论^[12], Hanai 等^[13]提出了适用于描述浓厚分散系(包括本文的粒子堆积系)界面极化弛豫行为的理论公式:

$$[(\epsilon^* - \epsilon_p^*) / (\epsilon_m^* - \epsilon_p^*)] (\epsilon_p^* / \epsilon^*)^{1/3} = 1 - (a/b)^3 \quad (2)$$

下标 p, m 分别表示体系中分散相粒子和分散介质, a 为分散粒子半径, b 为相邻粒子球心距离的一半.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

利用 XRD 对不同离子交换时间下的 NaA 沸石样品进行了结构表征. 由图 1 可以看出, 当离子交换 40 min 时, 样品的特征衍射峰与 NaA 沸石标准谱图(JCPDS File-39-0223) 仍然有非常好的对应性. 说明水热条件下的离子交换实验对 NaA 沸石的特征孔结构没有本质上的影响.

2.2 不同交换时间下 Ca-NaA 沸石的弛豫行为

溶液中的 Ca^{2+} 与 NaA 沸石中 Na^+ 进行离子交换后, Ca^{2+} 占据 Na^+ 的晶格位置, 而 Na^+ 通过扩散进入溶液中. 从不同交换时间下 Ca-NaA 沸石的介电谱(图 2) 可以清楚观察到样品在 10^5 Hz 附近出现弛豫现象. 沸石在该频率段的弛豫通常是 M-W 极化所致, 其中特殊晶格位置的阳离子定向运动起决定性作用^[14]. 在直流或低频交流电场下阳离子有足够的时间完成迁移并聚集而形成极化电荷; 当频率高于一定值时, 离子只能进行短距离的摆动, 致使体系的介电常数降低而电导率增加, 即产生弛豫现象. Na^+ 在 NaA 沸石中占据两种晶格位置: 六元环附近(S1) 和八元环附近(S2). 由于较强的晶格引力作用, 处于 S1 晶格位置的 Na^+ 在外电场作用下只能在六元环间跳跃(hopping)^[15]; 而处于 S2 晶格位置的 Na^+ 由于受到较弱的引力则具有较强的流动性, 能够在超笼中进行长程运动. NaA 沸石的弛豫行为即由沸石主孔道内(超笼)流动的 Na^+ /S2 在粒子界面的电荷堆积所引起的^[16]. XRD 结果表明, NaA 沸石的孔结构并没有因为离子交换而发生实质性变化, 因此不同离子交换度下介电性质的显著差异应该与孔内 Na^+ 和 Ca^{2+} 的数量及晶格占位有密切

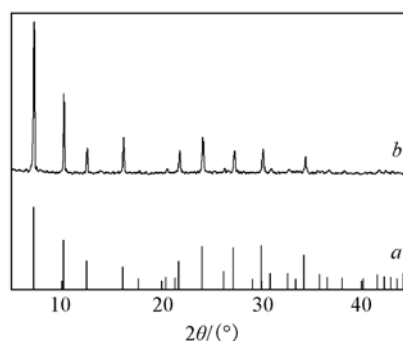


Fig. 1 XRD patterns of NaA zeolite(a) with 40 min ion exchange time(b)

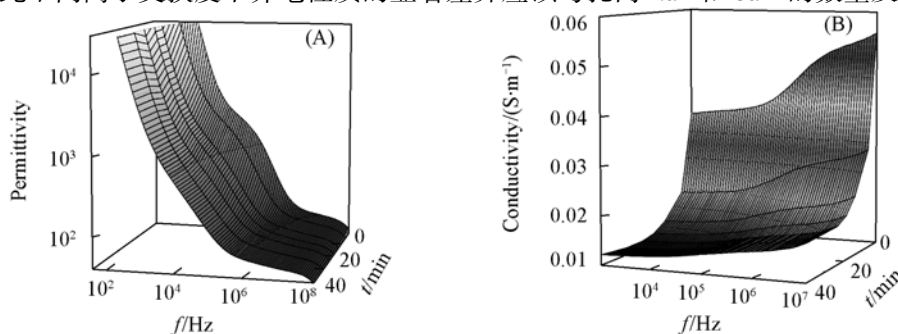


Fig. 2 Permittivity(A) and conductivity(B) vs. frequency and ion exchange time for NaA zeolite/ H_2O bulk system

关系. 根据公式(1)对各 Ca-NaA/水堆积体系进行介电参数拟合, 结果列于表 1.

Table 1 Dielectric parameters of Ca-NaA zeolite/ H₂O bulk system with different ion exchange degrees

t/min	ϵ_1	ϵ_h	$\Delta\epsilon$	β	$10^6 \tau_0/s$	$\kappa_l/(S \cdot m^{-1})$	$\kappa_h/(S \cdot m^{-1})$
0	1737.5	54.5	1683.0	0.88	1.46	0.048	0.0703
5	1484.2	52.3	1431.9	0.83	4.13	0.016	0.0254
13	1290.5	52.4	1238.1	0.78	7.42	0.011	0.0168
18	1170.1	53.0	1117.1	0.77	8.84	0.0086	0.0125
23	1037.9	51.7	986.2	0.75	10.2	0.0085	0.0122
30	949.2	51.9	897.3	0.75	11.2	0.0073	0.0103
40	918.2	51.6	866.6	0.74	11.5	0.0057	0.0079

2.2 微观机理解释

2.2.1 阳离子晶格占位 分析表 1 中的介电参数可以发现, 随着离子交换度的增加, 反应弛豫强度的介电增量($\Delta\epsilon$)逐渐减小. 介电增量与运动离子浓度和电荷的关系为^[17]

$$\Delta\epsilon \approx C_{\text{ion}} e^2 R_{\text{cm}}^2 / k_{\text{B}} T \quad (3)$$

式中 C_{ion} , e , R_{cm} , k_{B} 和 T 分别表示离子浓度、离子的电荷数、离子迁移距离、波尔兹曼常数及绝对温度. 根据 NaA 沸石弛豫机制可知, 在超笼内做长程运动的 S2 格位阳离子直接决定体系的弛豫行为. 因此根据介电增量与离子交换度的反比关系可以推断, 随着 Ca^{2+} 不断置换 Na^+ , S2 格位阳离子的 $C_{\text{ion}} e^2$ 逐渐减小. 为了确保体系的电荷平衡, 在离子交换过程中一个 Ca^{2+} 同时置换 2 个 Na^+ , 因此 Na^+ 被置换后会出现部分晶格空置. A 型沸石有 S1 和 S2 两种晶位可供阳离子选择, 若 Ca^{2+} 置换 Na^+ 后选择 S2 占位, 由于八元环较弱的静电吸引力, $\text{Ca}^{2+}/\text{S2}$ 同样也应具有一定的流动性. 此时 S2 格位上运动的离子虽然在数量上降低 1 倍, 但同时离子的电荷数增加了 1 倍. 根据式(3), Ca-NaA 的介电增量应该有所增加, 显然, Ca^{2+} 占据 S2 格位的假设不成立. 若 Ca^{2+} 置换 Na^+ 后选择 S1 占位, 此时在该格位的一个 Na^+ 被置换. 另一个被置换 Na^+ 若也处于 S1 格位, 则超笼中 Na^+ 的数量没有受到任何影响, 此时体系的介电增量应该保持不变. 因此可以断定离子交换后 Ca^{2+} 占据 S1 格位, 同时 S1 和 S2 上各有一个 Na^+ 被置换. 由于超笼中的 Na^+ 随着离子交换的进行而不断减少, 最终导致体系的介电增量不断降低. 若从静电作用方面分析离子交换后 Ca^{2+} 的晶格占位情况, 可以得到与介电分析完全相同的结论. 由于 S1 相对稳定, 因此在离子交换时 Ca^{2+} 和 Na^+ 都倾向于先占据比较稳定的晶格位置. 然而每个晶格位置仅能有一个金属离子, 所以在每个晶胞中平均 2 个 Ca^{2+} 代替 4 个 Na^+ . 因而造成晶胞中最不稳定的八元环晶格位置出现空置, 这也是 Ca-NaA 超笼有效孔径相对于 NaA 略微增大的原因.

由图 3 可见, 在离子交换初期, 介电增量降低的幅度比较大. 从动力学角度分析, 离子交换初期可供交换的 Na^+ 数量相对较多, 因此离子交换的速率相对较快. 而随着离子交换的不断进行, 可交换的 Na^+ 不断减少, 反应速率自然降低. 当交换时间达到 23 min 以后, 介电增量的降幅开始减缓, 这说明此时的离子交换开始趋于平衡. 不过在交换时间为 40 min 时, 体系仍然表现出明显的弛豫行为, 因此可以确定此时在 S2 晶格位置仍然有部分 Na^+ 存在.

NaA 沸石作为固体弱电解质其孔道内 S2 位置的 Na^+ 具有较高的流动性, 其离子电导率可以用 Nernst-Einstern 关系式 $\kappa = nq^2 D/k_{\text{B}} T$ 表示^[18], 式中, $D(\text{cm}^2/\text{s})$, n 和 q 分别是离子的扩散系数、离子的浓度和离子的电荷数. 由此可以确定超笼内起导电作用的 $\text{Na}^+/\text{S2}$ 的数量减少必然导致粒子的电导率降低. 由于介电参数反映的是 Ca-NaA/水堆积体系的混合性质, 因此结合表 1 的介电参数, 利用 Hanai 方法对堆积体系的相参数进行解析, 结果列于表 2. 相参数 a/b 反映体系中粒子间的接近程度, 其数值越接近 1 说明粒子间的距离越小. 相参数解析反

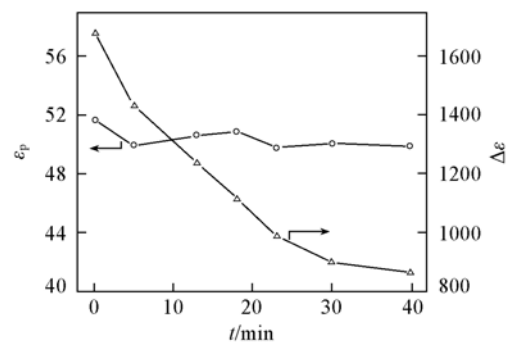


Fig. 3 Ion exchange time dependence of dielectric increment of bulk system and permittivity of particle

映出 Ca-NaA 的电导率的确随着离子交换度的增加而明显降低, 这进一步证实了 Ca^{2+} 的进入导致 S2 格位被空置. 然而 Ca-NaA 粒子的介电常数并没有受到离子交换的影响, 始终保持在 50 左右, 这说明离子交换并没有影响沸石粒子的总体极化率. 沸石粒子的介电常数主要来自于热离子极化的贡献, 电场下 S1 格位阳离子的短程跳跃和 S2 格位阳离子的长程运动可视为两种不同形式的热离子极化. 如果交换前后沸石的介电常数发生变化, 应该主要是由于热离子极化形式的互转变引起的, 即由 $\text{Na}^+/\text{S2}$ 长程运动贡献的极化率被 $\text{Ca}^{2+}/\text{S1}$ 短程跳跃所替代, 但是从相参数解析中发现 Ca-NaA 粒子的介电常数并没有受到离子交换的影响. 这说明 $\text{Ca}^{2+}/\text{S1}$ 的热离子极化从数量上弥补了由于 S2 被空置而导致的热离子极化损失, 最终保证粒子的总体介电常数未发生变化.

Table 2 Phase parameters of Ca-NaA zeolite/ H_2O bulk system with different ion exchange degree

t/min	ϵ_p	$\kappa_p/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$10^4 \kappa_m/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$(a/b)^3$	t/min	ϵ_p	$\kappa_p/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$10^4 \kappa_m/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$(a/b)^3$
0	51.7	0.074	3.5	0.93	23	49.8	0.012	0.93	0.93
5	49.9	0.026	1.6	0.91	30	50.1	0.010	0.83	0.92
13	50.6	0.016	1.0	0.93	40	49.9	0.008	0.63	0.93
18	50.9	0.014	0.97	0.92					

2.2.2 电荷位阻效应 弛豫时间反映的是沸石超笼内 $\text{Na}^+/\text{S2}$ 完成迁移运动所需要的时间. 根据玻尔兹曼能量分布规则, 弛豫时间 τ 可以表示为 $\tau = (1/2)v\exp(E_A/k_B T)^{[19]}$, 式中, E_A 是传递离子所需的激活能. 由此可以确定影响弛豫时间的主要因素是激活能和温度. 由于本文介电测量是在恒温下进行的, 因此主要考虑 E_A 对弛豫时间 τ 的影响. 在 Ca^{2+} 进入晶格之前, $\text{Na}^+/\text{S2}$ 的运动仅受到电负晶格氧的制约, 而不考虑其它格位阳离子的影响, 即阳离子与电负性晶格间的静电作用直接相关. 随着离子交换的不断进行, 晶胞中八元环处的 Na^+ 陆续被置换, 晶格的电负性开始由 Na^+ 和 Ca^{2+} 共同抵消. 可以肯定 Ca^{2+} 的置入降低了 $\text{Na}^+/\text{S2}$ 作长程迁移时来自电负晶格氧的吸引. 如果不考虑 Ca^{2+} 的影响, 在电场下 $\text{Na}^+/\text{S2}$ 的迁移流动性应该有所增加, 从而表现出更短的弛豫时间. 然而表 1 的数据显示, 弛豫时间随离子交换度的增加不但没有降低反而大幅增长, 这就表明处于稳定格位的 Ca^{2+} 在同电负框架氧进行静电作用的同时, 还制约着 $\text{Na}^+/\text{S2}$ 的运动. 由于 Ca^{2+} 核外电子数较多, 因此在其周围形成了较强的正电场. 虽然该电场主要倾向于电负晶格氧, 但仍会对超笼中的 Na^+ 产生影响. 由于电性的差异可以判断电负晶格氧是通过静电吸引的方式制约 Na^+ 的运动, 而 Ca^{2+} 则是通过形成正电场阻碍 Na^+ 的经过. 当作长程运动的 Na^+ 经过有 Ca^{2+} 存在的晶胞时, 虽然不用消耗能量以克服电负晶格氧的吸引, 但却消耗能量以冲破 Ca^{2+} 的“电荷位阻”. 这两种制约能量相互抵消后剩余部分最终决定弛豫时间的长短. 显然“电荷位阻”要明显大于“静电吸引”, 从而导致 Ca-NaA 的弛豫时间随着 Ca^{2+} 的置入而不断增长.

弛豫分布系数 β 值能够反映离子间的协同运动情况, 带电载体间的相互影响越显著, β 值则变得越小^[20,21]. 根据 Cole-Cole 公式, 若弛豫是由单一机制引起的, 则该弛豫分布系数 β 值接近于 1. 根据表 1 中的数据可知, 离子交换前 NaA 沸石的 $\beta=0.88$, 表明样品的弛豫机制比较单一. 然而随着 Ca^{2+} 交换度的不断增加, Ca-NaA 的 β 值逐渐从 0.88 降低至 0.73. 说明由于 Ca^{2+} 的置入导致 Ca-NaA 的弛豫机制向多样化趋势发展. 根据介电增量及电导率的分析可以确定当交换时间达到 40 min 时, $\text{Na}^+/\text{S2}$ 的数量明显减少但其存在的数量仍然足够引起明显的弛豫. 因此电场下进行长程迁移的 Na^+ 在经过某些 S2 晶格时受到的是电负晶格氧的静电吸引, 而经过某些 S2 晶格时受到的是 Ca^{2+} 的电荷位阻. 这种差异性的存在导致不同晶胞中的 Na^+ 的弛豫时间存在差异. 随着 Ca^{2+} 交换度的不断增加, 这个叠加弛豫的分布系数 β 值在不断降低. 图 4 是 NaA/水和离子交换时间为 40 min 的 Ca-NaA/水的介电谱. 可以看到, Ca-NaA/水体系的第二个拟合弛豫

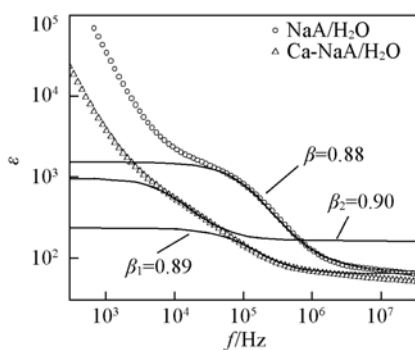


Fig. 4 Dielectric parameters fitting of NaA/ H_2O and Ca-NaA/ H_2O bulk systems

的弛豫时间与 NaA/水体系的弛豫时间基本在一个频率段,反映的是为克服电负晶格氧的 Na^+ 流动能力.

NaA 沸石在离子交换过程的介电弛豫谱研究确定了阳离子晶格占位情况以及阳离子间的制约关系,从全新的角度为多孔材料微观特征提供更为全面的信息.

参 考 文 献

- [1] LI Jiao-Yang(李骄阳), ZHAO Kong-Shuang(赵孔双). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(12): 2362—2365
- [2] ZHAO Kong-Shuang(赵孔双), YA Tian-Qiao(疋田巧), LI Zi-Jie(李子杰), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(5): 850—853
- [3] Yang L. K., Zhao K. S.. Langmuir[J], 2007, **23**: 8732—8739
- [4] Bai W., Zhao K. S., Asami K.. Colloids Surf. B[J], 2007, **58**: 105—115
- [5] Li Y. H., Zhao K. S.. J. Coll. Interface Sci. [J], 2004, **276**: 68—76
- [6] Abdoulaye A., Zanchetta J. V.. Micro. Meso. Mater. [J], 2000, **34**: 317—325
- [7] Huwe A., Kremer F., Behrens P., *et al.*. Phys. Rev. Lett. [J], 1999, **82**: 2338—2341
- [8] Ohgushi T., Kawanabe Y.. Zeolites[J], 1994, **14**: 356—359
- [9] Zhou W., Zhao K. S.. J. Phy. Chem. C[J], 2008, **112**(38): 15015—15021
- [10] ZHAO Kong-Shuang(赵孔双). The Means and Application of Dielectric Spectroscopy(介电谱方法及应用)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2008
- [11] Raicu V., Gusbeth C., Anghel D., *et al.*. Biochim. Biophys. Acta[J], 1998, **1379**: 7—15
- [12] Wagner K. W.. Arch. Electrotech. [J], 1914, **2**: 371—387
- [13] Hanai T., Koizumi N., Sugano T., *et al.*. Kolloid-Z[J], 1960, **171**: 20—23
- [14] Ohgushi T., Ishimaru K.. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2001, **3**: 3229—3236
- [15] Simon U., Franke M. E.. Micropor. Mesopor. Mater. [J], 2000, **41**: 1—36
- [16] Rodriguea C., Perea-Maldonado M. T.. Solid State Ionics[J], 1997, **95**: 231—239
- [17] Bordi F., Cametti C., Colly R. H.. J. Phys.: Condens. Matter. [J], 2004, **16**: 1423—1463
- [18] Kelemen G., Schon G.. J. Mater. Sci. [J], 1992, **27**: 6036—6040
- [19] Rice M. J., Roth W. L.. J. Solid State Chem. [J], 1972, **4**: 294—310
- [20] Rao K. S., Prasad D. M., Krishna P. M., *et al.*. Mat. Sci. Eng. B[J], 2006, **133**: 141—150
- [21] Huang W. C., Jian H.. J. Non-Cryst Solids[J], 1997, **212**: 117—125

Dielectric Relaxation Spectroscopy Study on NaA Zeolite in the Process of Ion Exchange

ZHOU Wei^{1,2}, ZHAO Kong-Shuang^{1*}

(1. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract The dielectric properties of NaA zeolite with different ion exchange degree were measured by DRS in the frequency range from 40 Hz to 110 MHz, and Cole-Cole equation and Hanai method were used to attain the dielectric and phase parameters. The results indicate that the dielectric increment, relaxation time, relaxation time distribution parameter and conductivity of particle decrease with ion exchange degree increasing. At the same time, the dielectric constant of particle is independent on the ion exchange degree. By meaning of comprehensive dielectric analysis, the crystal lattice located by Ca^{2+} is inferred to six-ring site, Ca^{2+} at six-ring site and Na^+ at eight-ring site are equivalent on the contribution to the polarization of zeolite particle, and the electric field becomes various with Ca^{2+} exchange.

Keywords Dielectric relaxation spectroscopy; NaA Zeolite; Ion exchange

(Ed.: V, I)