

聚乙烯亚胺改性介孔氧化硅载体 孔结构的调控机理*

王荣¹⁾³⁾ 杨静^{1)†} 张涛¹⁾²⁾ 于润升^{3)‡} 董俊才³⁾
张鹏³⁾ 曹兴忠³⁾⁴⁾ 王宝义³⁾⁴⁾ 尹昊⁵⁾

1) (西安科技大学理学院, 西安 710600)

2) (西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710600)

3) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

4) (中国科学院大学, 北京 101408)

5) (武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073)

(2023年4月26日收到; 2023年5月31日收到修改稿)

以三嵌段共聚物聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷 (P123) 为模板, 硅酸四乙酯 (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$) 为硅源合成了比表面积高达 $712.5\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $2.44\text{ cm}^3/\text{g}$ 的新型介孔氧化硅载体 (MCF). 通过正电子湮没寿命谱 (PALS) 以及常规表征手段; 例如 N_2 吸附脱附、透射电子显微镜、热重分析、傅里叶变换红外光谱等系统研究了聚乙烯亚胺 (PEI) 改性 MCF 对纳米尺度孔结构的影响. 结果表明, 合成的 MCF 具有明显的无序介孔结构, 孔与孔之间通过窗口相互连接形成了一个连续的、具有良好热稳定性的多孔通道网络, 同时可以直观看到有机胺 PEI 已被成功引入到 MCF 通道中. 为了更全面地评估材料孔径的变化情况, 通过高灵敏度、可探测亚纳米量级的正电子湮没技术研究正电子在 PEI 负载 MCF 中的湮没机制, 发现存在 τ_3 和 τ_4 两个长寿命分量, 表明样品中存在微孔和介孔. 同时由于 PEI 分子的引入, 导致 τ_3 和 τ_4 呈明显的下降趋势, 之后利用正电子在纯气体中的湮没率公式校正 PALS 所测得的寿命来计算所得孔尺寸, 发现孔尺寸随着有机分子 PEI 的填充而逐渐减小, 这将为探究聚乙烯亚胺改性 MCF 孔结构的调控机理以及有机分子改性介孔分子筛材料体系的孔结构表征提供新的思路.

关键词: 介孔氧化硅载体, 正电子湮没寿命谱, 纳米介孔

PACS: 81.16.Dn, 78.70.Bj, 81.07.Bc

DOI: 10.7498/aps.72.20230675

1 引言

近些年来, 由于化石燃料燃烧导致大气中 CO_2 浓度逐渐升高, 由此引发的温室效应引起了人们极大的关注, 而 CO_2 的捕获和分离被认为是目前减少温室气体的一种极具前景的方法, 特别是从燃煤

发电厂等大型烟气源中捕获 CO_2 对于缓解温室效应是至关重要的, 因此越来越多的研究人员致力于开发更加有效的 CO_2 捕获过程. 其中, 通过液体胺捕获 CO_2 的方法已经应用于实际生活中, 它具有效率高、吸收量大等优点^[1]. 但也存在许多缺点, 例如它对容器腐蚀性较大, 并且吸附剂的再生是一个昂贵的过程. 因此, Xu 等^[2] 和 Ma 等^[3] 提出了一

* 国家自然科学基金 (批准号: 12275299, 12075189)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2019YFA0210002) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2018M643813XB) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangjing10@xust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yursh@ihep.ac.cn

种新方法, 将介孔氧化硅 (例如 MCM-41 和 SBA-15 等) 用作胺载体来捕获 CO_2 , 这一方法获得了高的 CO_2 吸收率.

与 MCM-41 和 SBA-15 相比, 以 1, 3, 5-三甲苯 (TMB) 为有机溶剂, 采用化学模板法制备的氧化硅介孔载体 (mesoporous cellular foam, MCF) 是一种新型的介孔材料, 具有 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右的高比表面积以及 $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 左右的高孔容和良好的化学惰性等特点^[4,5], 被广泛应用于吸附分离载体、催化、生物医疗等多个领域^[6-8]. 因此, MCF 的研究具有十分重要的科学意义和应用前景. 同时, 对各种介孔材料进行胺改性是当下研究热点之一^[9-13], 而聚乙烯亚胺 (PEI) 是一种具有高分子量、高热稳定性的聚合物. 因此, 将其改性到 MCF 中, 可以显著提高介孔材料的热稳定性. 同时, 不同含量的聚乙烯亚胺对 MCF 孔结构也会有不同的影响, 进而影响其 CO_2 捕获效率. 因此, 研究孔结构的改变已经成为研究者们更加关注的问题. 而常规的表面测试, 如 N_2 吸附脱附和透射电子显微镜 (TEM) 虽然可以提供介孔材料的结构信息, 但也存在各自的局限性. 例如, N_2 吸附脱附可以提供孔径尺寸以及比表面积大小, 但主要包含通道中所有开孔的混合信息, 在具有封闭孔隙的材料中, 气体难以进入孔隙, 因此 N_2 吸附脱附不起作用^[14]; TEM 虽能直接观察纳米孔尺寸及形貌, 但难以得到具有统计性的孔径大小结果.

正电子湮没谱学技术是一种以正电子作为探针对材料微观缺陷结构进行表征的特色方法, 它是直接探测复合材料纳米尺度自由体积孔洞的大小、数量及分布最灵敏的方法, 是微结构研究中其他方法不可替代的. 而正电子在复合材料中的湮没特性基于电子偶素的形成与湮没, 当正电子进入内部电子密度较低的材料例如微孔介孔材料中时, 一部分正电子在热化阶段后期会与电离出的二次电子形成一种亚稳定结构——电子偶素 (positronium, Ps)^[15], 根据正电子和电子自旋方向的不同, Ps 可分为仲电子偶素 (p-Ps) 和正电子偶素 (o-Ps). p-Ps 易自猝灭, 寿命极短, 仅为 0.125 ns , 而 o-Ps 在真空中的本征寿命可达 142 ns . 通过测量 o-Ps 湮没的寿命, 就可以给出自由体积的大小、浓度及尺寸分布信息^[16]. 这对理解 MCF 和 PEI/MCF 纳米复合材料中孔径的演化具有重要意义.

2 实验

2.1 材料

本实验所用材料及试剂主要包括两亲性三嵌段共聚物 P123 (分子量 $M_w = 5800$, $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$, 购自 Sigma-Aldrich 公司), 1, 3, 5 三甲苯 (TMB)、聚乙烯亚胺 (PEI 分子量为 600, 99%, 购自上海阿拉丁生化科技有限公司), 硅酸四乙酯 (TEOS, 购自上海麦克林生化科技有限公司), 无水乙醇 (EtOH, 分析纯, 购自天津市致远化学试剂有限公司). 实验过程全程使用去离子水, 所有材料均没有经过进一步纯化.

2.2 样品制备

基于 Stucky 课题组^[17] 在 1999 年报道的方法合成了介孔氧化硅载体 MCF. 将 2.0 g 三嵌段共聚物 P123 溶解于 75 mL 1.6 mol/L 的 HCl 溶液中, 通过磁力搅拌器将溶液搅拌至澄清后加入 3.0 g TMB, 在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下继续搅拌 2 h . 之后将 4.4 g TEOS 加入所得溶液中, 继续搅拌 24 h , 将充分反应后的溶液转移至反应釜中, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下高温老化 24 h , 冷却后, 通过无水乙醇进行充分洗涤, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 h 后将得到的粉末转移至马弗炉中, 于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下煅烧 6 h , 最终得到介孔氧化硅载体 MCF.

其次, 用不同比例的 PEI 改性上述制得的 MCF 样品. 分别将 0.125 g (质量百分数为 20%), 0.33 g (质量百分数为 40%), 0.75 g (质量百分数为 60%), 2.0 g (质量百分数为 80%) 的 PEI 溶解在 20 mL $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的无水乙醇中 30 min , 之后分别加入 0.5 g 上述制得的 MCF 样品, 继续搅拌溶液至黏稠状, 然后将黏稠状混合物在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h . 将不同比例 PEI 改性的 MCF 样品分别命名为 MCF-20, MCF-40, MCF-60, MCF-80, 同时将同一条件下处理, 但不添加 PEI 的样品命名为 MCF-0.

2.3 测试

采用麦克 TriStar II 3020 在 77 K 下进行物理吸附分析, MCF 以及经 PEI 改性的样品每次测量前分别在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空条件下脱气 4 h . 采用多点 BET 法计算比表面积, 总孔容为相对压力为 0.99 时吸附的液氮体积, 通过 BJH 孔径

分布曲线得到孔径 (D_C) 和窗口尺寸 (D_W); 通过 JEM 2100 F 透射电子显微镜对介孔氧化硅载体 MCF 进行成像. 采用梅特勒托利多 TGA-DSC3+ 进行热重分析, 在氮气条件下, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 升温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$. 在美国尼高力公司 iS10 上获得 MCF 及经 PEI 改性样品的红外光谱图, 波数范围是 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, 光谱仪分辨率 4 cm^{-1} , 信噪比是 $50000:1$, 扫描 32 次.

PALS 测量采用了时间分辨率为 280 ps (能窗打开后的时间分辨率) 的 EG&G ORTEC 快慢符合方式, 所用正电子源是以 kapton 为衬底的 ^{22}Na 源. 为了收集孔洞内 o- Ps 的 3γ 湮没光子, 在进行测试时将终止道的恒比定时甄别器的下能窗窗口向下打开, 设置到合适值. 测量时, 正电子源位于两片相同的样品之间, 形成类三明治结构. 每个寿命谱的总计数达到 2.0×10^6 , 以保证良好的统计性. 得到的寿命谱采用通用软件 LT-9 进行四成分拟合.

3 结果与讨论

图 1(a) 显示了有机胺 PEI 修饰前后样品在 77 K 下的 N_2 吸附-脱附等温线. 根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 定义, 不同样品的吸附等温线为典型的 IV 型吸附等温线, 具有 H1 型回滞环, 即在相对低压下各等温线上存在滞后现象, 表明样品具有均匀的孔隙形态. 在负载质量分数为 60% 的 PEI 后, 大多数介孔被 PEI 填充, 但所有材料的吸附等温线仍保持典型的 IV 型等温线, 当负载质量分数为 80% 的 PEI 后, 通过肉眼可以观察到合成的样品是凝胶状而不是粉末状, 回滞环消失, 表明胺负载量超过了孔饱和, MCF 孔已被完全填充或堵塞.

采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔隙分析方法, 分别从 N_2 吸附等温线和解吸等温线得到样品的孔尺寸和窗口尺寸, 不同样品的比表面积和孔体积分别基于 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

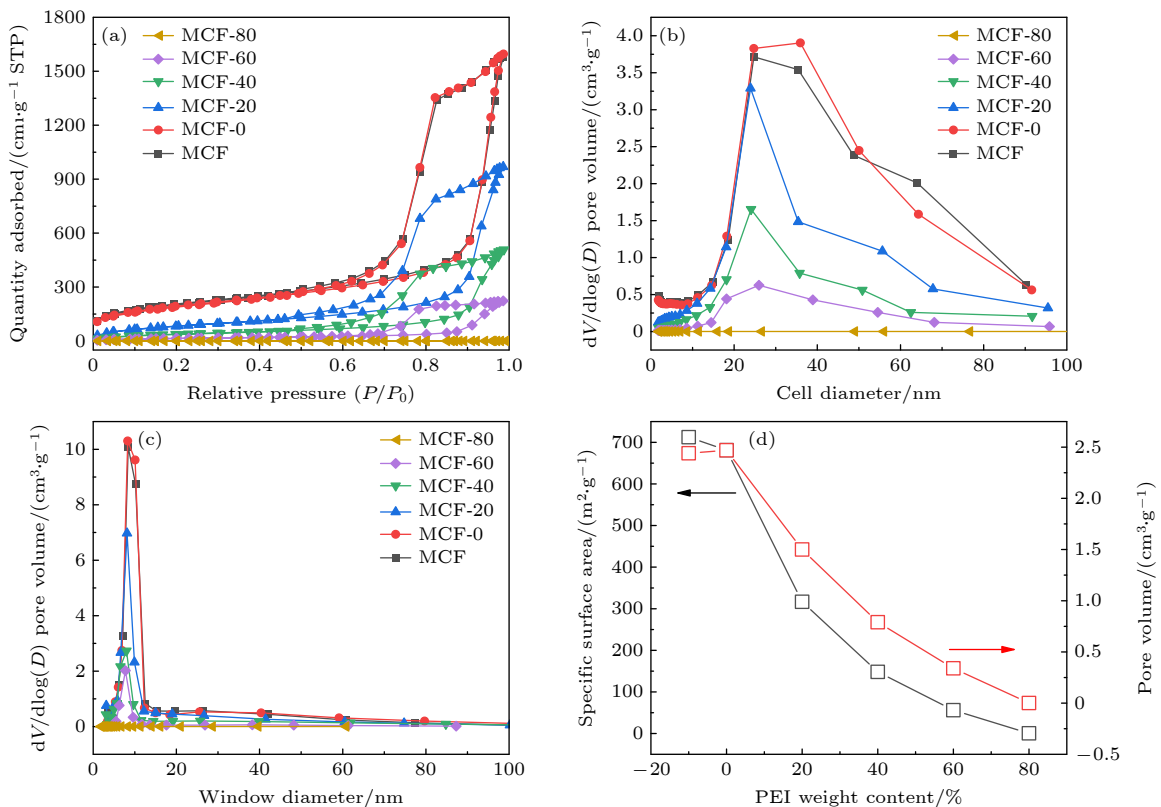


图 1 (a) PEI 改性前后 MCF 的 N_2 吸附-脱附等温线; (b) 由吸附曲线得到的孔尺寸; (c) 由脱附曲线得到的窗口尺寸; (d) $P/P_0 = 0.99$ 时, 采用 BET 方程和单点吸附法计算比表面积和孔体积

Fig. 1. (a) N_2 adsorption-desorption isotherms of MCF before and after PEI modification; (b) cell size from adsorption curve; (c) window dimensions obtained from desorption curves; (d) specific surface area and pore volume calculated by BET equation and single point adsorption measurement at $P/P_0 = 0.99$.

表面积分析方法和 $P/P_0 = 0.99$ 时的单点吸附测量, 如图 1(b)—(d) 所示. 其中 MCF 的 BET 表面积为 $712.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔直径为 35.93 nm , 窗口直径为 8.29 nm . 随着合成过程中 PEI 含量逐渐增加, 分子占据孔道更多的开放空间, 从而导致 N_2 吸附量减少, 比表面积和孔体积均随 PEI 含量的增加呈明显减小趋势. 而 PEI 浸渍 MCF 后孔径出现明显下降, 之后孔尺寸维持在 $23.93\text{--}25.98 \text{ nm}$ 之间, 窗径在 $7.75\text{--}8.14 \text{ nm}$ 之间, 几乎没有变化, 可能是由于 PEI 之间产生了孔道导致样品的孔径几乎不变.

从图 2(a) 可以发现, MCF 样品具有明显的无序介孔结构, 孔与孔之间通过窗口相互连接从而形成了一个连续的多孔通道网络, 这是 MCF 典型的形貌特征^[18]. 而加载质量分数为 60% 的 PEI 后, 仍然保留 MCF 的形态特征, 同时可以直观地看到孔尺寸明显减小, 证明 PEI 的加入对孔尺寸具有一定的影响, 但由于观察局限于微区而难以得到统计性的孔径大小结果.

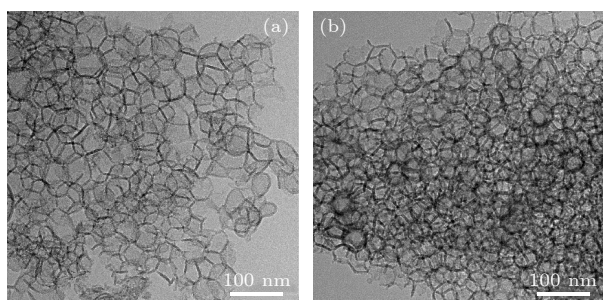


图 2 TEM 图像 (a) MCF; (b) MCF-60
Fig. 2. TEM images: (a) MCF; (b) MCF-60.

MCF 中实际 PEI 的质量分数可以通过不同样品的热重分析 (TGA) 曲线反映出来. 如图 3(a)

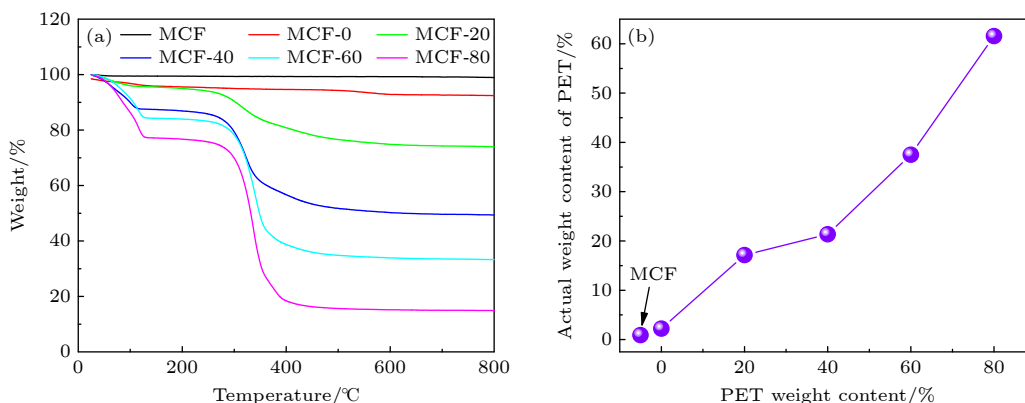


图 3 (a) 不同样品的 TGA 曲线; (b) 样品中的实际 PEI 含量
Fig. 3. (a) TGA curves of different samples; (b) actual PEI content in the studied samples.

所示, 所有样品的失重趋势相似, 当温度处于 $25\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时出现第一次失重, 这可能是由于水解吸、 CO_2 解吸或二氧化硅表面羟基脱水. 在 $250\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内出现第二次失重, 且随着 PEI 浸渍量的增加而显著增加, 这主要归因于 PEI 的分解和燃烧. 而在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上时没有观察到较明显质量损失, 表明介孔氧化硅 MCF 载体具有极好的热稳定性. 图 3(b) 为根据图 3 中的 TGA 曲线计算出的不同样品 PEI 的实际含量. 样品中 PEI 的实际含量明显低于浸渍溶液中的含量, 这可能是由于分子链高度支化的 PEI 具有一定的尺寸或体积, 使其在扩散到 MCF 载体的过程中具有一定的阻力^[19]. 为了进一步确认有机胺 PEI 是否浸渍在 MCF 的孔隙中, 记录了 MCF 以及不同含量的 PEI 浸渍 MCF 的傅里叶变换红外光谱图.

图 4 为不同含量的有机胺改性 MCF 的傅里叶变换红外光谱图, 包括载体 MCF 的光谱图进行对比. 可以看出, 加入有机胺之后, 原来属于 MCF 载体的峰仍然存在, 说明载体保持了原来的框架结构. $459, 814$ 和 1081 cm^{-1} 处的波峰是由 Si-O-Si 键的弯曲振动峰、对称和非对称伸缩振动峰引起的, 表明 PEI 的加入并没有影响 MCF 的结构^[20]. 1306 cm^{-1} 处的峰与 PEI 分子中的仲胺 N-H 键的拉伸振动有关, 1470 和 1570 cm^{-1} 处分别由 $-\text{NH}_2$ 的不对称弯曲和对称弯曲振动吸收峰引起^[21]. 而在 MCF 中的 1630 cm^{-1} 处观察到一个中等强度的峰值, 并且随着 PEI 浸渍量的增加, 物理吸附 H_2O 在 1630 cm^{-1} 处的吸收峰强度也逐渐增加, 这可能是由于胺类的引入增强了吸附剂对水的吸附能力^[22]. 此外, 在吸附剂的光谱中还发现了属于有机胺 PEI

的新特征峰,即由于 C—H 非对称拉伸和对称拉伸的伸缩振动峰出现在 2950 和 2840 cm^{-1} 处^[23],并且随着 PEI 加入量的增大,峰值逐渐增强,这也证实了 MCF 的孔表面被胺基硅烷官能化.同时,在 MCF 原始光谱中,由于硅烷醇或吸附水的 O—H 拉伸振动,在 3450 cm^{-1} 处观察到一个较强宽峰³,而在胺官能化的 MCF 光谱中,也出现了该峰,表明胺浸渍的 MCF 也含有硅烷醇或吸附水.但 MCF 中所显示的硅醇基团 (Si—O—H) 在 3746 cm^{-1} 处的峰值在胺浸渍 MCF 材料中未观察到,这证实了浸渍过程中二氧化硅表面的硅醇基团与胺基硅烷之间进行了反应,MCF 材料中引入了越来越多的胺,这些结果表明吸附剂的制备是成功的,这一结果也与热重结果相一致.

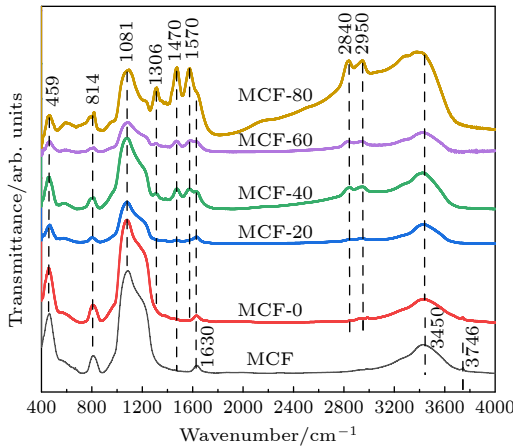


图 4 经过不同含量 PEI 溶液浸渍后的样品的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 4. Fourier transform infrared spectra of samples impregnated with PEI solution of different contents.

采用正电子湮没法研究了不同含量的有机胺改性 MCF 的微观结构缺陷,典型正电子寿命谱图如图 5 所示,由于 MCF 孔道内电子密度较低, o-Ps 的拾取湮没概率即 $\lambda_{\text{o-Ps}}$ 大大降低,这将导致 $\tau_{\text{o-Ps}}$ 的湮没寿命显著延长 ($\tau_{\text{o-Ps}} = 1/\lambda_{\text{o-Ps}}$).这种现象主要表现在正电子湮没寿命谱中计数较低的长寿命区.利用 LT 程序对寿命谱进行四寿命分析. τ_1 和 τ_2 分别代表 p-Ps 湮灭寿命和自由正电子湮没寿命^[24]. τ_3 和 τ_4 则对应于微孔和介孔中的 o-Ps 寿命,而 o-Ps 寿命是与孔尺寸密切相关的,因此,主要讨论 τ_3, τ_4 及其对应的相对强度 I_3, I_4 .

图 6(a), (b) 显示了不同含量 PEI 浸渍前后样品的寿命 τ_3, τ_4 及其相对强度 I_3, I_4 .可以看出,随

着 PEI 负载的增加, τ_3 和 τ_4 呈下降趋势,这可能是由于 PEI 分子进入孔道后,占据一部分孔道空间导致孔径的有效尺寸减小,使孔道内部电子密度增加,从而使得 o-Ps 的湮没率增大.此外, PEI 分子可能会与 MCF 载体的孔壁发生相互作用,这将进一步减小孔径大小.而 I_3 和 I_4 强度随负载量的变化显著, I_4 的强度从质量百分数为 0% 时的 9.7% 逐渐下降到质量百分数为 60% 时的 1.0%, I_3 的趋势与 I_4 正好相反,表明微孔的数量在不断增加.当 PEI 负载质量百分数为 80% 时,通过四寿命解谱发现 τ_4 和 τ_3 几乎接近,大约为 2 ns,于是将其单独进行三寿命解谱,发现 I_3 的强度是呈上升趋势的,这也间接证明了由于 PEI 的负载,孔尺寸逐渐减小,微孔数量逐渐增多.

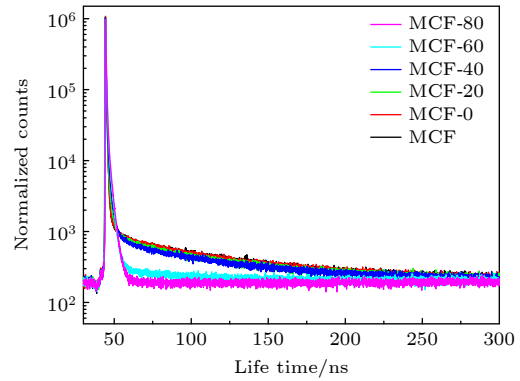


图 5 不同含量 PEI 浸渍前后样品的正电子湮没寿命谱图

Fig. 5. Positron annihilation lifetime spectra of samples with different PEI contents before and after immersion.

然而,由于 PALS 数据是在空气中所测,而在 2013 年 Wiertel 等^[25]发现 o-Ps 会在空气中发生淬灭从而导致湮没寿命降低,那么计算得到的介孔尺寸也会比实际尺寸偏小.先前通过正电子在纯气体中的湮没率校正了 SBA-15 所测得的寿命^[26],现在用同样的方法来校正 MCF 的寿命,之后通过 (1) 式来计算 MCF 骨架中的微孔尺寸:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \times \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2} \sin \left(\frac{2R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

其中 R 为微孔空腔半径, $\Delta R = 0.165 \text{ nm}$ 为电子层厚度.而此模型仅适用于半径小于 1 nm 的微孔,如果考虑 o-Ps 的自湮没,通过利用 Dull 等^[27]对方形管的 Tao-Eldrup 扩展模型,从而来计算 o-Ps 寿命与孔径之间的关系:

$$\lambda(T) = \lambda_A - \frac{\lambda_S - \lambda_T}{4} F(a, \delta, T) F(b, \delta, T) F(c, \delta, T), \quad (2)$$

$$F(x, \delta, T) = 1 - 2\delta/x + \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i\pi} \sin[(2i\pi\delta)/x] e^{(-\beta t^2)/(x^2 kT)}}{\sum_{i=1}^{\infty} e^{(-\beta t^2)/(x^2 kT)}}, \quad (3)$$

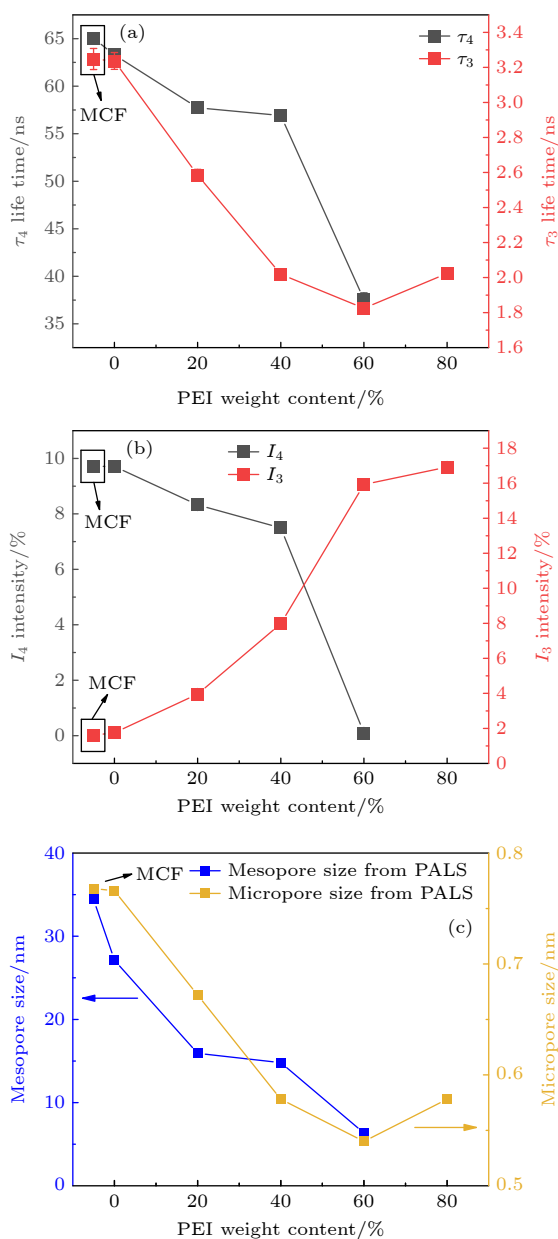


图6 (a) 不同样品中 o-Ps 的寿命; (b) 相对强度对 PEI 含量的依赖关系; (c) 校正寿命后得到的样品孔尺寸随 PEI 含量变化示意图

Fig. 6. (a) Lifetime of o-Ps in different samples; (b) dependence of relative intensity on PEI weight content; (c) diagram of sample hole size changing with PEI weight content obtained after life correction.

其中 a, b, c 是方形孔的边长; T 是绝对温度; $\beta = h^2/(16m) = 0.188 \text{ eV} \cdot \text{nm}^2$; 拟合参数 $\delta = 0.18 \text{ nm}$. 图 6(c) 为校正后所得孔尺寸, 随着 PEI 引入量的增加, 微孔和介孔尺寸呈现明显的下降趋势. 这和我们预期的结果相一致.

4 结论

本文合成了比表面积高达 $712.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $2.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的新型介孔氧化硅载体 MCF, 研究了有机胺 PEI 改性 MCF 对纳米尺度孔结构的影响. 在 PALS 的帮助下, 随着 PEI 的引入, MCF 中的微孔和介孔演化得到了清楚的揭示. TEM 结果表明, MCF 样品具有明显的无序介孔结构, 窗口相互连接形成了连续的多孔通道网络. 同时, N_2 吸附脱附结果表明有机胺 PEI 的引入会显著降低样品的比表面积和孔体积. 最后, 通过将 o-Ps 不同湮没寿命与不同尺度孔尺寸相关联, 利用 PALS 揭示不同范围内的空腔分布, 例如骨架微孔和介孔通道的尺寸变化, 从而更深入的表征 PEI/MCF 的微观结构演变, 这为理解 MCF 和 PEI/MCF 纳米复合材料中孔径的演化以及未来描述材料结构与其 CO_2 吸附能力之间的关系提供了有利的支撑.

参考文献

- [1] Song C F, Liu Q L, Ji N, Deng S, Zhao J, Li Y, Song Y J, Li H L 2018 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **82** 215
- [2] Xu X C, Song C S, Andresen J M, Miller B G, Scaroni A W 2002 *Energy Fuels* **16** 1463
- [3] Ma X L, Wang X X, Song C S 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 5777
- [4] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D 1998 *Science* **279** 548
- [5] Xiong H F, Zhang Y H, Wang S G, Liew K Y, Li J L 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 9706
- [6] Liu H, Wang G X, Liu J, Qiao S Z, Ahn H 2011 *J. Mater. Chem. A* **21** 3046
- [7] Zhang Z Y, Zuo F, Feng P Y 2010 *J. Mater. Chem. A* **20** 2206
- [8] Lu B W, Kawamoto K 2013 *J. Environ. Chem. Eng.* **1** 300
- [9] Belmabkhout Y, Serna-Guerrero R, Sayari A 2010 *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** 359
- [10] Kim S, Ida J, Gulians V V, Lin Y S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 6287
- [11] Wang L, Ma L, Wang A, Liu Q, Zhang T 2007 *Chin. J. Catal.* **28** 805
- [12] Zheng F, Tran D N, Busche B J, Fryxell G E, Addleman R S, Zemanian T S, Aardahl C L 2005 *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** 3099
- [13] Zelenak V, Halamova D, Gaberova L, Bloch E, Llewellyn P

- 2008 *Microporous Mesoporous Mater.* **116** 358
- [14] Mosquera M J, Pozo J, Esquivias L, Rivas T, Silva B 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **311** 185
- [15] Brandt W, Paulin R 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 193
- [16] Zaleski R 2015 *Nukleonika* **60** 795
- [17] Schmidt-Winkel P, Lukens W W, Yang P, Margolese D I, Lettow J S, Ying J Y, Stucky G D 2000 *Chem. Mater.* **12** 686
- [18] Schmidt-Winkel P, Lukens W W, Zhao D, Yang P, Chmelka B F, Stucky G D 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 254
- [19] Song T, Zhang P, Zhang C, Gong L L, Cao X Z, Wang B Y, Yu R S, Zhou W 2022 *Microporous Mesoporous Mater.* **334** 111761
- [20] Chen Q j, Fan F C, Long D H, Liu X J, Lian X Y, Qiao W M, Ling L C 2010 *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** 11408
- [21] Ouyang J, Zheng C H, Gu W, Zhang Y, Yang H M, Suib S L 2018 *Chem. Eng. J.* **337** 342
- [22] Klinthong W, Huang C H, Tan C S 2016 *Ind. Eng. Chem. Res.* **55** 6481
- [23] Ghoul M, Bacquet M, Crini G, Morcellet M 2003 *J. Appl. Polym. Sci.* **90** 799
- [24] Saito H, Hyodo T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 193401
- [25] Wiertel M, Surowiec Z, Budzyński M, Gac W 2013 *Nukleonika* **58** 245
- [26] Yin H, Song T, Peng X G, Zhang P, Yu R S, Chen Z, Cao X Z, Wang B Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 114101 (in Chinese) [尹昊, 宋通, 彭雄刚, 张鹏, 于润升, 陈喆, 曹兴忠, 王宝义 2023 物理学报 **72** 114101]
- [27] Dull T L, Frieze W E, Gidley D W, Sun J N, Yee A F 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 4657

Mechanism of regulating pore structure of polyethyleneimine modified mesoporous silica foam^{*}

Wang Rong¹⁾³⁾ Yang Jing^{1)†} Zhang Tao¹⁾²⁾ Yu Run-Sheng^{3)‡}
 Dong Jun-Cai³⁾ Zhang Peng³⁾ Cao Xing-Zhong³⁾⁴⁾
 Wang Bao-Yi³⁾⁴⁾ Yin Hao⁵⁾

1) (*College of Science, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710600, China*)

2) (*College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710600, China*)

3) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

4) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China*)

5) (*School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China*)

(Received 26 April 2023; revised manuscript received 31 May 2023)

Abstract

A novel mesoporous silica foam (MCF) with a specific surface area of 712.5 m²/g and a pore volume of 2.44 cm³/g is synthesized by using triblock copolymer poly (ethylene oxide, polypropylene oxide and ethylene oxide, P123) as template and TEOS (C₈H₂₀O₄Si) as silicon source. The effect of polyethyleneimine (PEI) modified MCF on nanoscale pore structure is studied by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) and conventional characterization methods, such as N₂ adsorption desorption, transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the synthesized MCF has an obvious disordered mesoporous structure, and a continuous porous network with window connection between the pores is formed. Meanwhile, it can be seen directly that PEI is successfully introduced into MCF pore channels. In order to evaluate the pore size and its distribution more comprehensively, the mechanism of positron annihilation which is highly sensitive to nanometer scale open volumes in PEI loaded MCF is studied. It is found that there are two long life components τ_3 and τ_4 , indicating the micropores and mesopores co-existing in the sample. Furthermore, the introduction of PEI molecules results in a significant decrease in τ_3 and τ_4 , and the lifetime values are then corrected by using the positron annihilation rate formula in pure gas to calculate the pore size. The results show that the pore size gradually decreases with the filling of the organic molecule PEI. This provides a new insight into the mechanism of regulating the pore structure of MCF by polyethyleneimine modification, as well as the characterization of pore structure in organic-modified mesoporous molecular sieves.

Keywords: mesoporous silica foam, positron annihilation lifetime spectroscopy, nano mesoporous

PACS: 81.16.Dn, 78.70.Bj, 81.07.Bc

DOI: 10.7498/aps.72.20230675

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12275299, 12075189), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2019YFA0210002), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2018M643813XB).

[†] Corresponding author. E-mail: yangjing10@xust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yursh@ihep.ac.cn

聚乙烯亚胺改性介孔氧化硅载体孔结构的调控机理

王荣 杨静 张涛 于润升 董俊才 张鹏 曹兴忠 王宝义 尹昊

Mechanism of regulating pore structure of polyethyleneimine modified mesoporous silica foam

Wang Rong Yang Jing Zhang Tao Yu Run-Sheng Dong Jun-Cai Zhang Peng Cao Xing-Zhong
Wang Bao-Yi Yin Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 168104 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230675

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230675>

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

介孔内太阳盐凝固特性的尺度效应和结构效应分析

Influence of mesoporous size and structure on heat transport characteristics of mixed nitrate
物理学报. 2022, 71(11): 110503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212388>

介孔尺度及结构对混合硝酸盐热输运特性的影响

Influence of mesoporous size and structure on heat transport characteristics of mixed nitrate
物理学报. 2022, 71(3): 030503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211276>

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>

带有多孔二氧化硅间隔层的导模共振光栅实现染料激光器发射增强

Enhanced dye lasing emission by guided-mode resonance grating with mesoporous silica as spacing layer
物理学报. 2021, 70(1): 014201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201017>

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>

光子角动量在环形金属纳米孔异常透射过程中的作用

Role of optical angular momentum in enhanced transmission process of plasmonic coaxial nanoring aperture
物理学报. 2019, 68(7): 077801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182017>