

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

李重阳 赵宾 张俊伟

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

Li Chong-Yang Zhao Bin Zhang Jun-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067805 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211814

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211814>

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

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>

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>

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>

三元Hf-C-N体系的空位有序结构及其力学性质和电子性质的第一性原理研究

First-principles study of vacancy ordered structures, mechanical properties and electronic properties of ternary Hf-C-N system

物理学报. 2021, 70(21): 216101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210244>

基于载流子猝灭模型的闪烁体发光非线性效应理论分析及实验验证

Theoretical analysis and experimental verification of scintillator luminescence nonlinearity based on carrier quenching model

物理学报. 2021, 70(24): 242901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210820>

白光发光二极管用SrGdLiTeO₆:Eu³⁺红色荧光粉的浓度猝灭和温度猝灭行为

Concentration and thermal quenching of SrGdLiTeO₆: Eu³⁺ red-emitting phosphor for white light-emitting diode

物理学报. 2018, 67(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181523>

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

李重阳^{1)†} 赵宾^{2)‡} 张俊伟¹⁾

1) (华北水利水电大学电力学院, 郑州 450045)

2) (中原工学院理学院, 郑州 450007)

(2021 年 9 月 29 日收到; 2021 年 11 月 29 日收到修改稿)

以 P123 为结构导向剂、TEOS 为硅源制备了有序介孔二氧化硅 SBA-15, 并以此为模板制备了有序介孔碳 (OMC). 小角 X 射线衍射、高分辨透射电子显微镜和 N_2 吸附/脱附等测试结果均证实 SBA-15 与 OMC 具有高度有序的孔结构、相对较高的比表面积, 且孔洞平均尺寸分别约为 7.5 nm 和 3.3 nm. 分别采用固相反应法和浸渍填充法制备了 OMC/SBA-15 复合材料和 OMC@SBA-15 及 CuO@SBA-15 复合材料. 随着 OMC 和 CuO 质量分数的增大, 3 种复合材料中 o-Ps 寿命 τ_4 和其强度 I_4 均减小. o-Ps 湮没率 λ_4 随 OMC 和 CuO 质量分数的变化可用一条或两条直线很好地拟合, OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 及 CuO@SBA-15 复合材料中反应速率常数 k 分别为 $(2.39 \pm 0.44) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ / $(6.65 \pm 0.94) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $(2.28 \pm 0.19) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $(8.76 \pm 0.47) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 因此, 3 种复合材料中 τ_4 及 I_4 降低是由于电子偶素与碳、铜元素在介孔内或孔表面发生了化学猝灭和禁止效应. 同时, 电子偶素也是一种检测多孔材料中孔隙结构的有效探针.

关键词: 正电子湮没谱学, 有序介孔结构, 电子偶素, 化学猝灭

PACS: 78.70.Bj, 87.16.dp, 34.80.Lx, 33.50.Hv

DOI: 10.7498/aps.71.20211814

1 引言

SBA-15 催化剂, 相比于其他多孔硅酸盐基质, 具有优越的特性, 如高度有序的二维六角形结构、大的表面积、可变的孔径、高的热稳定性, 尤其是其框架结构决定的电子离域能力^[1-4]. 同时, 介孔二氧化硅材料常通过有机功能化来提高其应用性能, 如染料的吸附能力^[5,6]、烟气中汞的吸附^[7]及重金属离子的吸附^[8,9]等. 但多孔催化剂的催化性能不仅与孔洞结构有关, 还与孔洞内的化学环境有关, 越来越多的研究者通过掺杂碳或金属氧化物改变孔洞内及表面活性位点来提高其催化活性^[10-14]. 目

前, 针对纳米 OMC(CuO)/SBA-15 催化剂微观结构的研究较少, SBA-15 介孔结构, 特别是其介孔孔道中封闭环境, 对掺杂元素的聚集、稳定性和理化性质的影响有待进一步研究^[15].

正电子湮没寿命技术可以较直观且定量地提供如点阵空位、空位团等微观缺陷构型、浓度以及缺陷周围的化学环境等信息, 是研究材料微观缺陷结构的重要手段^[16]. 电子偶素作为正电子研究领域中的一个较为先进且灵敏的探针, 对微孔尺寸的位置非常敏感. 多孔材料中, o-Ps 一般在材料的孔洞中形成, 其湮没行为受制于孔结构^[17]. 当 o-Ps 被局限于孔内, 它将从孔壁上俘获一个电子, 通过放出 2γ 射线的方式发生湮没, 该过程被称为拾取

* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 11805295, 11905063) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lichongyang@ncwu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhaobin@znt.edu.cn

湮没. 对于孔半径小于 1 nm 的孔, 因拾取湮没, o-Ps 的寿命将被缩减为 1—20 ns, 这跟孔尺寸是紧密相关的. 而电子偶素发生湮没的可能性与 o-Ps 强度相关, 即 o-Ps 强度能够反映孔密度的有关信息. 所以, 电子偶素的形成与湮没, 特别是 o-Ps , 通常被用于孔结构表征, 且人们已经建立了 o-Ps 拾取湮没的寿命和孔径间的准球形 Tao-Eldrup 模型^[18,19]. 同时, o-Ps 原子也对分散在孔洞表面的活性成分非常敏感, 活性成分中心可能会发生化学猝灭、禁止效应, 甚至导致 Ps 的自旋转换, 或者与 Ps 发生反应形成复合物. 所有这些过程均对 o-Ps 的寿命存在影响, 也可能降低 Ps 的形成概率^[20,21]. 因此, 多孔材料由于具有丰富且尺寸较大的孔洞, 是研究 Ps 形成和湮没机制较理想的材料^[22–24].

本文首先制备了有序介孔二氧化硅 SBA-15 及以其为模板的有序介孔碳 (OMC), 并采用小角 X 射线衍射、高分辨透射电镜、 N_2 吸附/脱附等测试对其进行孔洞结构表征. 同时, 分别通过固相反应法和浸渍法制备了 OMC/SBA-15 复合材料和 OMC@SBA-15 及 CuO@SBA-15 复合材料. 在本项工作中, 采用了两种特别的核技术手段: 正电子湮没寿命技术和多普勒展宽技术. 通过正电子湮没寿命谱, 能够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俘获的化学环境.

2 样品制备

2.1 有序介孔二氧化硅

参考文献^[25]制备有序介孔二氧化硅. 称 2 g 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物 (PEO-PPO-PEO, P123), 0.12 mol (11.823 g) 浓盐酸, 3.35 mol (60.026 g) H_2O , 0.0205 mol (4.271 g) 正硅酸乙酯 (TEOS). 将 P123、浓盐酸和去离子水混合物在 35 °C 条件下均匀搅拌约 80 min. 然后加入 TEOS, 继续保持在 35 °C 条件下磁力搅拌 24 h, 将混合物转移至高压反应釜并放入恒温箱, 在 100 °C 下静置 24 h. 待其自然冷却, 经过滤, 干燥 24 h 后, 以 1 °C/min 的速率升至 550 °C 并焙烧 6 h, 最终得到二氧化硅 SBA-15.

2.2 有序介孔碳

OMC 常规制备方法是根据 Ryoo 的硬模板法^[26], 步骤如下: 首先, 将 1 g 制备得到的 SBA-15、0.25 g 蔗糖、5 g 去离子水和 0.14 g 硫酸混合均匀. 然后, 将混合物被置于 100 °C 恒温箱中保持 6 h, 再将温度升至 160 °C 再保持 6 h. 接下来, 再次添加 0.8 g 蔗糖、0.09 g 硫酸和 5 g 去离子水至混合物中, 混合均匀, 并重复上述步骤. 将得到的焦炭/SBA-15 混合物在管式炉中碳化, 即 N_2 气氛下, 900 °C 条件下保持 5 h. 之后, 采用质量分数为 5% 的 HF 溶液在室温下去除 SBA-15 模板. 最后, 经过滤、去离子水和乙醇洗涤, 100 °C 干燥 24 h 后, 得到 OMC.

2.3 OMC/SBA-15 复合材料

采用固相混合法, 将介孔碳 OMC 与 SBA-15 按不同的质量分数混合, 混合粉末在玛瑙研钵中研磨 2 h, 之后在 6 MPa 压力下保持 5 min, 压制成 15 mm 直径和 1.5 mm 厚的圆片状样品. 为便于后续测试, 该圆柱形样品在 100 °C 恒温箱中干燥. 最终得到 OMC 质量分数分别为 0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 4%, 6%, 8% 的 OMC/SBA-15 复合材料.

2.4 OMC@SBA-15 复合材料

采用浸渍填充法, 类似 2.2 节中 OMC 制备, 此次只需单次填充即可. 步骤如下: 首先, 1 g SBA-15、不同质量的蔗糖、5 g 去离子水和 0.14 g 硫酸混合均匀. 然后, 将混合物置于 100 °C 恒温箱中保持 6 h, 之后升温至 160 °C 再保持 6 h. 将得到的焦炭@SBA-15 混合物在管式炉中碳化, 即 N_2 气氛下, 900 °C 温度下保持 5 h, 得到 OMC 质量分数分别为 0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 4%, 6%, 8% 的 OMC@SBA-15 复合材料.

2.5 CuO@SBA-15 复合材料

采用浸渍填充法制备 SBA-15, 添加 TEOS 搅拌 5 min 后, 将不同质量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入混合液中, 后续与 2.1 节一致. 得到 CuO 质量分数分别为 0%, 1%, 1.5%, 2%, 3%, 4%, 6% 的 CuO@SBA-15 复合材料.

3 实验结果与讨论

3.1 小角 X 射线衍射结果

图 1 是有序介孔碳和其模板二氧化硅的小角 X 射线衍射谱图. 二氧化硅模板具有典型二维六角柱形结构的特征衍射峰, 依次被标记为 (100), (110) 和 (200). 相同的衍射峰也可在制备的 OMC 中被观察到, 该结果证实本文制备的碳与其模板有序介孔二氧化硅具有一致的孔结构规律. 制备的碳几乎完全复制了有序介孔二氧化硅的孔结构, 具有与碳纳米管相似的管状形貌.

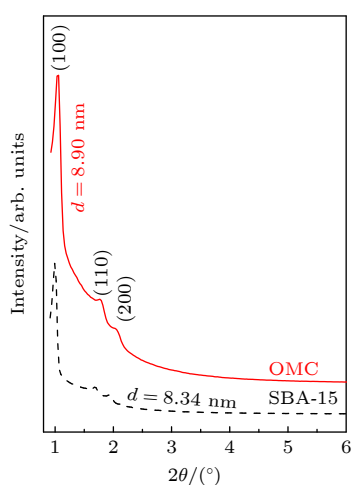


图 1 有序介孔碳和其模板二氧化硅的小角 X 射线衍射谱图

Fig. 1. Small angle X-ray diffraction measurement of synthesized ordered mesoporous carbon and its template silica.

有序介孔碳和二氧化硅的周期型间隔可以采取小角 X 射线衍射的 (100) 主衍射峰位根据 Bragg 公式估算出:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

得到有序孔的孔间隔被标记在图 1 中, 对应有序介孔碳和二氧化硅模板分别是 8.90 nm 和 8.34 nm. 介孔碳中较大的周期型间隔表明以二氧化硅为模板制备的有序介孔结构出现轻微坍塌.

3.2 扫描电子显微镜和电子衍射谱结果

为观察制备样品的形貌和元素信息, 对其进行扫描电子显微镜和电子衍射谱测试, 如图 2 所示. 扫描电子显微镜结果表明二氧化硅模板和介孔碳材料具有相似的颗粒形貌, 呈 0.6 μm 长和 0.2 μm 宽的珠状链条形貌. 另外, 介孔碳材料的电子衍射

谱表明本文制备的样品中几乎全部是碳元素, 仅有极少量的二氧化硅在孔壁残留. 这些结果证实几乎没有二氧化硅模板的有序介孔碳材料得到了成功制备.

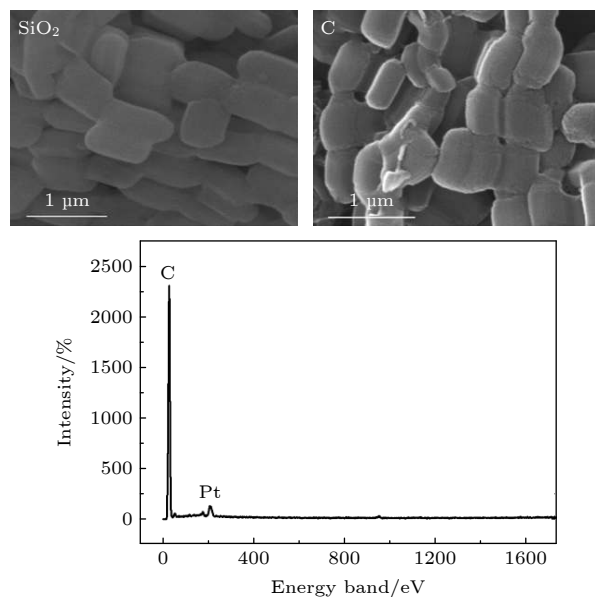


图 2 有序介孔碳和其模板二氧化硅的扫描电子显微镜照片及介孔碳的电子衍射谱

Fig. 2. Scanning electron microscopy and electron diffraction spectroscopy measurement of synthesized ordered mesoporous carbon and its template silica.

3.3 高分辨透射电子显微镜结果

图 3 为有序介孔碳和其模板二氧化硅的高分辨透射电子显微镜图片, 分别从两个特殊方向非常直观地展示两种材料的孔结构 (平行及垂直于孔排列方向). 显然, 两种样品均具有有序的孔结构, 与小角 X 射线衍射测试结果一致. 如图 3 所示, 二氧化硅模板和介孔碳材料的二维六角柱形孔结构可以清晰被观察, 且其孔径分别为 8 nm 和 3.8 nm. 与二氧化硅模板的有序孔结构相比, 介孔碳材料的孔壁有略微的坍塌. 这一结果可能是采用 HF 溶液去除模板或者煅烧过程中导致孔结构的破坏, 也可能是由于制备介孔碳过程中碳源的重新排列导致.

3.4 N₂ 吸附/脱附结果

对制备的有序介孔碳及其二氧化硅模板在 77 K 条件下进行了 N₂ 吸附/脱附等温线测试, 以便定量得到更多的孔结构参数, 如孔尺寸、孔体积和表面积. 如图 4 所示, 根据国际纯粹与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied

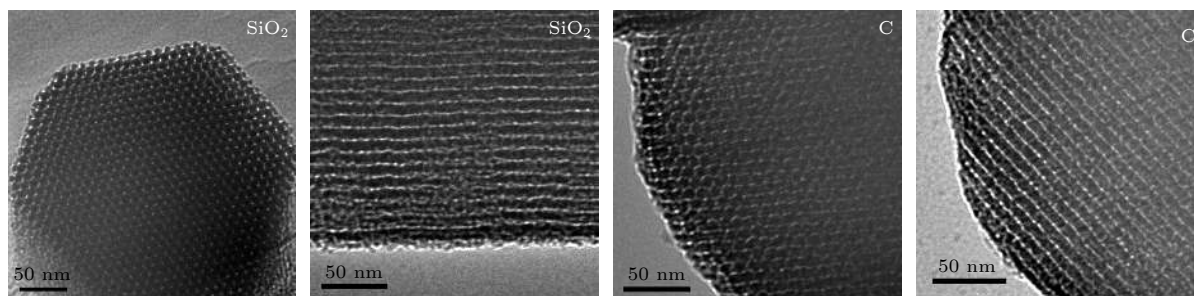


图3 有序介孔碳和其模板二氧化硅的高分辨透射电子显微镜图

Fig. 3. High resolution transmission electron microscopy measurement of synthesized ordered mesoporous carbon and its template silica.

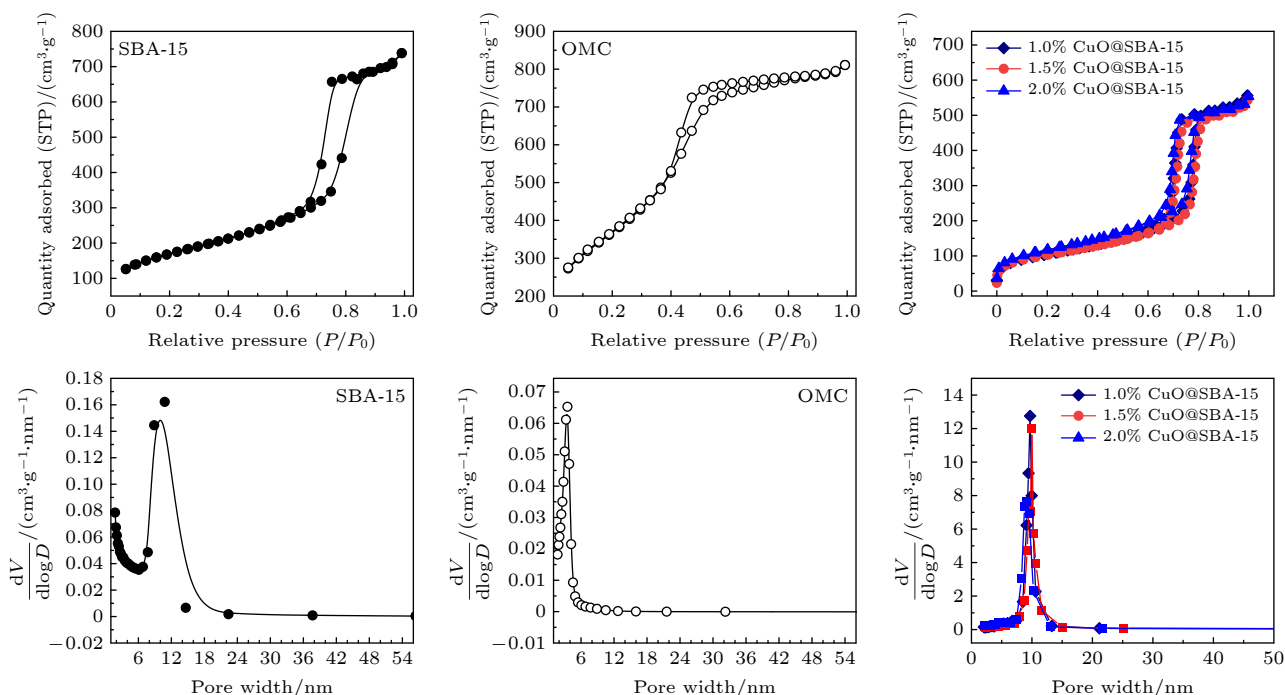


图4 有序介孔碳、其模板二氧化硅及CuO质量分数分别为1%、1.5%、2%的CuO@SBA-15复合材料的N₂吸附/脱附等温线及相应的孔径分布(STP代表标准状况)

Fig. 4. N₂ adsorption and desorption measurement of synthesized ordered mesoporous carbon, its template silica and CuO@SBA-15 composite materials with the CuO weight content of 1%, 1.5%, 2% (STP, standard temperature and pressure).

Chemistry, IUPAC) 分类^[27], 有序介孔碳及其模板二氧化硅的吸附/脱附等温线均为典型的IV型曲线, 在相对压强 P/P_0 约0.4—0.8范围内具有清晰的毛细凝聚现象, 这是介孔尺寸的特征现象. 根据Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型^[25], 采取有序介孔碳及其模板二氧化硅的吸附曲线可得到其相对应的孔尺寸分布(图4), 有序介孔碳材料及其模板二氧化硅的平均孔径约为3.3 nm和7.5 nm, 相对孔体积约为1.276 cm³/g和11.125 cm³/g. 根据Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型^[28], 有序介孔碳的比表面积高达1214.94 m²/g, 远远高于其模板二氧化硅的597.92 m²/g. 这里小孔X射线衍

射、扫描电子显微镜、电子衍射谱、高分辨透射电子显微镜和N₂吸附/脱附的测试结果均表明本文所制备的OMC具有高度有序的介孔结构、相对较高的孔体积和比表面积.

同时, 本文在相同条件下对质量分数为1%的CuO@SBA-15、质量分数为1.5%的CuO@SBA-15和质量分数为2%的CuO@SBA-15等3种复合材料分别进行了N₂吸附/脱附等温线测试. 如图4所示, 随着CuO填充量的增大, CuO@SBA-15复合材料的孔径分布左移, 表明该复合材料的孔径逐渐减小. 根据BJH模型, 可得3种复合材料的平均孔径依次为9.24 nm, 9.21 nm和8.13 nm,

略大于 SBA-15 基体的孔径 (约为 7.5 nm), 这可能是因为合成 CuO@SBA-15 复合材料过程中加入的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有一定扩孔的作用. N_2 吸附/脱附测试结果表明, 随着填充量的增大, 复合材料中孔径依次减小.

3.5 正电子湮没寿命结果

为研究电子偶素在 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 及 CuO@SBA-15 复合材料中的化学猝灭, 本文对有序介孔二氧化硅 SBA-15、OMC 及不同 OMC、CuO 质量分数的 OMC/SBA-15、OMC@SBA-15、CuO@SBA-15 复合材料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^[29] 进行分析. 在分析之前, 寿命谱的平均辐射基底已经被扣除.

图 5 为有序介孔二氧化硅和有序介孔碳经归一化峰处理后的正电子湮没寿命谱图, SBA-15 有一个相对较长的“尾巴”. 根据 PATFIT 程序^[29], 有序介孔二氧化硅模板的寿命谱可分离出 4 个寿命成分: 两个短寿命成分 τ_1 (161 ps) 和 τ_2 (510 ps), 可以看作自由正电子/p-Ps 湮没和正电子在空位和空位团内湮没的结果. 两个较长的寿命成分 τ_4 (120 ns) 和 τ_3 (7.4 ns) 显然是 o-Ps 在 SBA-15 材料中二维 $P6mm$ 六角介孔柱状孔管道和管道-管道间的连接管内湮没的结果^[30].

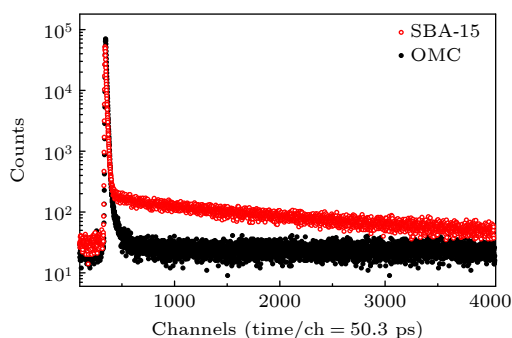


图 5 二氧化硅模板和有序介孔碳经归一化峰处理后的正电子湮没寿命谱图, 其中每道时间值为 50.3 ps

Fig. 5. Positron annihilation lifetime spectrum of the normalized peak of synthesized ordered mesoporous carbon and its template silica, the time value of each channel (time/ch) is 50.3 ps.

根据寿命-孔径 R 间的理论模型, 由拟合得到的 o-Ps 寿命可估算出二氧化硅孔尺寸. 对于较短的 o-Ps 寿命 τ_3 , 根据基于准球形 Tao-Eldrup 模型^[18,19] 得到其对应的孔径约为 0.64 nm. 但是对于

较长的寿命成分 τ_4 , 该模型不再适合, 这是因为材料的孔洞很大, 以致较多部分 o-Ps 将会通过放出 3γ 射线的形式发生自湮没. 所以, 上述 Tao-Eldrup 模型需要被修订. 根据 Dull 等^[31] 和 Goworek 等^[32] 拓展的 Tao-Eldrup 模型, 孔径分别约为 7.2 nm, 8.6 nm. 比较得知, Dull 等^[31] 拓展的 Tao-Eldrup 模型得到的孔径与 N_2 吸附/脱附测试得到的结果更接近. 所有测试结果表明有序介孔二氧化硅得到成功制备.

而对于制备的 OMC, 它同样也包含有序介孔结构. 但是, 该材料不存在二氧化硅模板中较长的 o-Ps 寿命成分 τ_4 , 仅有 3 个寿命成分: 两个较短寿命成分 τ_1 (241 ps), τ_2 (478 ps) 和一个相对较长寿命 τ_3 (3.4 ns), 且拥有相对较低的寿命强度 I_3 (1.4%). 图 5 较明显地展示出 OMC 和 SBA-15 两种有序介孔材料的正电子湮没寿命谱中正电子寿命成分的不同分布.

为探究 OMC 中较长寿命成分 τ_4 消失的原因, 及电子偶素与活性物质间的作用形式, 本文制备了不同 OMC 和 CuO 质量分数的 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 及 CuO@SBA-15 复合材料, 并对这 3 种复合材料进行了正电子湮没寿命谱学测试.

3.5.1 CuO@SBA-15 复合材料的正电子湮没寿命结果

当不同质量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 通过浸渍法被添加到 SBA-15 中, 经空气中烧结后, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 变成 CuO 颗粒镶嵌到 SBA-15 中, 所有 CuO@SBA-15 复合材料均在相同条件下进行制备. 图 6 为不同 CuO 质量分数的 CuO@SBA-15 复合材料中 o-Ps 寿命 τ_3 , τ_4 及其强度 I_3 , I_4 的变化, 随着 CuO 质量分数由 0 增大到 6%, 较长寿命成分 τ_4 从 95.6 ns 快速降低到 16.8 ns. SBA-15 中包含二维六方的管状孔, 且孔周围只有 SBA-15 颗粒. 在 SBA-15 中通过浸渍法添加 CuO 后, 孔隙逐渐被 CuO 颗粒填充或包围. 根据 Dull 拓展的 Tao-Eldrup 模型^[31], 由正电子湮没寿命可得到 0, 1%, 1.5%, 2%, 3%, 4% 及 6% CuO/SBA-15 复合材料的孔径分别为 7.2, 5.7, 3.8, 3.2, 2.4, 2.0 和 1.8 nm. 同时, 质量分数分别为 1%, 1.5% 和 2% 的 CuO@SBA-15 复合材料的 N_2 吸附/脱附测试得到的平均孔径逐渐减小, 与正电子湮没寿命谱仪测试中正电子寿命的变化趋势一致, 结果表明正电子湮没寿命同样能反映实际孔洞尺寸的变化.

但是, 由正电子湮没寿命测试拟合得到的平均孔径明显低于 N_2 吸附/脱附测试结果, 说明 CuO 对表征孔洞大小的探针 o-Ps 还存在一定的化学猝灭效应. 因此, τ_4 降低可能是由于 CuO 颗粒对 o-Ps 的化学猝灭效应和孔洞尺寸减小共同引起的. 值得注意的是, 随 CuO 质量分数由 0 增大到 6%, 复合材料中第 3 寿命值 τ_3 由 7.9 ns 降至 3.8 ns, 这可能是由于 CuO 颗粒在 SBA-15 管道内堆积, 导致 SBA-15 基底中介孔尺寸的缩减 [23,33].

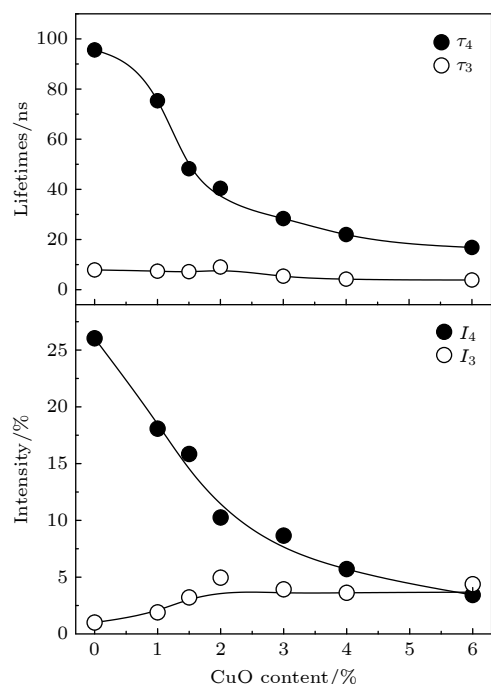


图 6 不同 CuO 质量分数的 CuO@SBA-15 复合材料中 o-Ps 寿命 τ_3 , τ_4 及其强度 I_3 , I_4 的变化
Fig. 6. Variation of τ_3 , τ_4 , I_3 , I_4 with the weight content of CuO in CuO@SBA-15 components.

o-Ps 猝灭的原因有多种可能, 如化学猝灭, 即 o-Ps 与活性物质从化学结合到分子状态的湮灭过程, 可以导致 o-Ps 寿命的降低, 此外, 大多数的活化物质也可能对电子偶素的形成存在一定的抑制作用, 即活性物质抑制 o-Ps 形成的禁止效应, 导致 o-Ps 强度的降低. 另一种可能是通过电子交换产生电子偶素的自旋转换, 使一定量的 o-Ps 转换成 p-Ps. 这一过程也会导致 o-Ps 寿命和强度的降低. 因此, 仅从正电子湮没寿命测量结果分析, 本文无法证明 o-Ps 猝灭的类型 [34].

因此, 本文对 CuO@SBA-15 复合材料同时进行了多普勒展宽谱测试, 得到 S 参数随 CuO 质量分数的变化关系. 如图 7 所示, 随着 CuO 质量分数的增大, S 参数从 0.514 下降至 0.487. 而 S 参数

一般与 p-Ps 强度的变化相统一, S 参数的降低, 表明 CuO@SBA-15 复合材料中电子偶素的强度也呈下降趋势, 揭示出 CuO 活性物质对 o-Ps 形成还存在一定的禁止效应. 因此可得出 CuO/SBA-15 复合材料中较长寿命成分及其强度的降低是因为化学猝灭和禁止效应.

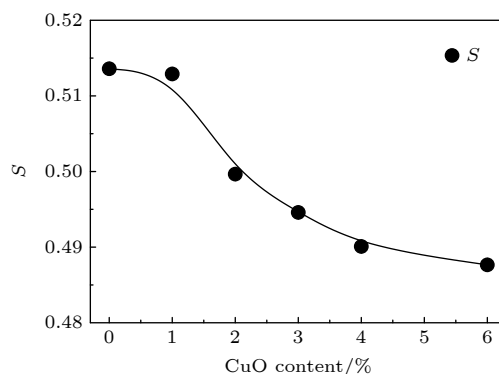


图 7 不同 CuO 质量分数的 CuO@SBA-15 复合材料中 S 参数的变化
Fig. 7. Variation of S parameter with the weight content of CuO in CuO@SBA-15 components.

因化学猝灭效应作用的 o-Ps 湮没速率 λ_{o-Ps} (o-Ps 寿命的倒数) 的变化可以表示为

$$\lambda_{o-Ps} = \lambda_{o-Ps}^0 + k[M], \quad (2)$$

其中, $[M]$ 为化学药剂的浓度, 单位为 mol/g, 即不同添加物在 SBA-15 基底中的浓度; λ_{o-Ps}^0 是不存在化学药剂的情况下 o-Ps 的湮没速率 [22]; k 则是电子偶素猝灭效应的反应速率常数. 图 8 中所有数据可以用一条直线进行拟合, 其拟合直线的斜率为 $(8.76 \pm 0.47) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 即电子偶素猝灭效应的反应速率常数 k .

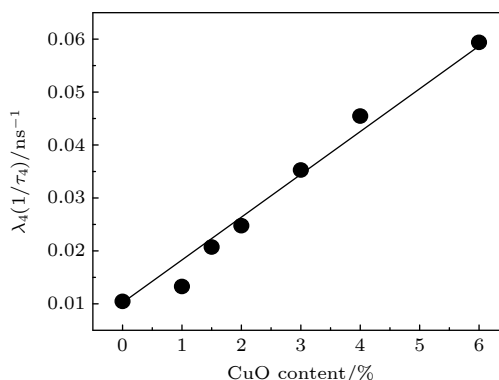


图 8 不同 CuO 质量分数的 CuO@SBA-15 复合材料中 $\lambda_4(1/\tau_4)$ 的变化
Fig. 8. Variation of $\lambda_4(1/\tau_4)$ with the weight content of CuO in CuO@SBA-15 components.

结果表明, CuO@SBA-15 复合材料中 CuO 活性物质对 o-Ps 存在强烈的猝灭效应. 由多普勒展宽谱得出 S 参数的降低排除了电子偶素发生自旋转换的可能性. 可得出 o-Ps 寿命及其强度的降低是 CuO 对 o-Ps 的化学猝灭和禁止效应. 而 N_2 吸附/脱附测试中 CuO@SBA-15 复合材料的平均孔径随着 CuO 质量分数的增大而减小, 也是导致 o-Ps 寿命及其强度降低的另一个因素.

3.5.2 OMC/SBA-15 和 OMC@SBA-15 复合材料的正电子湮没寿命结果

图 9 为 OMC/SBA-15 和 OMC@SBA-15 复合材料中 o-Ps 寿命 τ_3 , τ_4 , τ'_3 , τ'_4 随 OMC 质量分数增大的变化关系, 其中 τ_3 , τ_4 为浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料的测试结果, τ'_3 , τ'_4 为固相混合法制备 OMC/SBA-15 复合材料的测试结果. 当 OMC 与 SBA-15 混合形成复合材料后, o-Ps 的较短寿命成分 τ_3 几乎保持不变, 这主要是因为 OMC 具有高电导率, 质量分数为 20% 的 OMC/ γ - Al_2O_3 复合材料的电导率高达 2.9×10^2 S/m^[35], 电子偶素很难在任何导电甚至半导体材料中形成, 即高导电性材料对 Ps 存在强烈的猝灭和禁止效应. 因为 OMC 的高导电性, 即较高的电子迁移率, 使得 OMC/SBA-15 和 OMC@SBA-15 样品中形成的 o-Ps 很难进入 SBA-15 中二维六角管道-管道的连接道内, 而第 3 寿命成分即 o-Ps 在颗粒-颗粒间组成的微孔洞内湮没. 因此, OMC/SBA-15 及 OMC@SBA-15 中第 3 寿命成分大小接近.

在两种 OMC 与 SBA-15 复合材料中, τ_4 和 τ'_4 随着 OMC 质量分数的增大急剧减少. 以固相混合法制备的 OMC/SBA-15 复合材料为例, 当 OMC 质量分数从 0% 增大到 8% 时, 相对较长寿命 τ'_4 很明显从 106.0 ns 下降至 10.4 ns, 这一结果显然是添加的 OMC 活性成分对 Ps 的猝灭效应. 同时, 结合 N_2 吸附/脱附曲线结果, 得到有序介孔碳和有序介孔二氧化硅的平均孔径约为 3.3 nm 和 7.5 nm, 而纯 SBA-15, 0.1%, 0.5%, 1% 和 2% OMC/SBA-15 复合材料中正电子湮没寿命测试得到的孔径分别为 7.2 nm, 3.8 nm, 2.4 nm, 1.9 nm 和 1.7 nm. 两种测试结果进一步确认复合材料中发生了电子偶素的化学猝灭, 导致正电子湮没寿命谱测试拟合得到的孔径尺寸变小. 如图 9 所示, 随 OMC 质量分数的增大, τ'_4 在 OMC 质量分数为 2% 时分为两个阶段. 第一阶段, 当 OMC 质量分数低于 2%

时, τ'_4 由 106.0 ns 急剧降低至 18.1 ns, 跨度高达 87.9 ns. 第二阶段, OMC 的质量分数高于 2%, τ'_4 逐渐由 18.1 ns 降至 10.4 ns, 下降幅度仅为 7.7 ns. 而两个阶段 τ'_4 的不同下降速率表明 Ps 在 OMC-SBA-15 复合材料中的猝灭可能与 OMC 的分散状态有关.

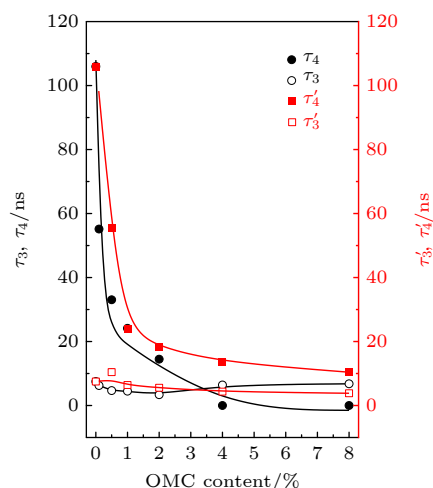


图 9 不同 OMC 质量分数的 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复合材料中 o-Ps 寿命 τ_3 , τ_4 , τ'_3 , τ'_4 的变化, 其中 τ_3 , τ_4 为浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料的测试结果, τ'_3 , τ'_4 为固相混合法制备 OMC/SBA-15 复合材料的测试结果

Fig. 9. Variation of τ_3 , τ_4 , τ'_3 , τ'_4 parameter with the weight content of OMC in OMC/SBA-15 and OMC@SBA-15 components. τ_3 , τ_4 for the results of OMC@SBA-15 component synthesized by impregnation method, τ'_3 , τ'_4 for that of OMC/SBA-15 component synthesized by solid state method.

而浸渍填充法制备的 OMC@SBA-15 复合材料的结果与上述固相反应法制备的复合材料极其相似. 如图 9 所示, 当 OMC 质量分数从 0% 增大到 8%, 相对较长寿命 τ_4 很明显从 106.0 ns 下降至 0 ns. 值得注意的是, 当 OMC 质量分数达到 4% 时, OMC@SBA-15 复合材料中相对较长寿命成分 τ_4 及其对应强度已经降为 0. 该结果进一步证实分散在孔洞表面的活性成分 OMC 对 Ps 存在较强烈的猝灭效应, 这可能是由于浸渍填充法使得 OMC 在 SBA-15 基体中得到更大程度的分散.

对比两种方法制备的 OMC-SBA 复合材料, 如图 9 所示, 固相反应法制备 OMC/SBA-15 复合材料的第 4 寿命 τ'_4 在两个阶段的下降速度均低于浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料. 如图 2 所示, SEM 表明本文制得的 OMC 颗粒为微米量

级, 而图 3 和图 4 中高分辨率透射电子显微镜和 N_2 吸附/脱附测试结果表明本文制备的 SBA-15 孔洞约为 7—8 nm. 因此, 固相反应法制备的 OMC/SBA-15 复合材料中 OMC 颗粒无法进入 SBA-15 介孔管道内, 只能分散在 SBA-15 中颗粒与颗粒之间堆积的间隙位置. 而浸渍填充法制备的 OMC@SBA-15 复合材料中部分 OMC 可镶嵌地分散在介孔二氧化硅的管状纳米孔径内. 因此, 浸渍填充法制得的 OMC@SBA-15 复合材料中的活性剂 OMC 对 o -Ps 的猝灭效应相对较强, 可能是由于 OMC 在介孔 SBA-15 中分散性较好.

图 10 是 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复合材料中 o -Ps 寿命强度 I_3 , I_4 , I'_3 , I'_4 随 OMC 质量分数变化的关系, 其中 I_3 , I_4 为浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料的测试结果, I'_3 , I'_4 是固相混合法制备 OMC/SBA-15 复合材料的测试结果. I_3 , I_4 和 I'_3 , I'_4 的变化与上述寿命的变化类似, 也被分为两个阶段. 对于固相反应法制备的 OMC/SBA-15 复合材料, 第 1 阶段中, I'_4 由 28.9% 急剧下降至 12.9%, 而 I'_3 则由较低的 1.2% 快速增大到 7.3%. 在第 2 阶段, I'_4 逐渐由 12.9% 下降至 5.3%, I'_3 由 7.3% 缓慢增大至 10.3%. 而浸渍填充法制备

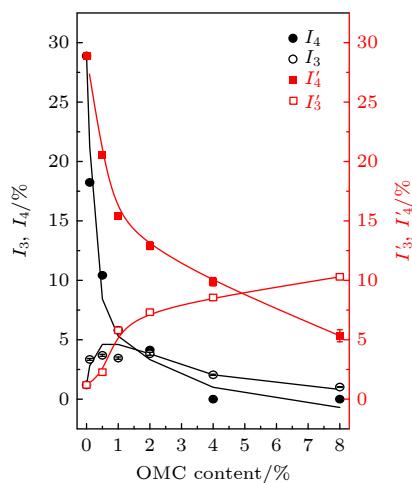


图 10 不同 OMC 质量分数的 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复合材料中 o -Ps 寿命强度 I_3 , I_4 , I'_3 , I'_4 的变化, 其中 I_3 , I_4 为浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料的测试结果, I'_3 , I'_4 为固相混合法制备 OMC/SBA-15 复合材料的测试结果

Fig. 10. Variation of the intensity of o -Ps lifetime I_3 , I_4 , I'_3 , I'_4 parameter with the weight content of OMC in OMC/SBA-15 and OMC@SBA-15 components. I_3 , I_4 for the results of OMC@SBA-15 component synthesized by impregnation method, I'_3 , I'_4 for that of OMC/SBA-15 component synthesized by solid state method.

的 OMC@SBA-15 复合材料中, 除了第 2 阶段的第 3 寿命强度 I_3 , 与固相反应法制备的 OMC/SBA-15 复合材料结果几乎一致. 第 1 阶段, I_4 由 28.9% 急剧下降至 4.1%, 而 I_3 则由较低的 1.2% 快速增大到 3.8%. 在第 2 阶段, I_4 逐渐由 4.1% 下降至 0, 而 I_3 由 3.8% 再次降低至 1.0%. I_3 和 I'_3 随 OMC 填充量的增大而增大, 这可能是由于 PATFIT 程序中寿命分析的结果. 随着 OMC 质量分数的增大, τ_4 和 τ_3 的差值逐渐减小, 最长寿命组分 I_4 中有一部分对 I_3 有贡献, 从而导致 I_3 的增大. 第四寿命强度 I_4 和 I'_4 结果均证实分散在孔洞表面的活性成分 OMC 对 Ps 还存在较强的禁止效应.

如上述所说, 因化学猝灭效应引起 o -Ps 湮没速率 λ_{o-Ps} (o -Ps 寿命的倒数) 的变化可以通过 (2) 式表示. 图 11 为 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复合材料中 $\lambda_4(1/\tau_4)$, $\lambda'_4(1/\tau'_4)$ 随 OMC 质量分数的变化. 如图 11 所示, 两种复合材料中所有

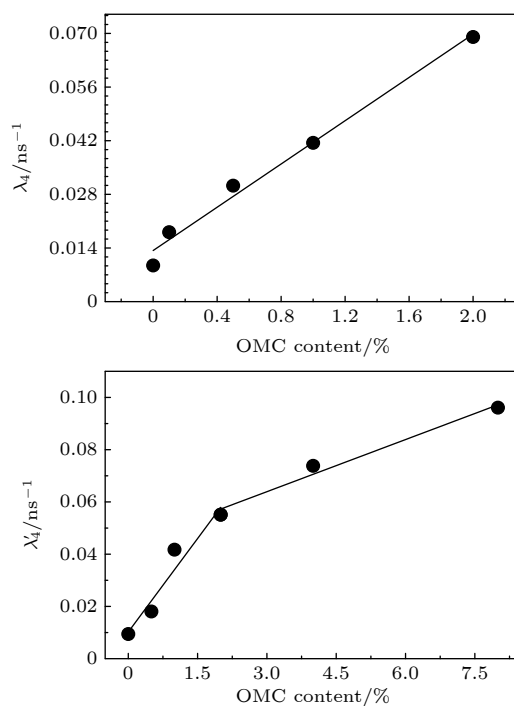


图 11 不同 OMC 质量分数的 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复合材料中 $\lambda_4(1/\tau_4)$, $\lambda'_4(1/\tau'_4)$ 的变化, 其中 $\lambda_4(1/\tau_4)$ 为浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料的测试结果, 而 $\lambda'_4(1/\tau'_4)$ 为固相混合法制备 OMC/SBA-15 复合材料的测试结果

Fig. 11. Variation of the intensity of o -Ps lifetime $\lambda_4(1/\tau_4)$, $\lambda'_4(1/\tau'_4)$ parameter with the weight content of OMC in OMC/SBA-15 and OMC@SBA-15 components. $\lambda_4(1/\tau_4)$ or the results of OMC@SBA-15 component synthesized by impregnation method, $\lambda'_4(1/\tau'_4)$ for that of OMC/SBA-15 component synthesized by solid state method.

数据可用一条和两条直线进行拟合. 为了把拟合得到 (2) 式中反应速率常数 k 及与其他试剂比较, OMC-SBA-15 复合材料中 OMC 质量分数的浓度 $[M]$ 单位为 mol/g ^[36]. 当 OMC 负载质量分数低于 2% 时, 浸渍填充法和固相反应法制备 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复合材料的反应速率常数 k_1 分别为 $(2.39 \pm 0.44) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $(2.28 \pm 0.19) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 当 OMC 质量分数高于 2% 时, 固相反应法制备 OMC/SBA-15 复合材料的反应速率常数 k_2 降低至 $(6.65 \pm 0.94) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 如图 11 所示, 观察 3 种反应速率常数, 浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料的反应速率常数高于固相反应法制备 OMC/SBA-15 复合材料中两个阶段的反应速率常数, 即 OMC@SBA-15 复合材料中 OMC 添加物对 o-Ps 形成与湮没的化学猝灭和禁止效应相对较强.

图 12 为 OMC/SBA-15 和 OMC@SBA-15 复合材料中多普勒展宽 S 和 S' 参数随 OMC 质量分数的变化, 其中 S 为浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料的测试结果, 而 S' 为固相混合法制备 OMC/SBA-15 复合材料的测试结果. S 和 S' 的变化与上述寿命的变化类似, 也可以被分为两个阶段. 对于固相反应法制备 OMC/SBA-15 复合材料, 第一阶段, S' 由 0.520 急剧下降至 0.504. 第二阶段, S' 由 0.504 逐渐下降至 0.499. 而对于浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料, 第一阶段, S 由 0.505 急剧下降至 0.495, 第二阶段, S 由 0.495 逐渐下降至 0.480. 由于 p-Ps 自湮没对多普勒展宽谱的贡献, 同时 o-Ps 产生率是 p-Ps 的 3 倍, 因此, S 参数和 Ps 强度不是相互独立的, 而是密切相关的. 一般情况下, 认为 o-Ps 强度是两种较长寿命分量强度 I_3 与 I_4 的和, 而 OMC/SBA-15 和 OMC@SBA-15 样品中寿命谱的湮没速率主要指较长寿命成分 τ_4 及其相应强度 I_4 . 所以, 两种样品 S 参数都存在两个反应速率是两种较长寿命成分 τ_3 和 τ_4 及其强度共同作用的结果.

显然, OMC, CuO 活性物质对电子偶素的形成与湮没具有特殊的影响. 如图 12 所示, 两种方法制备 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复合材料中 S 参数变化相似, 但是 S' 下降速率高于 S , 说明浸渍法使得 OMC 与 o-Ps 间的相互作用较固相反应法更强. o-Ps 寿命的降低可能是由于化学猝灭或电子偶素的自旋转换. 对于自旋转换, 即部分 o-Ps 将会转换成 p-Ps, 该现象一般出现在顺磁性材

料中, 且自旋转换过程将会导致 p-Ps 强度的增大. 因为 p-Ps 包含接近零动量成分, p-Ps 的自湮没将为多普勒展宽谱贡献较窄的峰, 这将会导致 S 参数的增大. 但是, 在 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复合材料中, 发现随着 OMC 质量分数的增大, S 参数呈逐渐减少趋势. 这一现象表明 o-Ps 寿命和强度的降低不存在自旋转换的原因, 很大可能是由于化学猝灭和禁止效应.

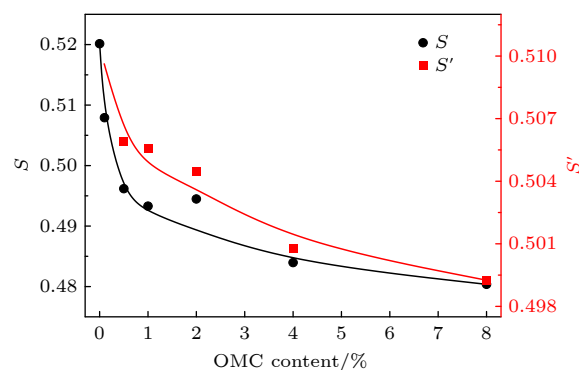


图 12 不同 OMC 质量分数的 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复合材料中 S 和 S' 参数的变化, 其中 S 为浸渍填充法制备 OMC@SBA-15 复合材料的测试结果, 而 S' 为固相混合法制备 OMC/SBA-15 复合材料的测试结果

Fig. 12. Variation of the intensity of o-Ps lifetime S , S' parameter with the weight content of OMC in OMC/SBA-15 and OMC@SBA-15 components. S or the results of OMC@SBA-15 synthesized by impregnation method, S' for that of OMC/SBA-15 synthesized by solid state method.

4 结 论

依据硬模板法制备了有序介孔二氧化硅 SBA-15 及以其为模板的 OMC. 小角 X 射线衍射、高分辨透射电子显微镜和 N_2 吸附/脱附等测试手段均证实碳及其模板二氧化硅具有有序孔结构, 且其平均孔径分别为 7.3 nm 和 3.3 nm. 在纯的二氧化硅模板中, 长寿命成分可达 118 ns, 且强度达 33%. 而正电子湮没测量结果发现在 OMC 材料中不存在长寿命成分 τ_4 , 且第 3 寿命成分的强度仅为 1.42%. 随 CuO 及 OMC 质量分数的增大, OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 及 CuO@SBA-15 复合材料中 o-Ps 寿命 τ_4 和其强度 I_4 均减少. 正电子湮没寿命谱中较长寿命成分的减少, 可能是本文制备 OMC, CuO 对电子偶素的形成和湮没存在化学猝灭效应, 而较长寿命强度的减少说明活性物质 CuO, OMC 对 Ps 存在禁止效应. 但是, 正电子湮没谱学测试结果表明 OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 复

合材料中 o-Ps 寿命呈现出不同的变化速率. 固相反应法制备的 OMC/SBA-15 复合材料中 o-Ps 湮没率可被两条直线拟合, 其反应速率常数约为 $(2.39 \pm 0.44) \times 10^7 \text{ s}^{-1} / (6.65 \pm 0.94) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 而浸渍法制备的 OMC@SBA-15 及 CuO@SBA-15 复合材料中反应速率常数 k 可被一条直线拟合, 其反应速率常数分别约为 $(2.28 \pm 0.19) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $(8.76 \pm 0.47) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 结果表明, OMC 对 o-Ps 的猝灭效应优于 CuO, 且浸渍填充法使得 OMC 对 o-Ps 的猝灭效应优于固相反应法. 同时, CuO@SBA-15 复合材料的 N_2 吸附/脱附结果中平均孔径随着 CuO 填充量的增大而减小, 说明正电子湮没寿命同样能反映实际孔洞尺寸的变化. 多普勒展宽谱得到的 S 参数从另一方面证实了活性物质 CuO, OMC 对 o-Ps 的禁止效应.

本文结果表明碳、铜元素均对 Ps 的形成与湮没存在化学猝灭和禁止效应, 同时, 电子偶素也是一种检测多孔材料中孔隙结构的有效探针.

参考文献

- [1] Veisi H, Ozturk T, Karmakar B, Tamoradi T, Hemmati S 2020 *Carbohydr. Polym.* **235** 115966
- [2] Veisi H, Tamoradi T, Karmakar B, Hemmati S 2020 *J. Phys. Chem. Solids* **138** 109256
- [3] Tamoradi T, Daraie M, Heravi M M, Karmakar B 2020 *New J. Chem.* **44** 11049
- [4] Tamoradi T, Daraie M, Heravi M M 2020 *Appl. Organomet. Chem.* **34** 5538
- [5] Rehman F, Volpe P L O, Airolidi C 2014 *J. Environ. Manage.* **133** 135
- [6] Xu Y, Hu E, Xu D, Guo Q 2021 *Sep. Purif. Technol.* **274** 119081
- [7] Cao T, Wang C, Zhou Z, Liu L, Xu S, Song H, Lin W, Xu Z 2021 *Appl. Surf. Sci.* **552** 149487
- [8] El-Denglawey A, Mubarak M F, Selim H 2021 *Arab. J. Sci. Eng.* **47** 455
- [9] Yu N Y, Wu K, Tao L 2021 *Chemosphere* **276** 130112
- [10] Kumaravel S, Thiripuranthagan S, Vembuli T, Erusappan E, Durai M, Sureshkumar T, Durai M 2021 *Optik* **235** 166599
- [11] Chang Q, Yang S, Xue C, Li N, Wang Y, Li Y, Wang H, Yang J, Hu S 2019 *Nanoscale* **11** 7247
- [12] Yang H C, Lin H Y, Chien Y S, Wu J C S, Wu H H 2009 *Catal. Lett.* **131** 381
- [13] He J H, Xie T P, Luo T H, Xu Q, Ye F, An J B, Yang J, Wang J K 2021 *Ecotox. Environ. Safe.* **216** 112189
- [14] Poonia E, Duhan S, Kumar K, Kumar A, Jakhar S, Tomer V K 2018 *J. Porous Ma.* **26** 553
- [15] Sharma S K, Sudarshan K, Sen D, Pujari P K 2019 *J. Solid State Chem.* **274** 10
- [16] Jean Y C, Mallon P E, Schrader D M 2003 *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry* (Singapore: World Scientific Publishing)
- [17] Sing K S, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J 1985 *Pure Appl. Chem.* **57** 603
- [18] Tao S J 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 5499
- [19] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood J N 1981 *Chem. Phys.* **63** 51
- [20] Hyodo T, Nakayama T, Saito H, Saito F, Wada K 2009 *Phys. Status Solidi (c)* **6** 2497
- [21] Varisov A Z, Grafutin V I, Zaluzhnyi A G, Ilyukhina O V, Myasishcheva G G, Prokop'ev E P, Timoshenkov S P, Funtikov Y V 2008 *J. Surf. Ingestig.* **2** 959
- [22] Kim T W, Ryoo R, Gierszal K P, Jaroniec M, Solov'yov L A, Sakamoto Y, Terasaki O 2005 *J. Mater. Chem.* **15** 1560
- [23] Zhang H J, Chen Z Q, Wang S J, Kawasuso A, Morishita N 2010 *Phys. Rev. B* **82** 035439
- [24] Sagara A, Yabe H, Chen X, Vereecken P M, Uedono A 2020 *Microporous Mesoporous Mater.* **295** 109964
- [25] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky Galen D 1998 *Science* **279** 548
- [26] Jun S, Joo S H, Ryoo R, Kruk M, Jaroniec M, Liu Z, Ohsuna T, Terasaki O 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 10712
- [27] Brunauer S, Emmett P H, Teller E 1938 *J. Am. Chem. Soc.* **60** 309
- [28] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P 1951 *J. Am. Chem. Soc.* **73** 373
- [29] Davis M E 2002 *Nature* **417** 813
- [30] Paulin P R, Ambrosino G 1968 *J. Phys. France* **29** 263
- [31] Dull T L, Frieze W E, Gidley D W, 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 4657
- [32] Goworek T, Jasinska B, Wawryszczuk J 1998 *Chem. Phys.* **230** 305
- [33] Zhang H J, Chen Z Q, Wang S J 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 034701
- [34] Saito H, Hyodo T 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11070
- [35] Li C Y, Zhao B, Zhou B, Qi N, Chen Z Q, Zhou W 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 7659
- [36] Sudarshan K, Patil P N, Goswami A, Pillai K T, Pujari P K 2009 *Phys. Status Solidi (c)* **6** 2552

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

Li Chong-Yang^{1)†} Zhao Bin^{2)‡} Zhang Jun-Wei¹⁾

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

2) (*School of Science, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China*)

(Received 29 September 2021; revised manuscript received 29 November 2021)

Abstract

Owing to highly ordered two-dimensional hexagonal structure, large surface area, variable pore size, high thermal stability and especially the electron delocalization energy determined by its frame structure, SBA-15 catalysts have received more and more researchers' attention. By using the structure-directing agent of P123 and the silicon source of TEOS, we synthesize ordered mesoporous silica SBA-15. At the same time, ordered mesoporous carbon OMC is successfully synthesized with the template of SBA-15. The small angle X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy and N_2 adsorption-desorption measurements are conducted to verify the highly ordered pore structure and relatively high specific surface area of SBA-15 and OMC, and their average pore radius are about 7.5 nm and 3.3 nm, respectively. Positron lifetime spectrum of SBA-15 catalyst is composed of two longer lifetimes and two shorter lifetimes: two longer lifetimes τ_3 and τ_4 are the annihilation in micropore and large pore of positronium (Ps), are 7.5 ns and 106 ns. However, there is nearly no longer lifetime component in OMC, which indicates that there might exist the quenching or inhibiting of positronium by carbon material. To verify this guess, we synthesize the catalysts of OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 and CuO@SBA-15 by the solid state reaction and the impregnation filling method. With the increasing of OMC and CuO content, both the o-Ps lifetime τ_4 and its intensity I_4 of these three compounds decrease. The annihilation rate of o-Ps lifetime varying with OMC and CuO content can be better fitted by one or two straight lines, The values of reaction rate constant K in OMC/SBA-15, OMC@SBA-15 and CuO@SBA-15 are $(2.39 \pm 0.44) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $(6.65 \pm 0.94) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $(2.28 \pm 0.19) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, and $(8.76 \pm 0.47) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, respectively. Therefore, our results indicate that there are quenching effect and inhibition effect among the carbon, the CuO and the positronium, which lead τ_4 and I_4 to decrease, and positronium is also a probe for detecting the pore structure of porous material.

Keywords: positron annihilation spectrum, ordered mesoporous material, positronium, chemical quenching

PACS: 78.70.Bj, 87.16.dp, 34.80.Lx, 33.50.Hv

DOI: 10.7498/aps.71.20211814

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China for Youth Fund (Grant Nos. 11805295, 11905063).

† Corresponding author. E-mail: lichongyang@ncwu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhaobin@zut.edu.cn