

聚乙烯亚胺改性介孔二氧化硅 SBA-15 微观结构的小角 X 射线散射及正电子湮没谱学研究*

尹昊¹⁾²⁾ 宋通³⁾ 彭雄刚¹⁾⁴⁾ 张鹏¹⁾ 于润升^{1)†}
陈喆²⁾ 曹兴忠¹⁾⁴⁾ 王宝义¹⁾⁴⁾

1) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

2) (武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430205)

3) (中国汽车技术研究中心有限公司, 天津 300162)

4) (中国科学院大学, 北京 101408)

(2023 年 2 月 23 日收到; 2023 年 3 月 27 日收到修改稿)

SBA-15 由于具有高比表面积、孔容大、孔径可调、热稳定性好和成本相对低廉等优点, 在吸附、分离、催化和纳米材料等领域具有广泛的应用前景, 而利用有机官能团改性 SBA-15 已经成为当前材料的热点之一, 但有机官能团的引入势必会影响材料的孔结构, 进而影响其性能. 因此, 如何更全面地表征材料的孔结构也成为人们关注的焦点. 采用小角 X 射线散射 (SAXS) 技术对 PEI/SBA-15 介孔分子筛的孔结构进行表征, 利用相关函数和弦长分布理论得到了聚乙烯亚胺改性介孔二氧化硅 (PEI/SBA-15) 的孔结构和周期性信息, 结合正电子湮没寿命谱 (PALS) 技术进行比较. 结果表明: 随着 PEI 质量分数的增加, PEI/SBA-15 介孔分子筛的周期性结构没有发生明显变化, 通过弦长分布 (CLD) 函数得到的孔径尺寸也仅从 8.3 nm 降至 7.6 nm. 利用 PALS 获得了 2 种长寿命组分 τ_3 和 τ_4 , 其中 τ_3 反映了 SBA-15 基体内部的无规微孔结构, 而 τ_4 反映 SBA-15 六方孔道的尺寸, 与 SAXS 结果相比, 介孔孔径具有相同的变化趋势. 通过结合 SAXS 和 PALS 技术, 可以更加深入地揭示材料中微观结构的演变, 从而为未来功能纳米复合材料的结构表征提供一种独特的方法.

关键词: 小角 X 射线散射, SBA-15 分子筛, 正电子湮没寿命谱

PACS: 41.60.Ap, 81.05.-t, 78.70.Bj

DOI: 10.7498/aps.72.20230265

1 引言

近年来, 由温室效应导致的全球气候变暖已经成为一个全球性热点问题. 如联合国政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 第六次评估报告 (AR6) 所指出的, 除非立即、迅速和大规模地减少温室气体的排放, 否则无法实现将升温限制在接近 1.5 °C 或者 2 °C^[1]. 而温室气体的主要成分为 CO₂, NO₂, CH₄ 和氟氯烃等, 其中 CO₂ 占据总排放份额的 82%,

占温室气体排放的绝对主导^[2]. 因此对 CO₂ 的捕集与减排刻不容缓. 碳捕集、利用与封存 (CCUS) 技术是一项有效减少 CO₂ 排放的新兴技术^[3,4], 受到各国的高度重视. 国际能源署 (IEA) 2020 年发布的报告称, 2020—2070 年全球 15% 的累计 CO₂ 减排量将通过 CCUS 技术实现^[5].

现有的 CO₂ 捕集技术主要包括吸收法、固体吸附法、低温液相分离法和膜分离法. 其中固体吸附法由于其具有耗能低、设备少和可重复利用等优点, 已经成为近年来捕获分离 CO₂ 最热门的一种

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2019YFA0210002) 和国家自然科学基金 (批准号: 12275299, 11875055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yursh@ihep.ac.cn

方法^[6]. SBA-15 是一种典型的介孔二氧化硅材料, 具有独特六方相圆柱状孔道结构, 最早由 Zhao 等^[7] 于 1998 年合成. 由于其具有高比表面积、孔容大、孔径可调、热稳定性好和成本相对低廉等优点, 在吸附、分离、催化和纳米材料等领域具有广泛的应用前景, 而利用有机基团对有序介孔分子筛进行表面改性已经成为当前材料研究的热点之一^[8–12]. 但有机官能团的引入势必会导致介孔孔道结构改变, 进而影响其使用性能. 因此, 如何更全面表征材料的孔结构也成为人们关注的焦点. 长期以来, 透射电子显微镜 (TEM)、氮气吸附-脱附是用来获得材料孔径、孔体积和比表面积等结构信息的主要表征方法^[13]. 但 TEM 在测量过程中的高能电子轰击会影响有机官能团的稳定性和最终分辨率, 因此在表征有机官能团在介孔中的分布等信息时, TEM 显得无能为力.

小角 X 射线散射 (SAXS) 是发生在 X 射线原光束附近小角度范围内的电子相干散射现象, 起源于材料内部电子密度的不均匀性, 是在介观尺度 (一到几百纳米) 上研究物质结构的主要手段之一, 是一种非破坏性的结构分析方法. 通过理论解析 SAXS 的实验数据, 可以得到材料的结构尺寸、比表面积、孔径分布和界面信息等^[14].

正电子湮没寿命谱 (PALS) 是正电子湮没技术的应用之一, 其通过测量正电子在材料中的湮没寿命和强度来获得材料的缺陷或者孔洞的大小与数量等微观信息. PALS 技术具有无损、干扰小和灵敏度高优点, 对于埃米量级的缺陷和孔洞是一种最直接有效的手段.

本文采用同步辐射 SAXS 为主要表征方法, 利用弦长分布 (CLD) 函数解析氨基功能化 SBA-15 分子筛的孔结构, 辅助以 PALS 等表征手段对比研究.

2 实验

2.1 材料

实验所用介孔二氧化硅 (SBA-15) 粉末购自南京先丰纳米材料有限公司, 聚乙烯亚胺 (PEI 分子量为 600, 99%) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 甲醇 (MeOH) 购自上海麦克林生化科技有限公司.

2.2 样品制备

用不同质量分数的 PEI 浸渍液制备样品. 首先, 将 1 g SBA-15 粉末添加到 25 mL 甲醇中进行超声处理和均匀悬浮配置. 然后, 将 0.25 g, 0.67 g, 1.5 g 和 4 g 的 PEI 分别溶解于 10 mL 甲醇中, 制备质量分数分别为 20%, 40%, 60% 和 80% 的 PEI 浸渍溶液, 并将溶液加入 SBA-15 悬浮液中搅拌 12 h. 搅拌并静置 24 h 后, 随后离心悬浮液, 并在 50 °C 下真空干燥固体粉末 24 h. 用不同质量分数的 PEI 浸渍液制备的样品分别命名为 20-SBA, 40-SBA, 60-SBA 和 80-SBA. 除了未经处理的原料粉末 (命名为 OR-SBA) 外, 还制备了一个对照样品 (命名为 0-SBA), 该样品与其他样品具有相同的一系列实验处理, 但未添加 PEI.

2.3 SAXS 测试

SAXS 测试在北京同步辐射装置 (BSRF) 4B9A 束线 SAXS 站进行, 储存环电子能量为 2.2 GeV, 平均束流强度为 60 mA, 长狭缝准直系统, 入射 X 射线波长为 0.154 nm, 采用成像板探测器检测散射信息, 并对散射信息进行散射背景和样品吸收校正.

2.4 正电子湮没寿命谱测试

采用时间分辨率为 210 ps 的 EG&G ORTEC 快慢符合系统在室温大气中进行 SAXS 测量, 每个 SAXS 包含约 2.0×10^6 个计数, 计数率为 200—300 s⁻¹. 用 MELT 程序^[15] 拟合四寿命解谱.

3 结果与讨论

图 1(a) 为不同质量分数 PEI 溶液浸渍后的 SBA-15 的二维 SAXS 谱图, 利用 Fit.2D 软件将图 1(a) 的二维谱图转化为图 1(b) 的一维 $I(q)$ - q 曲线, 其中 q 为散射矢量, $I(q)$ 为散射强度, $I(q)$ 和 q 有如下关系^[16]:

$$I(q) = 4\pi (\Delta\rho)^2 V \int_0^\infty r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (1)$$

式中 $\Delta\rho$ 为电子密度的波动; V 为样品的 X 射线辐射体积; r 为位矢量; $\gamma(r)$ 为相关函数, 是散射强度信息和结构信息之间的桥梁; q 与散射角 θ 有关, 表达式为

$$q = 4\pi \sin\theta/\lambda. \quad (2)$$

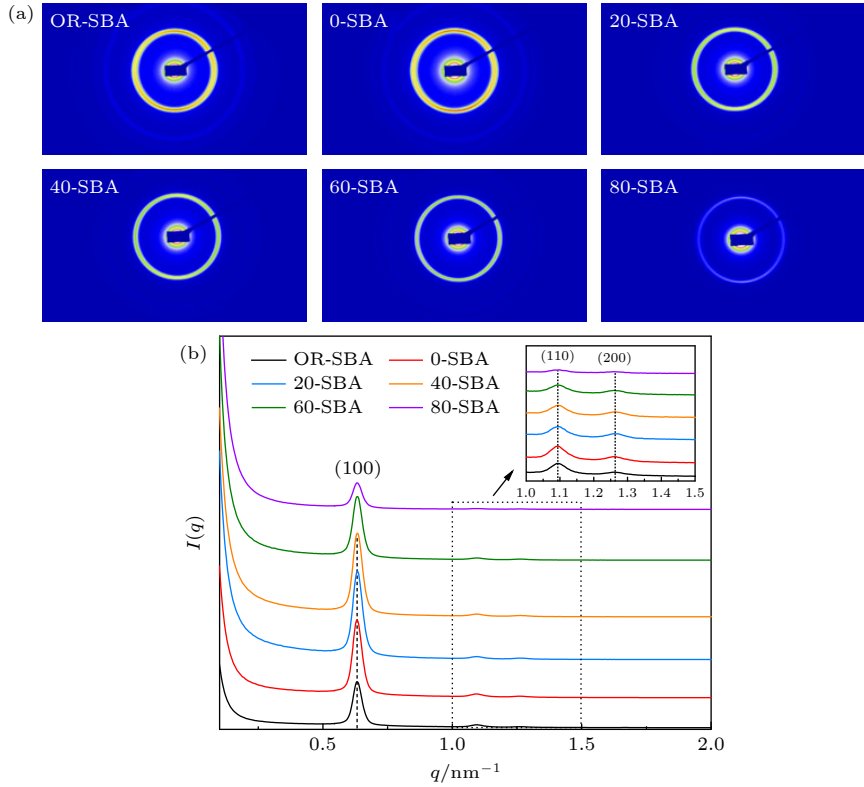


图 1 (a) 经过不同质量分数 PEI 溶液浸渍后样品的二维 SAXS 谱图; (b) 由二维 SAXS 谱图经数据处理得到的一维 SAXS 谱即 I - q 曲线

Fig. 1. (a) Two-dimensional SAXS patterns of samples impregnated with PEI solution of different concentrations; (b) one-dimensional SAXS spectra obtained by data processing from two-dimensional SAXS spectra, namely I - q curve.

从图 1(b) 中可以看出, 在散射矢量 $q = 0.62 \text{ nm}^{-1}$ 处, 所有的曲线都有一个明显的衍射峰, 这可以归因于 SBA-15 六方晶系的 $d(100)$ 晶面. 同时, 在 $q = 1.09 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q = 1.25 \text{ nm}^{-1}$ 处存在 2 个可分辨的衍射峰, 这分别属于六角晶系的 $d(110)$ 和 $d(200)$ 晶面的衍射峰. 随着 PEI 浸渍溶液质量分数的增加, $d(110)$ 和 $d(200)$ 衍射峰逐渐趋于平缓, 甚至消失, 这说明随着 PEI 引入量的增加, 样品的介孔有序性有所降低, 但对于所有的样品来说, $d(100)$ 晶面的衍射峰依旧明显, 说明在较大范围内引入 PEI 不会改变 SBA-15 的六方相孔道结构, 并且所有样品的衍射峰所对应的 q 值基本不变, 表明 PEI 的引入基本不会改变 SBA-15 的周期性结构.

为了得到更加清楚的 PEI 浸渍 SBA-15 的周期性结构, 将 $I(q)$ 曲线经过 Fourier 逆变换得到相关函数 $\gamma(r)$, $\gamma(r)$ 反映了体系中任意两点间电子密度的关系, 决定了散射强度的分布, 是连接散射强度与结构信息之间的桥梁. 对于真空准直系统光源, $\gamma(r)$ 有以下关系^[17]:

$$\gamma(r) = Q^{-1} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq, \quad (3)$$

其中不变量 Q 为 $I(q)$ 在整个样品空间的积分, 等于均方电子密度乘以辐照体积, 与样品的具体形状无关.

图 2 给出了 PEI 溶液浸渍后 SBA-15 的归一化相关函数曲线. 从图中可以看出, 随着 PEI 含量的增加, 相关函数曲线的振幅逐渐减小, 但即使是在 PEI 含量为 80% 的样品中, 相关函数曲线仍然有明显的周期性振荡行为, 说明 PEI 的引入并不会破坏 SBA-15 的周期性孔道结构. 图 2 中标记了由相关函数计算的周期长度 L , 从图中可以看出, 随着 PEI 浸渍含量的增加, 样品的周期长度 L 随之减小, 但下降范围很小, 仅从 OR-SBA 的 12.1 nm 减小到 80-SBA 的 11.7 nm, 这也表明 PEI 对 SBA-15 的周期性孔道结构影响有限.

通过变形相关函数, 利用 CLD 可以进一步计算孔结构. CLD 函数 $g(r)$ 与 $\gamma(r)$ 具有以下关系:

$$g(r) = l_p \gamma''(r), \quad r > 0, \quad (4)$$

$$l_p = \frac{1}{4\pi^2 \lim [s^3 \cdot J(s)]} \int_s^{s_{\min}} s \cdot J(s) ds. \quad (5)$$

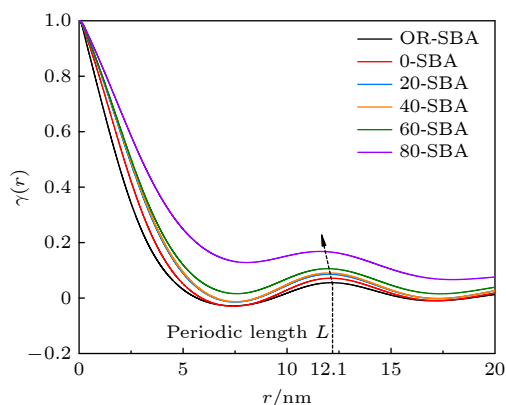


图2 样品的相关函数曲线

Fig. 2. Correlation function curves of samples.

图3(a)为PEI/SBA-15介孔分子筛的CLD函数曲线,可以看出,纯SBA-15所对应曲线的第1个峰和第2个峰分别为壁厚和孔径的最大弦长,与图3(b)中的壁厚 H_{wall} 和孔径 D_{pore} 相对应,CLD函数中 r 为11—13 nm范围内的宽峰谷反映了孔结构的最小重复周期,且壁厚与孔径之和应该等于一个周期长度.根据CLD函数曲线发现,随着PEI质量分数的增加,SBA-15的孔径弦长逐渐减小,从8.3 nm降至7.6 nm,而孔壁的弦长逐渐增大,从2.8 nm增大至3.9 nm.从数值变化可以看出,无论孔壁厚度还是有效孔径值,其受到PEI的浸渍造成的尺寸变化均在1 nm范围之内.一方面进入孔道内部且与孔道内壁上的羟基发生交联聚合并附着在内壁上的PEI分子链会造成SBA-15骨架电子密度的起伏,相比未含PEI的SBA-15来说具备散射效益;但另一方面由于部分未与内壁羟基发生反应的PEI分子链在孔道中央呈现游离状态,这对于通过SAXS手段来探测亚纳米级别电子密度涨落区具备一定的难度.此外,随着PEI的引入,不同样品孔径和壁厚的弦长最大值峰值仍然显示出明显的分离,这表明PEI的引入并没有使孔结构和壁厚变得无序和不均匀,使得CLD仍然能给出孔壁和孔径的弦长极大值.

图4(a), (b)分别为0-SBA(100)晶面和20-SBA(010)晶面的TEM图像,通过TEM图像能够直观地得到相关SBA-15介孔孔道尺寸,其孔道尺寸主要集中在7—8 nm.这与SAXS所得到的孔道尺寸极为接近,进一步验证了SAXS所得结果的准确性.

图5为不同质量分数PEI溶液浸渍后的SBA-

15的正电子湮没寿命原始谱图.由于SBA-15孔道内部的电子密度远低于致密骨架内部的电子密度,这致使o-Ps在SBA-15孔道内的湮没率远低于其在致密骨架中的湮没率,进而导致o-Ps在SBA-15孔道内部的湮没寿命明显增大.利用MELT解谱程序,可以从图4的PALS中解出四种寿命组成部分.其中除了来自p-Ps的自湮没和正电子自由湮没所代表的 τ_1 和 τ_2 以外,在长寿命范围内还有两个大小不同的寿命组分 τ_3 和 τ_4 ,而o-Ps存在两种长寿命便说明SBA-15中存在两种尺寸的孔结构.

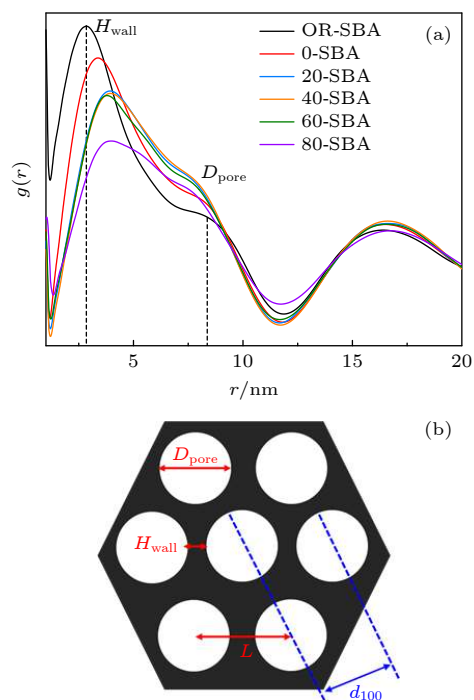


图3 (a) 样品的CLD函数曲线; (b) CLD函数参数在SBA-15中的示意图

Fig. 3. (a) Chord length distribution function curves of samples; (b) schematic diagram of chord length distribution function parameters in SBA-15.

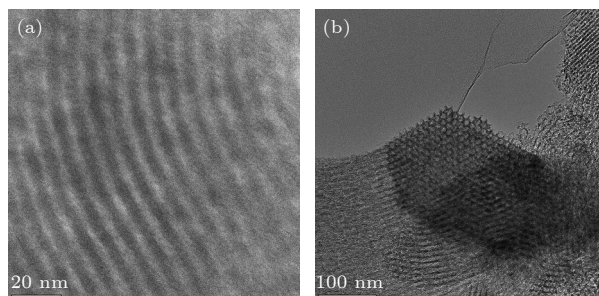


图4 (a) 0-SBA(100)晶面和(b) 20-SBA(010)晶面的TEM图像

Fig. 4. TEM images of (a) 0-SBA crystal plane (100) and (b) 20-SBA crystal plane (010).

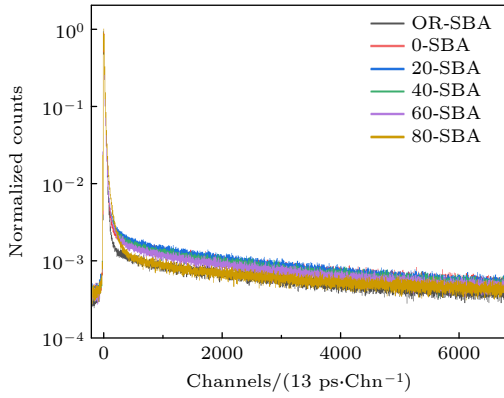


图 5 经过不同质量分数 PEI 溶液浸渍后的样品的 PALS 谱图

Fig. 5. PALS spectra of samples impregnated with PEI solution of different mass percent.

如图 6 为不同质量分数 PEI 溶液浸渍后的 SBA-15 寿命连续谱图, 正电子在进入 SBA-15 后会形成 o-Ps, 而 o-Ps 在 SBA-15 中主要有 2 种湮没方式: 1) 一部分 o-Ps 会扩散至 SBA-15 骨架基质中的微孔而发生湮没, 而骨架中的微孔又分为与孔道相连的开放式微孔和骨架内部闭合式微孔, τ_3 则主要来自于该种湮没方式; 2) 与此同时, 一部分 o-Ps 从骨架中射出扩散至尺寸较大的六方孔道中, 在经历相对较长的时间后, o-Ps 与孔壁上的电子结合发生拾取湮没或自湮没, τ_4 则主要来自此湮

没方式. 由图 6 可以看出, 随着 PEI 质量分数的增加, τ_3 和 τ_4 都随之降低, 这是由于 PEI 分子的引入会使孔道内部电子密度增加, 使得 o-Ps 的湮没率增大, 进而导致 τ_4 随着 PEI 质量分数的增大而减小. 对于能够反映微孔尺寸的 τ_3 , 其随 PEI 的引入而减小, 说明向介孔通道开放的微孔尺寸随着有机分子的填充而减小.

τ_3 和 τ_4 的存在使得能够计算 SBA-15 中孔和微孔的大小. 对于 SBA-15 骨架中的微孔, 可根据公式 τ_3 计算^[18,19]:

$$\tau_{\text{o-Ps}} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2} \sin \left(\frac{2R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

其中 R 为空腔半径, $\Delta R = 0.165 \text{ nm}$ 为电子层厚度. 但当 $R > 1 \text{ nm}$ 时, 驻波函数不再适用于无限势阱中的 o-Ps, 并且在大空腔中 o-Ps 的 3γ 湮没行为不可忽略. Ito 等^[20] 提出了一种 o-Ps 湮没寿命与介孔尺寸相关的计算模型, 如 (7) 式所示, 其为 PALS 在介孔材料表征中的应用提供了理论基础.

$$\tau_{\text{o-Ps}}^{-1} = 2 \left[1 - \frac{R_a}{R_a + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R_a}{R_a + \Delta R} \right) \right] \times \left[1 - \left(\frac{R - R_a}{R + \Delta R} \right)^b \right] + \frac{1}{142}, \quad (7)$$

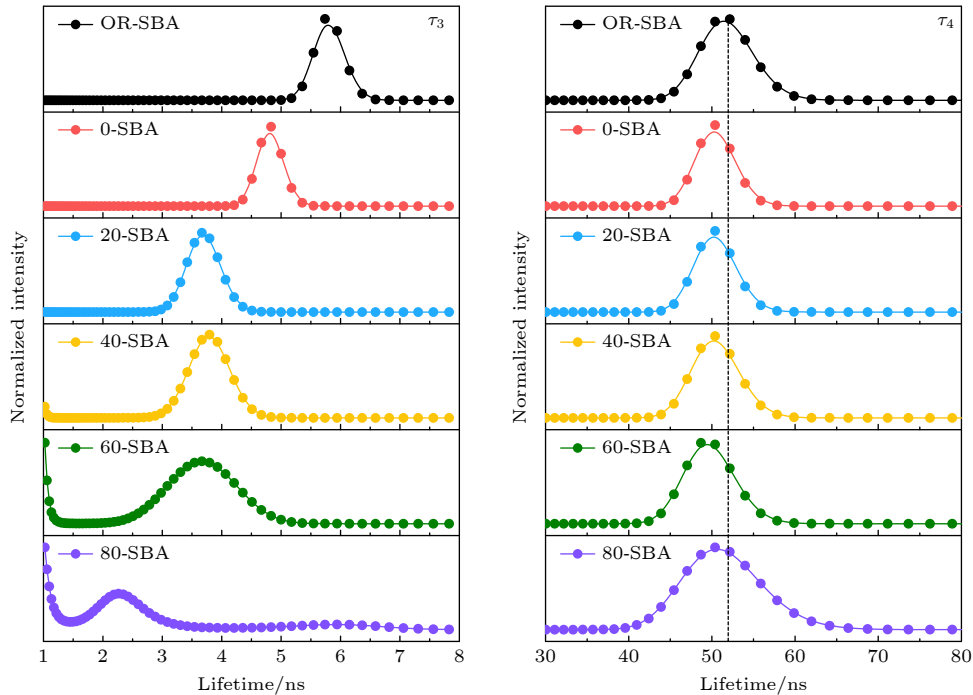


图 6 经 MELT 程序解谱得到的 τ_3 和 τ_4 随 PEI 质量分数变化的连续谱图

Fig. 6. Continuous spectra of τ_3 and τ_4 with PEI mass percent obtained by MELT program.

式中: $R_a = 0.88$ nm, $b = 0.55$ 两者均为拟合常数, $\Delta R = 0.165$ nm.

图 7 为 SAXS 和 PALS 两种测试手段得到的不同样品介孔尺寸随 PEI 质量分数变化示意图, 从图中可以看出, 随着 PEI 质量分数的增加, 2 种测试手段所得的孔径有着基本一致的变化趋势, 且对于不同质量分数 PEI 的样品, SAXS 得到的介孔尺寸要明显大于 PALS 得到的介孔尺寸, 这应该这是由于 PALS 数据是在空气中所测, 而早在 2013 年 Wiertel 等^[21] 就已经发现了 o-Ps 在空气中发生猝灭致使 o-Ps 的湮没寿命降低, 从而使得 PALS 结果降低, 进而导致计算所得介孔尺寸比实际尺寸偏小. 利用正电子在纯气体中的湮没率来校正测量 PALS 数据, 正电子在纯气体分子中的湮没率可以用 (8) 式表示^[22]:

$$\lambda = \pi r_0^2 c n_0 D Z_{\text{eff}}, \quad (8)$$

其中 r_0 为电子经典半径; c 为光在真空中的传播速度; n_0 为标准数密度; D 为气体密度, 单位为 amagat (在 273.2 K 和 101.3 KPa 条件下, 1 amagat = 2.7×10^{19} cm⁻³); Z_{eff} 为每个分子的有效电子数.

通过利用纯气体介质中正电子的湮没率公式计算出正电子在氧气中的湮没率, 扣除在氧气中的 o-Ps 猝灭率, 同时扣除 o-Ps 在真空中的自然湮没率^[23], 对实验所得的正电子湮没寿命值进行了修正, 结果如图 7 所示. 从图中能够看出, 校正之后的 PALS 所得的介孔尺寸略大于 SAXS 的结果, 二者非常接近, 这进一步验证了氧气对正电子湮没寿命的影响, 也证实了 PALS 测试结果的正确性.

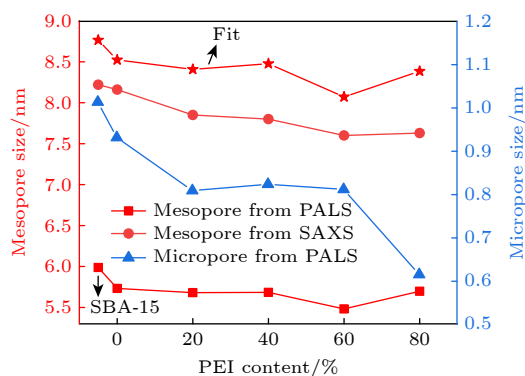


图 7 PALS 和 SAXS 得到的不同样品孔尺寸随 PEI 质量分数变化示意图

Fig. 7. Variation of different pore sizes with PEI mass percent by PALS and SAXS.

4 结 论

SAXS 的结果表明, PEI 的引入在一定程度上会降低 SBA-15 的有序性, 但即使在 PEI 质量分数为 80% 时, SBA-15 仍具有明显的六方孔道结构, 通过 CLD 函数计算得出的孔径也仅从 OR-SBA 的 8.3 nm 降至 OR-SBA 的 7.6 nm, 这表明 PEI 的引入对 SBA-15 的周期性孔道结构影响有限. 而 PALS 的结果也验证这一结论, 通过对试样 SAXS 反卷积得到 o-Ps 拾取湮没寿命 τ_3 和 τ_4 的变化, 进而得到了孔隙尺寸分布的变化, 与 SAXS 的结果相比, 有着相同的变化趋势, 且 PALS 更能探测到 2 nm 以下的空隙结构, 这是 SAXS 所不能的. 因此, 通过结合 SAXS 和 PALS 技术, 可以更加深入地揭示材料中微观结构的演变, 从而为未来功能纳米复合材料的结构表征提供一种独特的方法.

参考文献

- [1] Peng X T, Lyu H D Zhang X 2022 *Adv. Clim. Change Res.* **18** 580 (in Chinese) [彭雪婷, 吕昊东, 张贤 2022 气候变化研究进展 **18** 580]
- [2] Baena-Moreno F M, Rodriguez-Galan M, Vega F, Alonso-Farinas B, Arenas L F V, Navarrete B 2019 *Energy Source Part A* **41** 1403
- [3] Hermida L, Agustian J, Abdullah A Z, Mohamed A R 2019 *Open Chem.* **17** 1000
- [4] Li L, Zhao N, Wei W, Sun Y H 2013 *Fuel* **108** 112
- [5] Zhang Z E, Pan S Y, Li H, Cai J C, Olabi A G, Anthony E J Manovic V 2020 *Renew. Sust. Energy. Rev.* **125** 17
- [6] Samanta A, Zhao A, Shimizu G K H, Sarkar P, Gupta R 2012 *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** 1438
- [7] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D 1998 *Science* **279** 548
- [8] Verma P, Kuwahara Y, Mori K, Raja R, Yamashita H 2020 *Nanoscale* **12** 11333
- [9] Singh B, Na J, Konarova M, Wakihara T, Yamauchi Y, Salomon C, Gawande M B 2020 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93** 1459
- [10] Wang H, Liu C J 2011 *Appl. Catal. B* **106** 672
- [11] Ledesma B, Juarez J, Mazario J, Domine M, Beltramone A 2021 *Catal. Today* **360** 147
- [12] Li D L, Chai K G, Yao X D, Zhou L Q, Wu K Y, Huang Z H, Yan J T, Qin X Z, Wei W, Ji H B 2021 *J. Colloid Interface Sci.* **583** 100
- [13] Gang D, Ahmad Z U, Lian Q Y, Yao L G, Zappi M E 2021 *Chem. Eng. J.* **403** 20
- [14] Wu B H, Zhang S C, Tang T, Xu Y, Liu Y, Wu Z H 2010 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **26** 2217
- [15] Mohamed H F M, El-Sayed A M A, Abd-Eladek G G 2001 *Polym. Degrad. Stab.* **71** 93
- [16] Debye A, Bueche A M J 1949 *Appl. Phys.* **20** 518
- [17] Burger C, Ruland W 2001 *Acta Crystallogr. Sect. A* **57** 482

- [18] Tao S J 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 5499
- [19] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood J N 1981 *Chem. Phys.* **63** 51
- [20] Ito K, Nakanishi H, Ujihira Y 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4555
- [21] Wiertel M, Surowiec Z, Budzynski M, Gac W 2013 *Nukleonika* **58** 245
- [22] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Positron Spectroscopy* (Wuhan: Hubei Science and Technology Press) p130 (in Chinese) [王少阶, 陈志权, 王波, 吴亦初, 方鹏飞, 张永学 2008 应用正电子谱学 (武汉: 湖北科学技术出版社) 第130页]
- [23] Griffith T C, Heyland G R, Lines K S, Twomey T R 1978 *J. Phys. B-at Mol. Opt.* **11** L743

Small angle X-ray scattering and positron annihilation spectroscopy of polyethyleneimine functionalized ordered mesoporous silica SBA-15 microstructure^{*}

Yin Hao¹⁾²⁾ Song Tong³⁾ Peng Xiong-Gang¹⁾⁴⁾ Zhang Peng¹⁾ Yu Run-Sheng^{1)†}
Chen Zhe²⁾ Cao Xing-Zhong¹⁾⁴⁾ Wang Bao-Yi¹⁾⁴⁾

¹⁾ (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

²⁾ (School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

³⁾ (China Automotive Technology & Research Center Co., Ltd., Tianjin 300162, China)

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

(Received 23 February 2023; revised manuscript received 27 March 2023)

Abstract

Owing to its advantages of high specific surface area, large pore volume, adjustable pore size, good thermal stability and relatively low cost, SBA-15 has a wide range of application prospects in adsorption, separation, catalysis, nanomaterials and other fields. And the use of organic functional groups to modify SBA-15 has become one of the hot spots of research on materials, but the introduction of organic functional groups will inevitably affect the pore structure of material, affecting its performance. Therefore, how to more comprehensively characterize the pore structure of material has received much attention. In this work, small angle X-ray scattering (SAXS) technique is used to characterize the pore structure of PEI/SBA-15 mesoporous molecular sieve. The pore structure and periodicity information of PEI/SBA-15 are obtained by using correlation function and string length distribution theory, and compared with those obtained by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) technique. The results show that the periodic structure of PEI/SBA-15 mesoporous molecular sieve does not change significantly with the increase of PEI mass percent, and the pore size of PEI/SBA-15 mesoporous molecular sieve only decreases from 8.3 nm to 7.6 nm by the chord length distribution function. Two long-life components, τ_3 and τ_4 , are obtained by PALS, and τ_3 reflects the random pores structure in SBA-15 matrix, while τ_4 denotes the size of SBA-15 hexagonal pores. Compared with the results of SAXS, the mesoporous pore size obtained by PALS technique shows the same trend. By combining SAXS technique and PALS technique, the evolution of material microstructure can be revealed in more depth, thus providing a unique method for studying the structural characterization of functional nanocomposites in the future.

Keywords: small angle X-ray scattering, SBA-15 molecular sieve, positron annihilation lifetime spectroscopy

PACS: 41.60.Ap, 81.05.-t, 78.70.Bj

DOI: 10.7498/aps.72.20230265

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2019YFA0210002) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12275299, 11875055).

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

聚乙烯亚胺改性介孔二氧化硅SBA-15微观结构的小角X射线散射及正电子湮没谱学研究

尹昊 宋通 彭雄刚 张鹏 于润升 陈喆 曹兴忠 王宝义

Small angle X-ray scattering and positron annihilation spectroscopy of polyethyleneimine functionalized ordered mesoporous silica SBA-15 microstructure

Yin Hao Song Tong Peng Xiong-Gang Zhang Peng Yu Run-Sheng Chen Zhe Cao Xing-Zhong Wang Bao-Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 114101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230265

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230265>

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>

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>

PS3000-b-PAA5000球形胶束温度效应的原位小角X射线散射技术研究

Temperature dependence of spherical micelles of PS3000-b-PAA5000 studied by in-situ small angle X-ray scattering

物理学报. 2018, 67(4): 048301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172167>

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>

沉积态铀薄膜表面氧化的X射线光电子能谱

Surface oxidation of as-deposit uranium film characterized by X-ray photoelectron spectroscopy

物理学报. 2018, 67(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172055>