

纳米发光材料 的制备与应用

李育珍 著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

纳米发光材料 的制备与应用

李育珍 著



中国电力出版社

CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书主要介绍在药物缓释体系中如何监控药物的负载和释放。将荧光分子与介孔材料结合,通过荧光光效应对介孔材料进行定位。首先,研究了通过一步法和两步法将荧光分子负载于具有双孔结构的BMMs孔道内的发光行为,采用热力学分析的方法研究了荧光分子嫁接前后表观活化能的变化,同时探讨了主体和客体之间的热分解方程。其次,系统研究了影响NA在介孔材料中发光性能的因素,包括介孔材料的改性度,NA的负载量,不同颗粒大小BMMs的表面性能等。最后,发现了介孔材料形貌和孔径对荧光性能的影响。

本书重点讲述作者在药物缓释体系中如何监控药物的负载和释放。注重理论分析、实验验证,结构清晰、逻辑性强,适合从事材料、化学及相关专业的研究生和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米发光材料的制备与应用/李育珍著. —北京:中国电力出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-5123-5625-1

I. ①纳… II. ①李… III. ①纳米材料-发光材料-材料制备 ②纳米材料-发光材料-应用 IV. ①TB39

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第043925号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街19号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

航远印刷有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2014年1月第一版 2014年1月北京第一次印刷

787毫米×1092毫米 16开本 8印张 135千字

定价 28.00元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

前言

药物缓释体系有利于提高药物疗效、降低毒副作用,可减轻病人多次用药的痛苦,对于提高临床用药水平具有重大意义。近来,由于无机载体介孔材料具有良好的无毒性、生物相容性、热稳定性和酸稳定性,而且还具备一定的机械强度,装载药物之后可提高药物的稳定性。因此受到化学和药学工作者的关注,从而被应用于药物缓控释研究。介孔材料具有丰富的表面硅羟基,因而可以连接各种药物分子,但是如何监控药物的负载和释放是个亟待解决的问题。本书正是此背景下,将荧光分子与介孔材料结合,通过荧光光效应以对介孔材料进行定位。也就是说介孔材料同时负载药物和荧光分子,介孔材料既作为药物吸附和释放的载体,同时也是荧光标记物的载体。

本书的题材来自作者的研究课题,并且补充了相关章节论文发表时的细节。全书内容由五个章节组成:第一章综述了有机无机杂化发光材料的研究进展。第二章介绍了通过一步法将荧光分子负载于具有双孔结构的BMMs(包括3 nm左右的一级孔与20nm左右的颗粒堆积孔)的介孔材料孔道内。结果显示功能化过程并没有影响样品本身的形貌和结构。相比纯的荧光分子的发射峰位置(464nm),杂化材料的荧光发射峰蓝移到454nm。第三章通过两步合成的方法制备了有机无机杂化发光材料。随着3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)的改性和荧光分子NA的负载,可以归结为由于NA成功负载到介孔材料的孔道内。荧光发射光谱显示了有机无机杂化发光材料的发射峰的位置(444nm)较原荧光分子(464nm)有了明显的蓝移,与一步法得到的材料相比较,蓝移效应更明显。采用热力学分析的方法研究了荧光分子嫁接前后表观活化能的变化,同时探讨了主体和

客体之间的热分解方程。第四章系统研究了影响 NA 在介孔材料中发光性能的因素，包括介孔材料的改性度，NA 的负载量，不同颗粒大小 BMMs 的表面性能等。第五章系统研究了介孔材料形貌和孔径对荧光性能的影响。

本书的研究工作得到了国家自然科学基金（21203136）和太原理工大学人才启动基金（tgnt-rc 201/20a）的资助，在此表示感谢。在本书的写作过程中还得到了太原理工大学高利珍教授和博士生导师孙继红教授的大力支持和悉心指导，在此深表谢意。本书同时借鉴了许多国内外学者的研究成果，在参考文献中均予以列出，在此也向他们致以深切感谢。最后，作者还要感谢作者课题组的所有成员给予的支持与帮助。限于作者水平，将荧光分子与介孔材料结合，通过荧光光效应对介孔材料进行定位这一研究领域研究内容的不断更新与发展，书中难免有疏漏和不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

2014 年 2 月

目 录

前言

1 有机—无机发光材料概述	1
1.1 荧光材料的介绍	1
1.2 多孔有机—无机杂化发光材料的研究进展	3
1.2.1 介孔材料概况	3
1.2.2 有机—无机杂化发光材料的研究进展	10
1.3 本书研究的意义及内容	14
1.3.1 本书研究的意义	14
1.3.2 本书研究的内容	16
2 一步法负载萘二酸酐材料制备与表征	18
2.1 引言	18
2.2 实验部分	19
2.2.1 主要化学试剂及其纯度、生产厂家	19
2.2.2 仪器装置	19
2.2.3 表征	20
2.2.4 双模型介孔材料(BMMs)的合成	21
2.2.5 PID的合成	21
2.2.6 有机—无机杂化多孔材料的合成	21
2.3 结果与讨论	22
2.3.1 XRD分析	22
2.3.2 TEM分析	23
2.3.3 BET分析	23
2.3.4 表面能量分布	24
2.3.5 热重分析	25

2.3.6	FT-IR 分析	26
2.3.7	元素分析	26
2.3.8	^{29}Si NMR 分析	28
2.3.9	PL 光谱分析	29
2.3.10	时间分辨荧光光谱分析	31
本章小结		32
3	两步法负载萘二酸酐材料制备与表征	34
3.1	引言	34
3.2	实验部分	34
3.2.1	主要化学试剂及其纯度、生产厂家	34
3.2.2	仪器装置	35
3.2.3	表征	35
3.2.4	合成	35
3.3	结果与讨论	36
3.3.1	结构性能分析	36
3.3.2	热力学分析	45
本章小结		52
4	制备条件对荧光性能的影响	53
4.1	引言	53
4.2	主要试剂、仪器装置与表征	54
4.2.1	主要化学试剂及其纯度、生产厂家	54
4.2.2	仪器装置	54
4.2.3	表征	54
4.3	不同改性度的影响	54
4.3.1	合成	54
4.3.2	结果与讨论	55
4.4	不同负载量的影响	61
4.4.1	合成	61
4.4.2	结果与讨论	61
4.5	不同颗粒 BMMs 的影响	68

4.5.1 合成	68
4.5.2 结果与讨论	69
本章小结	75
5 介孔材料形貌和孔径对荧光性能的影响	77
5.1 引言	77
5.2 主要试剂、仪器装置与表征	78
5.2.1 主要化学试剂及其纯度、生产厂家	78
5.2.2 仪器装置	78
5.2.3 表征	78
5.3 介孔材料形貌的影响	79
5.3.1 合成	79
5.3.2 结果与讨论	79
5.4 不同孔径介孔材料的影响	87
5.4.1 合成	87
5.4.2 结果与讨论	88
本章小结	98
附录 A 41 种常用动力学机理函数	100
参考文献	111



有机—无机发光材料概述

1.1 荧光材料的介绍

受紫外线、X射线和电子射线等照射后而发光，在照射停止后发光也很快停止的物质称为荧光物质，发出的光称为荧光。早在1575年，就有人在阳光下观察到菲律宾紫檀木切片的黄色水溶液呈现极为可爱的天蓝色。1852年，G. G. 斯托克斯用分光计观察奎宁和叶绿素溶液时，发现它们发出的光的波长比入射光的波长稍长，由此判明这种现象是由于物质吸收了光能并重新发出不同波长的光线，而不是由于光的漫反射作用引起的，斯托克斯称这种光为荧光^[1]。

荧光材料分为无机荧光材料和有机荧光材料。无机荧光材料的代表为稀土荧光材料，其优点是吸收能力强、转换率高，稀土配合物中心离子的窄带发射有利于全色显示且物理化学性质稳定。由于稀土离子具有丰富的能级和4f电子跃迁特性，使稀土成为发光宝库，为高科技领域特别是信息通信领域提供了性能优越的发光材料。目前，常见的无机荧光材料是以碱土金属的硫化物（如ZnS、CaS），铝酸盐（ SrAl_2O_4 ， CaAl_2O_4 ， BaAl_2O_4 ）等作为发光基质，以稀土镧系元素[铕（Eu）、钐（Sm）、铒（Er）、钕（Nd）等]作为激活剂和助激活剂。但是由于其光、热和化学稳定性及机械加工性能较差，限制了稀土发光物的应用。

在发光领域中，有机材料的研究日益受到人们的重视。因为有机化合物的种类繁多、可调性好、色彩丰富、色纯度高，分子设计相对比较灵活。根据不同的分子结构，有机发光材料可分为：①有机小分子发光材料；②有机配合物发光材料。这些发光材料无论在发光机理、物理化学性能上，还是在应用上都有各自的特点。有机小分子发光材料种类繁多，它们多带有共轭杂环及各种生色团，结构易于调整，通过引入烯键、苯环等不饱和基团及各种生色团来改变其共轭长度，从而使化合物光电性质发生变化。如恶二唑及其衍生物类，三唑及其衍生物类，罗丹明及其衍生

物类, 香豆素类衍生物, 1, 8-萘酰亚胺类衍生物, 吡啶类衍生物, 三苯胺类衍生物, 卟啉类化合物, 卟啉、吡啶、噻吩类衍生物, 茈类衍生物等。它们广泛应用于光学电子器件、DNA 诊断、光化学传感器、染料、荧光增白剂、荧光涂料、激光染料、有机电致发光器件 (ELD) 等方面。但是小分子发光材料在固态下易发生荧光猝灭现象, 一般掺杂方法制成的器件又容易聚集结晶, 使器件寿命下降。因此众多的科研工作者一方面致力于小分子的研究, 另一方面寻找性能更好的载体, 使有机发光材料负载于某种载体上, 于是高分子发光材料就应运而生了。

目前有机高分子光学材料通常分为三类: ①侧链型, 小分子发光基团挂接在高分子侧链上; ②全共轭主链型, 整个分子均为一个大的共轭高分子体系; ③部分共轭主链型, 发光中心在主链上, 但发光中心之间相互隔开没有形成一个共轭体系。目前所研究的高分子发光材料主要是共轭聚合物, 例如, 聚苯、聚噻吩、聚茈、聚三苯基胺及其衍生物等。还有聚三苯基胺、聚卟啉、聚吡咯、聚卟啉及它们的衍生物、共聚物等, 目前相对研究较多。还可以把发光基团引入到聚合物末端或引入聚合物链中间, Ghiggino P. K. 等^[2]把荧光发色团引入 RAFT 试剂, 通过 RAFT 聚合, 把荧光发色团连在聚合物上。闫晓莉等人^[3]以 1, 8-萘酰亚胺为原料合成了两种萘酰亚胺类型的化合物, 并以这两种化合物单体为基础, 通过共聚合成它们与甲基丙烯酸甲酯和 N-乙烯基卟啉的嵌段共聚物, 并研究了聚合物在溶液和薄膜中的荧光性质。结果表明聚合物基本保持了单体的荧光特性, 但在与 N-乙烯基卟啉的嵌段共聚物中, 由于在卟啉与萘酰亚胺基团之间产生了电子转移相互作用, 从而降低了萘酰亚胺的荧光强度。另外, 对同属稠环芳烃的蒽环, 唐江宏等人^[4]合成了含蒽的甲基丙烯酸酯类单体, 然后与甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯共聚后制备了一种具有荧光性能的甲基丙烯酸蒽甲基酯共聚物 (PAMB)。基于四环素对 PAMB 膜荧光的强烈猝灭作用, 研制了测定四环素的荧光光纤传感器, 除此以外, 对茈基与茈基等荧光基团的研究也不断得到报道。在聚合物材料中, 许多含有杂环的化合物都可以作为荧光基团, 例如, 咪唑、噻吩、噻吩、卟啉等。苯乙烯与马来酸酐的共聚物 (SMA) 一般通过化学改性的方法使其获得荧光性能, 选择的荧光基团多含有杂环化合物, 这类报道也较多。陆瑞才等人^[5]将 2-氨基苯并咪唑与 SMA 反应, 经脱水闭环制得聚苯乙烯马来酰亚胺聚合物 (SMI)。研究表明, SMI 在保持了 SMA 原有性能的同时, 热稳定性有所改善, 且具有荧光性能。但是不同的溶剂、溶液的 pH 值、猝灭剂等对聚合物 SMI 荧光性能的影响较大除了 SMA 以外, 含有杂环的荧光基团与 MMA 单体获得荧光聚合物研究也比较多。一



般先合成荧光单体, 然后与 MMA 单体均聚或共聚, 得荧光聚合物。杜福胜等人^[6]合成了 3 种具有不同长度间隔基的含咪唑基团的甲基丙烯酸酯类单体, 分别是甲基丙烯酸-2-(N-咪唑基)乙酯(CzEMA)、甲基丙烯酸-6-(N-咪唑基)己酯(CzHMA)、甲基丙烯酸-11-(N-咪唑基)十一烷基酯(CzUMA), 从根本上分析研究了荧光/结构自猝灭效应。这种现象可归因于荧光生色团与可聚合双键间的电荷转移相互作用, 但并不是分子间作用。

从以上的各种发光聚合物中可以看出, 多数是主链共轭的聚合, 主链聚合易形成大的共轭面积, 但是其溶解性、熔融性都降低, 加工起来比较困难; 而把发光基团引入聚合物末端或引入聚合物链中间时, 又只有端基发光, 分子量不会很大, 若分子量很大, 则发光基团在聚合物中含量低, 荧光很弱。

综上所述, 虽然对有机高分子荧光材料的研究已经取得一定的进展, 但因为有机材料的机械强度低、化学稳定性差、不利于加工, 因此近年来对无机材料在荧光方面的应用越来越重视。根据对荧光发光行为的研究, 新型的无机材料需要具备良好的光、热和化学稳定性, 通过组装有机发光客体分子形成有机-无机杂化材料兼具有机和无机材料的优点。

随着介孔纳米材料的出现, 研究者发现这种纳米尺寸的新型材料具备上述所有优点。孔道内表面充足的硅羟基为荧光分子的负载提供了足够的活性位; 可调控的介孔孔道为不同的荧光分子“量身”匹配孔径。与众多的纳米材料相比, 介孔纳米材料的独特结构与性能, 为其在光学领域的研究应用占据了重要的地位, 成为目前众多科学家的研究重点。

1.2 多孔有机-无机杂化发光材料的研究进展

1.2.1 介孔材料概况

1. 介孔材料简介

今天, 材料与能源、信息并列为现代科学技术的三大支柱, 其作用和意义尤为重要。在不断涌现出的各种材料中, 具有有序孔结构的无机纳米材料引起材料研究者的极大兴趣和广泛关注, 并在催化、吸附、分离、传感、生物医学、纳米分子器件和其他功能材料等诸多方面显示了极大的应用前景。

介孔材料具有孔隙率高、比表面积大、对气体的渗透性和选择透过性较好等优

点, 且其表面效应十分显著。根据孔在空间的分布特征, 介孔材料可分为有序和无序材料两种, 前者的孔在空间呈规则排列, 后者的孔呈无规则分布。当孔道尺寸足够小时, 介孔材料同纳米粒子一样会表现出明显的尺寸效应和表面效应, 从而产生一系列异于常规体相材料的性质。因此, 介孔材料是当今国际上的研究热点和前沿之一。自 1992 年 Mobil 公司的研究人员首次报道了一类孔道排列高度有序的介孔材料之后, 我们见证了介孔材料科学的飞速发展。

介孔 (mesopore) 一词始见于 1972 年, 希腊词头 “meso” 含有 “介于” 或 “中间” 之意。早在 20 世纪 70 年代, 人们已经开始合成有序介孔材料^[7]。在 1990 年, 日本的科学家们也开始了合成介孔材料的工作^[8], 但是一直到 1992 年, Mobil 的 MCM-41^[9, 10] 等介孔材料经过报导后才引起人们的广泛注意, 这被视为有序介孔材料合成的真正开始。M41S 系列介孔材料包括 MCM-41 (六方相)、MCM-48 (立方相) 和 MCM-50 (层状结构), 图 1-1 所示为它们的结构简图。M41S 系列介孔材料是利用阳离子表面活性剂, 以长链烷基季铵盐或碱 $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+X^-$ (CTA^+ , $n=8\sim16$, $X=Cl, Br, OH$) 为模板, 硅铝酸盐为硅源合成的, 它具有有序、可调的孔结构, 可以实现二维六方 (P6mm) 和三维立方 (Ia3d) 介观孔结构。

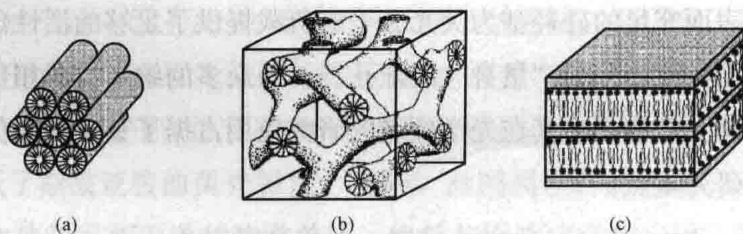


图 1-1 M41S 系列介孔材料的结构示意图^[11]

(a) MCM-41; (b) MCM-48; (c) MCM-50

由于介孔材料具有出色的结构特征, 因而它们在大分子的吸附和分离、化学传感器、生物医学、化工催化、环境保护及纳米材料的合成等领域展现出传统沸石介孔材料无可比拟的优越性和巨大的应用潜力。如 1998 年, D. Y. zhao 等人^[12]以表面活性剂嵌段共聚物 P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) 为模板, 正硅酸乙酯作硅源, 在低温、酸性条件下 (pH 值小于 1) 合成了有序性介孔 SBA-15 材料。SBA-15 具有二维六方孔 (P6mm) 结构, 孔径可在 4.6~30nm 之间, 孔壁可达 3.1~6.4nm, 它的出现为介孔材料家族增添了新的亮点。此外, 1999 年 Ryoo 等人^[13]首次报道的以蔗糖为碳源, 以介孔纯硅材料 MCM-48 为模板合成的新型有序的介孔碳 CMK-1,



以及由一种层状的硅酸钠矿物 (kanemite) 为原料, 通过离子交换把表面活性剂引入层间, 在此过程中硅酸盐层发生折叠并围绕表面活性剂缩聚, 最后也得到与 MCM-41 结构相似的产物, 命名为 FSM-16^[14]。另外 KSW-1^[15, 16] 也是通过类似途径合成的, 其中 KSW-2 具有独特的正交排列的一维长方形或菱形孔道, 还有介孔金属氧化物^[17] 及介孔金属^[18] 等。

2. 介孔材料的机理

自 M41S 系列介孔材料报道起, 人们就对介孔材料的形成机理进行了不断的探讨, 目前广为人们接受的主要为液晶模板机理 (Liquid-Crystal Template, LCT)^[19, 20] 和协同作用机理 (Cooperative Formation Mechanism, CFM)^[21] 两种观点。

LCT 机理的过程示意如图 1-2 所示, 此机理的根据是 MCM-41 的高分辨电子显微镜成像和 X-光衍射结果与表面活性剂在水中生成的溶致液晶的相应实验结果非常相似。他们认为有序介孔材料的结构取决于表面活性剂疏水链的长度, 以及不同表面活性剂浓度的影响等。这个机理认为表面活性剂生成的溶致液晶作为形成 MCM-41 结构的模板, 表面活性剂的液晶相是在加入无机反应物之前形成的。具有亲水和疏水基团的表面活性剂 (有机模板) 在水体系中先形成球形胶束, 再形成棒状 (柱状) 胶束, 胶束的外表面由表面活性剂的亲水端构成, 当表面活性剂浓度较大时, 生成六方有序排列的液晶结构, 溶解在溶剂中的无机单体分子或聚积物因与亲水端存在引力而沉淀在胶束棒之间的孔隙间, 聚合固化构成孔壁。LCT 机理的核心是认为液晶相或胶束作为模板剂。LCT 机理的其他实验依据是模板剂烷基链长短及有机大分子, 如 1, 3, 5-三甲苯的加入对 MCM-41 孔径大小的影响, 而且可直接借用液晶化学中的某些概念来解释合成过程中的很多实验现象, 如反应温度、表面活性剂浓度等对产物结构的相转变规律。但也遇到了难以克服的问题, 例如, 小角中子散射实验证实有机相-无机相长程有序结构可以在室温条件, 并且表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 的浓度极低的情况下 (如 2% 的

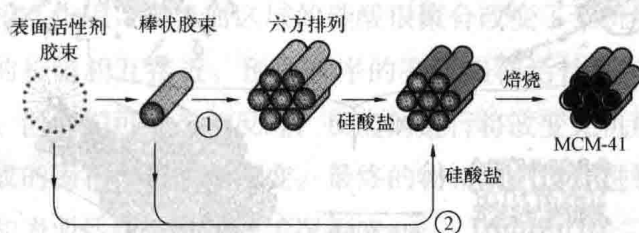


图 1-2 MCM-41 的合成机理

①—液晶模板机理; ②—协同作用机理^[11]



CTAB) 获得。如此低的浓度下, CTAB-水体系中只有球状胶团存在, 只有在 CTAB 的浓度达到 28% 以上时才能在水中生成六方的液晶相, 而生成立方液晶相则需要 CTAB 的浓度在 60% 以上。实际上, 合成 MCM-41 所需要的 CTAB 的浓度很低 (2%), 即使合成立方相的 MCM-48 也不用很高的表面活性剂浓度 (低于 10% 的 CTAB)。另外, 在合成介质的 pH 值在 12~14 范围内, 硅酸盐本身不会发生缩聚生成固体, 硅酸盐是在表面活性剂的协助下缩聚形成介观结构的固体的。此外, 使用 Gemini (Cn-s-m) 型的双价阳离子型表面活性剂合成出了含有笼形结构的三维六方相产物 SBA-2^[22], 其空间群为 P6/mmc, 这种对称性结构在阳离子表面活性剂产生的溶致液晶相中迄今尚未见报道。只要改变表面活性剂的浓度, 即可合成不同结构的 M41S, 而不需液晶相的预形成。而且, 在用作模板剂的表面活性剂溶液中和反应混合物凝胶 (或溶胶) 中均未检测到六方液晶相的存在。以上事实说明, 在此合成条件下, Mobil 公司提出的另一个机理, 即协同作用机理更为合理。

CFM 机理 (如图 1-3 所示) 同样认为表面活性剂生成的液晶是形成 MCM-41 结构的模板剂, 但与液晶模板机理不同的是, 协同作用机理认为表面活性剂的液晶

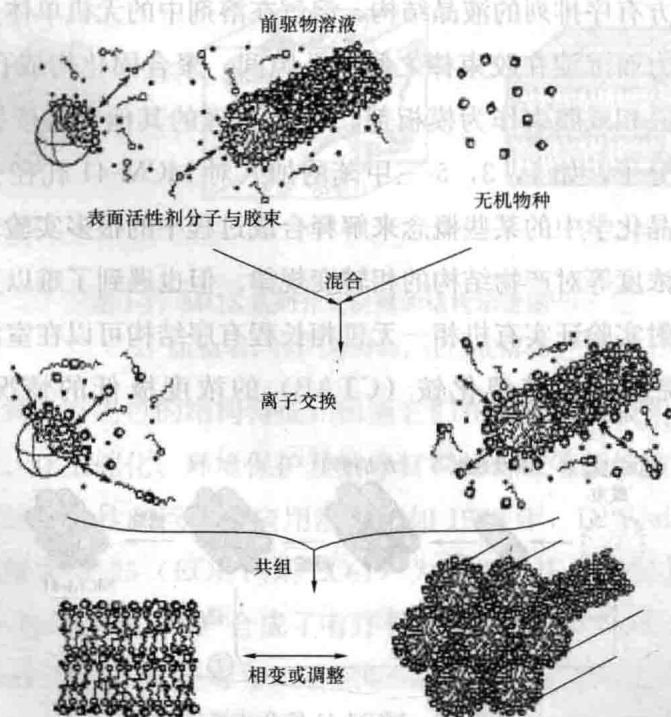


图 1-3 协同作用机理示意图^[11]



相是在加入无机反应物之后形成的，无机离子的加入与表面活性剂相互作用，按照自组装方式排列成六方有序的液晶结构。形成表面活性剂介观相（mesophase）。这是胶束和无机物种相互作用的结果，这种相互作用表现为胶束加速无机物种的缩聚过程及无机物种的缩聚反应对胶束形成类液晶相结构有序体的促进作用。胶束加速无机物种的缩聚过程主要由于有机相与无机相界面之间复杂的相互作用（如静电吸引力、氢键作用或配位键等）导致无机物种在界面的浓缩。此机理有助于解释介孔材料合成中的诸多实验现象，如不同于已知液晶结构的新相产物^[22]、低表面活性剂浓度下（如质量百分比低于 5%）介孔材料的合成^[23]及合成过程中的相转变现象等^[24]。

基于协同作用机理，Davis 和 Stucky 分别提出了两个不同的机理对加入无机反应物之后形成液晶相的过程进行了具体的描述。Davis 认为硅酸盐物种与随机排列的模板胶束通过库仑力相互作用，在棒状胶束外表面包覆 2~3 原子层的 SiO_2 ，它们会自发地聚集在一起堆积成能量有利、高度长程有序的六方结构，同时伴随着硅酸盐的缩聚，经过一定时间后，硅酸盐物种聚合达到一定的程度生成 MCM-41 相（如图 1-4 所示）^[25, 26]。

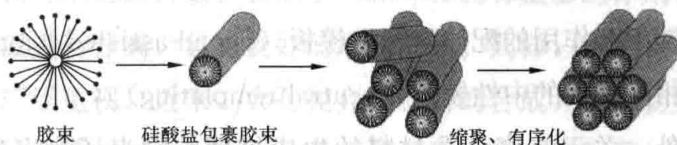


图 1-4 硅酸盐棒状自组装示意图

Stucky 基于大量的合成结果和核磁共振结论对不同反应条件下生成的无机—有机表面活性剂液晶相的研究，吸取了其他模型中的一些观点，对无机—有机表面活性剂自组织生长的机理作了较为全面的阐述，认为是无机和有机分子级的物种之间的协同合作，共组生成三维有序排列结构^[27, 28]。多聚的硅酸盐阴离子与表面活性剂阳离子发生相互作用，在界面区域的硅酸根聚合改变了无机层的电荷密度，这使得表面活性剂的长链相互接近。预先有序的有机表面活性剂的排列（如棒状胶束）不是必需的，但它们可能参与反应。反应的进行将改变无机层的电荷密度，整个无机和有机组成的固相也随之而改变。最终的物相则由反应进行的程度（无机部分的聚合程度）和表面活性剂的排列情况而定。

Davis 的机理不能解释 MCM-41 具有很长的孔道，而在溶液中不存在那么长的棒状胶束。事实上，在合成条件下的表面活性剂溶液中，除了棒状胶束以外，还有



球状胶束等,如果周围包裹有 SiO_2 的胶束自发地聚集在一起生成有序相,除六方相 MCM-41 外,还应该有其他物相。另外,这个机理也缺少一般性,不能很好地解释立方相 MCM-48 和层状相 MCM-50 的生成机理。MCM-48 可以看成是一些具有相等长度的短棒状胶束交叉连接而成,在表面活性剂溶液中,棒状胶束的长短是不一样的。低浓度的表面活性剂溶液中也不存在生成 MCM-50 所需的板状胶束。不可否认的是, Davis 机理在某些特殊合成条件下是成立的,可以成功地解释实验事实。相比较而言, Stucky 的机理则具有一定的普遍性,尤其是经过不断地完善后^[29],它能够解释不同合成体系的实验结果和一些实验现象,并且在一定程度上能够指导合成实验。

霍启升和 Stucky 等人在协同作用机理的基础上,将上述机理一般化,使其更具有普遍性,提出了广义液晶模板机理 (generalized liquid crystal templating mechanism)^[30],将液晶模板机理推广到非硅组成的介孔材料的合成中。广义液晶模板机理认为:表面活性剂分子与无机物种之间靠协同模板作用成核形成液晶,进而液晶发展成为一个具有介观结构的材料。此机理也适用于非硅组成的介孔材料的合成,协同模板主要包括以下三种类型:

- (1) 靠静电相互作用的电荷匹配模板 (cooperative charge matched templating);
- (2) 靠共价键相互作用的配位体辅助模板 (ligand-assisted templating);
- (3) 靠氢键相互作用的中性模板 (neutral templating)。

除上述机理外,关于有序介孔材料的生成机理的观点还有多种,如 Monnier 等^[31]在液晶模板机理的基础上,根据表面活性剂浓度较低的反应体系研究的结果,提出的电荷密度匹配机理 (即层状向六方相转变机理)。他们认为层状结构是表面活性剂分子相互六方结构的前驱体之一,层状中间相中较低聚合程度的硅酸根聚集体有较高的电荷密度,可以与较多的表面活性剂分子相互作用。但随着硅酸根聚集体的进一步聚合,聚合体的电荷密度降低。硅氧层起皱,可以增大界面面积来匹配表面活性剂的电荷密度,从而使有机-无机的层状中间相向六方结构转变。这一机理可以解释某些介孔材料的合成过程和后处理过程中介观相结构的转变现象。

T. G. Pinnavaia 等人^[32]利用非离子型的表面活性剂,例如,伯胺和聚环氧乙烯等,合成了 HMS、MSU-n 等介孔氧化硅材料,进而提出了中性模板机理 (S^0T^0)。相对于离子型表面活性剂的主要作用是离子间的静电力,中性表面活性剂的主要作用力是氢键和范德华力。首先由非离子型表面活性剂与部分水解的硅源通过氢键复合在一起,形成一个具有很大基团的两亲分子。这种两亲性的分子易于自



组织堆积形成六方结构的棒状胶束, 这些棒状胶束进一步通过硅醇缩合而聚集形成刚性的介孔材料。

Inagaki 等还提出的硅酸盐片迭机理^[33], 以及 Antonietti 等人提出的真正液晶模板机理^[34, 35]等。

3. 介孔材料的应用

介孔纳米材料自报道以来, 由于其具有较大的比表面积、高度有序的孔结构、单一的孔道分布、孔径尺寸可在很宽的范围内调控等特点, 引起了众多领域科研工作者的广泛关注。目前, 介孔材料在催化方面的应用研究较多, 高比表面积常常意味着高的催化活性, 大的孔径有利于反应物和产物分子的吸附和扩散, 在重油催化裂化、大分子催化反应等方面具有微孔材料所不具备的天然优势, 并且可以作为主体材料, 通过对其表面修饰或组装, 把很多具有高催化活性的物质固载在孔壁或孔道中, 实现体相催化剂的分散化或均相催化剂的多相化, 为大分子催化剂材料或催化剂载体的研究开辟了新的天地^[36-38]。在吸附方面也表现出越来越多的优势, 如在吸附/分离重金属离子时可以根据不同的离子, 用带—SH、—NH₂ 等不同端基的硅烷偶联剂, 修饰介孔材料的表面性质, 以提高它对不同金属离子的吸附/分离能力。这些材料在污水处理、重金属离子分离等方面有重要的作用, 这些材料在处理后又易于与母液进行分离, 具有良好的应用前景。同样, 纳米材料在生物领域中的应用也受到了广泛重视。近来, 大孔径介孔材料的合成, 为生物大分子的吸附和分离提供了良好的介质材料。生物大分子如蛋白质、酶、核酸等, 当其相对分子质量在 1 ~ 100 万时, 分子大小一般小于 10nm, 相对分子质量在 1000 万左右的病毒其尺寸在 30nm 左右。有序介孔材料的孔径可在 2 ~ 30nm 范围内调变, 使其非常适合于酶、蛋白质等的固定和分离, 并具有广泛的应用前景。Yan 等人^[39]研究表明, 高度有序的较大孔径的介孔材料, 比生物活性玻璃具有更好的体外骨沉积性能, 有望成为新一代生物工程材料。近年来, 人们开始尝试以介孔材料作药物缓/控释及靶向释放的载体的研究, 并受到医药领域的关注。目前, 世界上有多个研究小组致力于该领域的研究。日本某研究小组^[40]将香豆素嫁接于介孔的孔道口, 利用光化学反应控制香豆素的双分子聚合, 为介孔材料设置可控“智能开关”, 为实现介孔材料成为靶向、控释药物载体做了初步的尝试。Y. L. cheng 等人^[41]将 200nm 的 MCM-41 介孔分子微筛球, 用二硫苏糖醇和巯基乙醇修饰后, 将药物分子和神经传递素通过 CdS 纳米粒子封存于介孔微球 MCM-41 的孔道中, 再以具有还原性的二硫化物作为激发诱导剂, 使 CdS 纳米粒子脱离介孔的孔道, 研究了在