

# 罗丹明 6G 在介孔二氧化硅中的封装及应用

陈伟, 王晓钟, 黄璐, 刘瑜

(太原理工大学 精细化工研究所, 山西 太原 030024)



王晓钟

**摘要:** 介孔材料由于其孔径、孔道结构、骨架组成、比表面积和孔体积等参数的灵活可调已在催化、吸附及分离等领域得到了广泛的应用。同时, 其多样化可调的宏观形貌与其内在结构特征的结合, 也使它作为一类新的主体材料在各种客体分子的封装及相关性能的调控等领域近年来受到了高度重视。而且, 介孔二氧化硅掺杂染料后, 不仅可有效提高染料的封装浓度, 还可避免或减少由于分子聚集所引起的荧光淬灭, 进而显著提高材料的荧光性能, 这类新型主客体材料在固体传感器、光学波导、荧光探针、控制释放、能量传递及固体染料激光器等研制领域具有广泛的应用前景。以激光染料罗丹明 6G(简记为 Rh6G)为代表, 概述了近年来 Rh6G 在介孔二氧化硅中的封装及应用研究进展, 并对 Rh6G-介孔二氧化硅复合材料研究中存在的问题和发展方向进行了探讨。

**关键词:** 罗丹明 6G; 介孔二氧化硅; 掺杂; 荧光染料

中图分类号: O644.17; TQ613.8 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2015)06-0467-08

## Synthesis and Application of Rhodamine 6G Doped Mesoporous Silica

CHEN Wei, WANG Xiaozhong, HUANG Lu, LIU Yu

(Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Mesoporous silica, due to its adjustable parameters such as pore diameter, porous structure, framework composition, specific surface area and pore volume, has been used for a wide range of applications such as catalysis, adsorption and separation. At the same time, it combines variable macrostructure and internal structural characteristics, making it serving as a new host material, guest molecules doped mesoporous silica materials have received a great deal of attention. The incorporation of dye molecules into mesoporous silica, not only allows achievement of larger concentrations of the dye, but also avoids or reduces the formation of aggregates responsible for the quenching of the luminescence and significantly improves fluorescence. A new kind of host guest compound can be used in various fields such as sensors, optical waveguides, fluorescence probes, and drug transport, especially the laser material with high lightfastness. This paper, taking Rhodamine 6G as a typical representative of dye, reviewed the past decade progress of mesoporous silica doped with fluorescent dye Rhodamine 6G and its applications. Besides, we also recommended the existing problems and suggestions for further research of Rhodamine 6G dye-doped mesoporous silica.

**Key words:** Rhodamine 6G; mesoporous silica; doping; fluorescent dyes

## 1 前言

介孔材料以 1992 年 Kresge 等<sup>[1]</sup>首次使用烷基季铵盐类阳离子表面活性剂作为模板剂合成 M41S 型介孔二氧化硅分子筛为标志, 到目前为止, 人们已成功合成了多种具有不同孔道结构的有序介孔二氧化硅材料, 如 SBA 系列<sup>[2]</sup>、HMS 系列<sup>[3]</sup>、MSU 系列<sup>[4]</sup>和 FSM 系列<sup>[5]</sup>等。这些材料具有以下优点<sup>[6-8]</sup>: ①较大的比表面积(可高达  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )、较窄的孔径分布、均匀且排列

收稿日期: 2014-03-04

基金项目: 山西省自然科学基金项目(2012011005-5); 煤转化国家重点实验室开放基金项目(11-12-602); 山西省研究生优秀创新项目(20113044)

第一作者: 陈伟, 男, 1987 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王晓钟, 男, 1964 年生, 教授, 硕士生导师, Email: wangxiaozhong@tyut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.06.08

有序的孔道结构和良好的热稳定性;②孔径可在 2~50 nm 范围内连续调节;③更为重要的是介孔材料表面富含活性羟基,可用修饰剂进行表面修饰功能化使其具有特定性能。这种结构上的优越特性使介孔二氧化硅被广泛作为载体封装各类复合物,如稀土氧化物<sup>[9]</sup>、高分子半导体<sup>[10]</sup>、有机金属复合物<sup>[11]</sup>和染料<sup>[12-20]</sup>等。

荧光染料分子封装到介孔二氧化硅材料中,不仅有助于探索介孔材料的形成机理,而且合成的材料在固态激光、传感器、光学波导、光学药物输送、离子探针、能量传递、分子动力学<sup>[21-26]</sup>等领域具有潜在的应用前景,这引起科学界广泛的关注并已成为当前研究的焦点。迄今为止,已经有罗丹明类<sup>[27-32]</sup>、香豆素类<sup>[33-37]</sup>、酶类<sup>[38-40]</sup>等多种荧光染料封装到介孔二氧化硅材料中。

然而在众多荧光染料中,罗丹明 6G(Rh6G)具有光稳定性好、对 pH 不敏感、波长范围较宽和荧光量子产率较高等优点,是最常使用且使用范围最广的染料之一。因此,本文选择 Rh6G 荧光染料为代表,对近 10 年来 Rh6G 掺杂到介孔二氧化硅方面的研究进行了概述,重点评述了此染料在掺杂方面的进展以及在介孔二氧化硅材料中的应用,并指出存在问题和未来发展方向,以期对染料掺杂介孔二氧化硅提供参考。

## 2 介孔二氧化硅封装罗丹明 6G 的合成

### 2.1 罗丹明 6G(Rh6G)简介

Rh6G(结构式如图 1 所示<sup>[41]</sup>)是以氧杂蒽为母体,苯环间由“氧桥”相联,分子具有刚性平面结构,属咕吨类型的阳离子染料。Rh6G 的光物理性能主要取决于染料分子所处的环境(如 pH、极性以及所带电荷等),是通过咕吨环  $\pi$ -电子体系影响氨基正电荷的离域化所致。研究染料的光物理现象对提高和控制染料荧光性能具有重要指导作用。

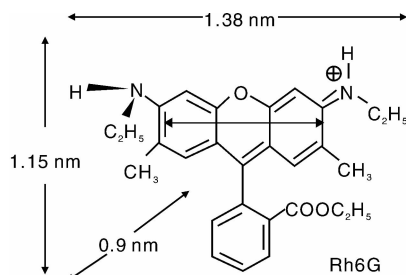


图 1 罗丹明 6G(Rh6G)的结构式<sup>[41]</sup>

Fig. 1 Structural formula of Rhodamine 6G (Rh6G)<sup>[41]</sup>

### 2.2 合成方法

#### 2.2.1 直接掺杂合成

直接掺杂合成,即“一锅法”,主要步骤是在合成

介孔二氧化硅的溶胶阶段加入含有染料的溶液,然后经溶胶-凝胶合成染料掺杂的介孔二氧化硅材料。直接掺杂的主要优点是染料分子均匀地分布于介孔二氧化硅材料中;合成是在室温下进行,染料分子不会受热降解;高浓度染料的引入不会引起染料的荧光猝灭和荧光强度的降低,还能克服染料的浸析<sup>[42]</sup>。另外,直接掺杂合成不会破坏材料的原始形貌(如薄膜、纤维),便于将材料应用于各种苛刻的光学设备中。

Rh6G 掺杂到介孔二氧化硅材料中的光物理性能明显地优于染料掺杂到其它固体基质(如溶胶-凝胶玻璃、纯二氧化硅、有机聚合物等<sup>[43-45]</sup>)中的光物理性能,主要体现在高浓度染料掺杂而不引起 Rh6G 的荧光猝灭和荧光强度的降低、材料具有较好的光稳定性、作为激光材料具有较低的激光阈值等方面。另外,模板剂在 Rh6G 掺杂的介孔二氧化硅中不仅能有效分散染料分子,降低染料聚集体的形成,而且染料高浓度封装后,模板剂在介孔二氧化硅中越有利于染料分子形成具有荧光性能的聚集体,从而显著增强复合材料的荧光性能。

#### 2.2.2 后掺杂合成

后掺杂合成是先合成介孔二氧化硅,再通过焙烧或萃取等方法去除表面活性剂,得到具有高比表面积和大孔道的介孔二氧化硅,然后浸渍于溶有染料的溶液中,使染料分子充分附着在介孔二氧化硅中制得染料掺杂的介孔二氧化硅材料。该方法会使染料在介孔二氧化硅中存在两种分布状态:①附着在介孔外表面;②附着在介孔孔道中。一般可通过洗涤,除去外表面的大部分染料分子,剩下的染料分子留在介孔二氧化硅孔道内。

后掺杂合成过程简单易于操作,虽然有一些缺陷,如难于控制染料的聚集状态、孔阻塞、相分离浸析效应等,但 Rh6G 是一种阳离子染料,可以与脱出模板剂的介孔二氧化硅阴离子硅酸盐相互作用,有利于阻止染料分子从孔道中析出。最大的优点是脱出模板剂的介孔二氧化硅孔道表面具有大量的羟基,利于用各种修饰剂修饰并改善基质封装染料的性能,进一步扩宽材料的应用范围。

后掺杂合成通常都会用修饰剂改性去除模板剂的介孔二氧化硅,这样可使染料以稳定的化学键(如共价键、氢键)连接到介孔孔道的修饰剂上,形成稳定的复合材料。同浓度 Rh6G 掺杂到未经修饰的介孔二氧化硅中的荧光性能,要好于染料掺杂在纯二氧化硅中;而同浓度 Rh6G 掺杂到修饰后的介孔二氧化硅材料中的荧光性能又要优于染料掺杂在未经修饰的介孔二氧化硅中。此外,修饰剂和介孔孔径也会显著影响染料在基质中的分布、存在状态以及荧光性能。

### 3 介孔二氧化硅封装 Rh6G 的应用

#### 3.1 激光器

Rh6G 是一种非常好的激光染料, 从介孔材料诞生以来, 人们就希望把它掺杂到介孔材料中使其具备激光材料的特性。然而, 早期却没有实际的证据来证明染料掺杂到介孔二氧化硅中能满足理想的光学或电学性能要求。1999 年, Stucky 等<sup>[46]</sup>使用 CTAB 为模板剂“一锅法”掺杂 Rh6G 合成出均匀的介孔二氧化硅纤维, 首次证实介孔材料可用作先进光学材料。2000~2001 年, Stucky 等<sup>[43, 45, 47]</sup>首次以三嵌段聚合物 P123 为模板结合软刻蚀技术“一锅法”合成掺有 Rh6G (0.5%) 的介孔二氧化硅波导管。然而, 对于优良的波导管, 材料的折射率必须高于支撑体, Rh6G 掺杂的介孔二氧化硅 ( $n \sim 1.43$ ) 在硅基平面 ( $n \sim 3.5$ ) 上是不能形成波导管的。为了解决这一问题, 在硅基平面上涂一层薄的介孔二氧化硅膜 ( $n \sim 1.15$ ), 而后在其上制备染料掺杂的介孔波导管<sup>[43]</sup> (如图 2 所示)。用二次谐波 Nd: YAG 激光 (532 nm, 10 Hz) 泵照射, 当泵浦强度增加到  $10 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 荧光谱图中谱峰增益收缩半最大值全宽 (FWHM) 为 7 nm, 并且荧光强度呈超线性增长, 表现出明显的放大自发辐射 (ASE), 这为制备低阈值激光材料开辟了新的道路。

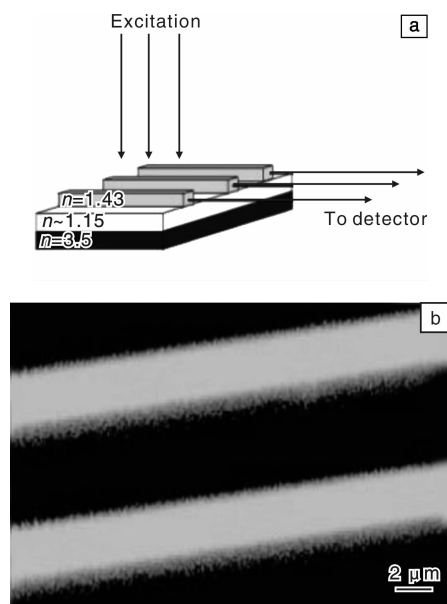


图2 波导管泵浦和检测的原理图(a), 以 P123 为模板二氧化硅掺杂 Rh6G 的介孔结构阵列激光扫描共焦显微镜照片(b)<sup>[1]</sup>

Fig. 2 Schematic of waveguide geometry with pumping and emission collection (a) and laser scanning confocal microscopy image of Rh6G-doped silica-P123 mesostructured arrays (b)<sup>[1]</sup>

2001 年, Stucky 小组使用软刻蚀技术以 P123 为模板成功制得 1% Rh6G (质量分数) 掺杂的介孔二氧化硅光学泵浦分布式反馈 (DFB) 激光器, 材料激光阈值约  $55 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。DFB 激光器是靠光栅诱导耦合操控激光, 激发波长接近 Bragg 波长,  $\lambda_{\text{Bragg}} = 2n_{\text{eff}}\Lambda$  ( $n_{\text{eff}}$  是波导管的有效直射率,  $\Lambda$  是光栅周期), 并可靠改变  $n_{\text{eff}}$  或  $\Lambda$  来调谐 (如图 3 所示<sup>[47]</sup>)。用二次谐波 Nd: YAG 激光 (532 nm, 10 Hz) 泵照射样品, 一旦达到阈值, 就表现出典型的 ASE 且发射 FWHM 仅为 0.3 nm。

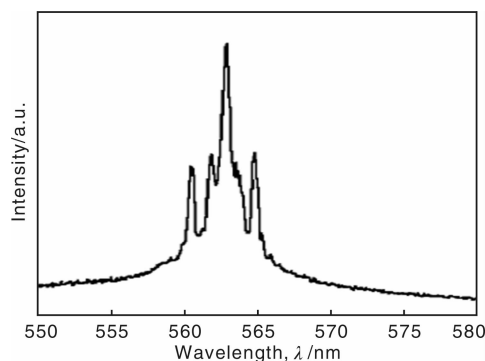


图3 典型样品的 DFB 激光光谱<sup>[47]</sup>

Fig. 3 DFB lasing spectrum of a typical sample<sup>[47]</sup>

2007 年, Zhu 等<sup>[21]</sup>利用不锈钢骨架做支撑合成出 Rh6G 掺杂的新型光学介孔 SBA-15 薄膜, 过程简单且不需要任何超低直射率作支撑, 自身不锈钢骨架就可作为谐振器。用二次谐波 Nd: YAG 激光 (532 nm, 10 Hz) 泵照射样品, 可观察到阈值为  $30 \text{ uJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$ , 随泵浦强度的增加, 荧光谱带的谱峰增益收缩 FWHM 小到 3.0 nm, 且发射总强度与泵浦能量呈超线性相关性, 材料表现出典型的 ASE, 表明材料可用于固态激光器。

#### 3.2 固态荧光传感器

有毒金属离子的检测一般是采用原子吸收光谱 (AAS)、原子发射光谱 (AES)、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 和电化学方法等方法<sup>[48-49]</sup>, 然而这些方法需求昂贵的设备、专门的技术人员和长期的维护。为了避免这些缺点, 人们开始采用分子荧光传感器和化学传感器<sup>[50]</sup>, 但上述传感器也都有缺点, 包括会与其他金属离子相互作用、缺乏水的相容性等。2012 年, Wu 等<sup>[24]</sup>用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APES) 修饰 SBA-15 而后掺杂 Rh6G 获得的固态化学传感器 (SBAIR) 克服了上述缺点, 与通常的二氧化硅凝胶相比, 其具有对汞离子更高的灵敏度, 检测限达  $2 \times 10^{-4} \%$  汞离子, 远远高于饮用水的安检标准, 而且还具有较高的萃取汞离子能力。传感器经氢氧化四丁胺处理后用去离子水洗涤到中性可重复使用, 具有很好的可逆性。

### 3.3 控制释放

控制释放是将药物或其它生物活性物质与特定基质结合在一起,使药物通过扩散等方式在一定的时间内,以某一速率释放到环境中的技术。而介孔二氧化硅材料因其独特的性能:材料经高聚物、有机功能基团和脂类分子等修饰改性可提高材料对药物的吸收容量和释放性能,更高效地用于疾病的治疗;材料的尺寸、外形和组成都可调节,定向传递到靶细胞中,不仅可以增强药效还可降低毒性风险,成为研究药物封装载体的理想材料。然而,对药物分子的释放和吸收的研究却处于探索阶段,机理以及过程仍不清楚,对介孔二氧化硅基质并没有详细地研究其控制释放性能。为此,选择 Rh6G 荧光试剂作为客体,用来探索介孔二氧化硅材料的控制释放机理及其影响因素。

通常来说,介孔二氧化硅材料如 MCM-41、MCM-48、SBA-15 等,在传递体系中,沿介孔孔道传输是其主要制约因素<sup>[52]</sup>。2007 年,Stempniewicz 等<sup>[51, 53]</sup>选用 SBA-3 介孔纤维来研究其对 Rh6G 的释放性能。介孔 SBA-3 是绕着对称轴盘旋延伸,具有盘旋对称构型,当染料分子传输时,可以分为孔隙扩散( $\varphi_a$ )和交叉孔墙传输( $\varphi_r$ ),而且主要以交叉孔墙传输为主,即客体分子是通过二氧化硅孔墙扩散(如图 4 所示)。研究证实,可靠修饰外表面来有效地降低释放速率:最常使用 pH 和温度响应控制客体分子与嫁接到二氧化硅墙上的敏感响应物质;另一种是在介孔粒子内、外环境的交界处用光敏分子或共价键合纳米的粒子覆盖在其孔口,通过软修饰( $H_2O$ 、

NaOH、硅酸钠溶液)可有效地降低释放速度。增加释放时间可通过在二氧化硅表面沉积表面活性剂溶液薄层来实现,而这些薄层又可靠各种沉积参数如 pH 值、温度、薄膜形成液的浓度来调节,并且修饰处理后不会引起孔体积的损失。

对于一般合成的介孔二氧化硅薄膜孔道大都平行于薄膜尤其是内部孔并不漏于外表面,当客体分子通过孔道时,薄膜孔道就会堵塞,非常不利于传输。2008 年, Suh 等<sup>[53]</sup>以 F127 为模板合成出口延伸延伸到薄膜表面具有各向同性 3D 孔结构的介孔二氧化硅无裂纹薄膜,并首次用 Rh6G 染料水溶液研究其吸收和释放动力学性能。研究发现:染料的吸收率在介孔二氧化硅薄膜中要比在粉末中高好几个数量级;染料从薄膜到模拟体液的释放动力学分为慢和快两个释放过程。

2011 年, Vathyam 等<sup>[23]</sup>用不同修饰剂 3-氨丙基-三甲氧基硅烷、3-巯丙基-三甲氧基硅烷和乙烯基-三甲氧基硅烷修饰脱除模板的 MCM-41、PMO 和 SBA-15,研究不同极性、不同功能基团、不同温度、不同表面活性剂浓度对 Rh6G 分子的释放和吸收性能的影响。研究发现:修饰剂修饰后的介孔材料具有强疏水性时会吸附更多的 Rh6G;高温可显著增加 Rh6G 在介孔材料中的吸附容量,但不是线性关系;除了温度和 Rh6G 浓度外,吸附剂本身的特殊结构,像比表面积、表面特性、末端有机功能团的表面密度,以及处理母体基质类型如煅烧、溶剂萃取等都对介孔材料吸收和释放 Rh6G 分子产生重要的影响。

### 3.4 能量传递

早期染料是被溶于溶液来研究能量传递,然而,介孔材料的独特性能以及封装染料后具有极好的荧光性能,使科学家对染料在介孔材料中的能量传递产生兴趣,这不仅可以探索介孔材料的组装机理,也可以为介孔材料作为封装载体应用到更加广阔的领域(如生物科学、病理学、高效传感器等)提供参考<sup>[54]</sup>。

#### 3.4.1 荧光能量共振转移

荧光能量共振转移(FRET)是一种能量从荧光分子无辐射转移到另一个荧光分子的共振转移过程,即受到激发的荧光团(供体)可以将能量通过偶极-偶极作用,以无辐射方式转移到另外一个荧光团(受体),引起第二个荧光团的激发<sup>[55]</sup>。FRET 的发生至少需满足 3 个条件:①供体和受体必须相互接近,通常在 1~10 nm 之间;②供体和受体的发射偶极子和吸收偶极子的方向具有特异性,必须保持在一个非 90°的范围内,这是为了防止振动互相抵消而影响 FRET 信号的产生;③供体的发射光谱和受体的激发光谱必须重叠。一般认为, FRET 技术检测

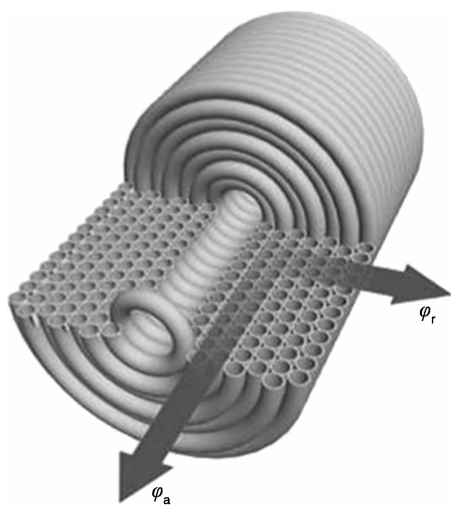


图 4 SBA-3 的可能传输结构示意图:轴向通量  $\varphi_a$  和径向通量  $\varphi_r$ <sup>[51]</sup>

Fig. 4 Structure schematic of SBA-3 showing the possible directions of transport: axial flux  $\varphi_a$  and radial flux  $\varphi_r$ <sup>[51]</sup>

分子之间距离的最大上限为 8 nm。

2007 年, Wang 等<sup>[56]</sup> 分别以 Rh6G 和 RhB 作为供体和受体, 详细研究了染料分子在介孔二氧化硅(一维 MCM-41, 三维 MCM-48 和一维 SBA-15)中的 FRET 过程。发现: 染料分子较好的分散有利于供体与受体之间的相互作用, 较高密度的羟基有利于减少染料分子的距离进而导致高效的能量传递; 染料分子在孔道中的阻塞会导致供体与受体之间相互作用减弱, 从而降低染料的 FRET 效率; 介孔二氧化硅材料骨架接受电子能力越强, 越不利于染料之间的能量传递。

2010 年, Chouket 等<sup>[29]</sup> 把介孔二氧化硅(PSi)浸渍于 Rh6G、RhB 和 RhB: Rh6G 混合乙醇溶液来研究其能量传递。发现存在 PSi 到 Rh6G 的能量传递, 在 RhB: Rh6G/PSi 复合物中也存在从 Rh6G 到 RhB 的能量传递, 而且, Rh6G 在从 PSi 到 RhB 能量传递之间起着过渡作用。

### 3.4.2 表面能量传递

表面能量转移(SET)是指荧光染料与金属原子之间的荧光能量传递过程。从本质上来看, SET 也是偶极-偶极作用, 但与 FRET 不同的是, 能量受体是金属原子

表面。在 SET 中, 能够测量分子之间的距离几乎是 FRET 的两倍<sup>[57]</sup>, 这可以更好地分析介孔材料以及掺杂在其中的染料分子之间的影响效应。

2005 年, Minoofar 等<sup>[58]</sup> 掺杂镧系元素 Tb 到介孔二氧化硅薄膜中, 选择 Rh6G 作为能量受体, 被封装在表面活性剂胶束内; 镧系元素 Tb 作为供体, 封装到硅酸盐骨架中, 研究其纳米尺寸区域的能量传递。发现: 从镧系元素 Tb 到 Rh6G 分子的能量传递与 Rh6G 在介孔二氧化硅中的浓度有关; 通过能量传递可定量计算出供体和受体之间的距离, Rh6G 在低浓度(但不引起淬灭)时, Tb 和 Rh6G 之间的距离可达到极值 6.5 nm, 在高浓度时最小距离也只能达到 2.9 nm。

2010 年, Sen 等<sup>[30]</sup> 用(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(3-MPTS)修饰介孔 MCM-41 后连接 Au 纳米粒子, 最后掺杂 Rh6G 到介孔孔中研究 SET(合成过程如图 5 所示)。发现: 随固定在 MCM-41 表面的 Au 纳米粒子增加, Rh6G 染料荧光淬灭率迅速从 76.3% 降到 27.4%, 计算出的表面能量传递效率从 17.4% 升到 51.8%, 用能量传递过程测得染料和 Au 纳米粒子之间的最小距离为 7.9 nm。

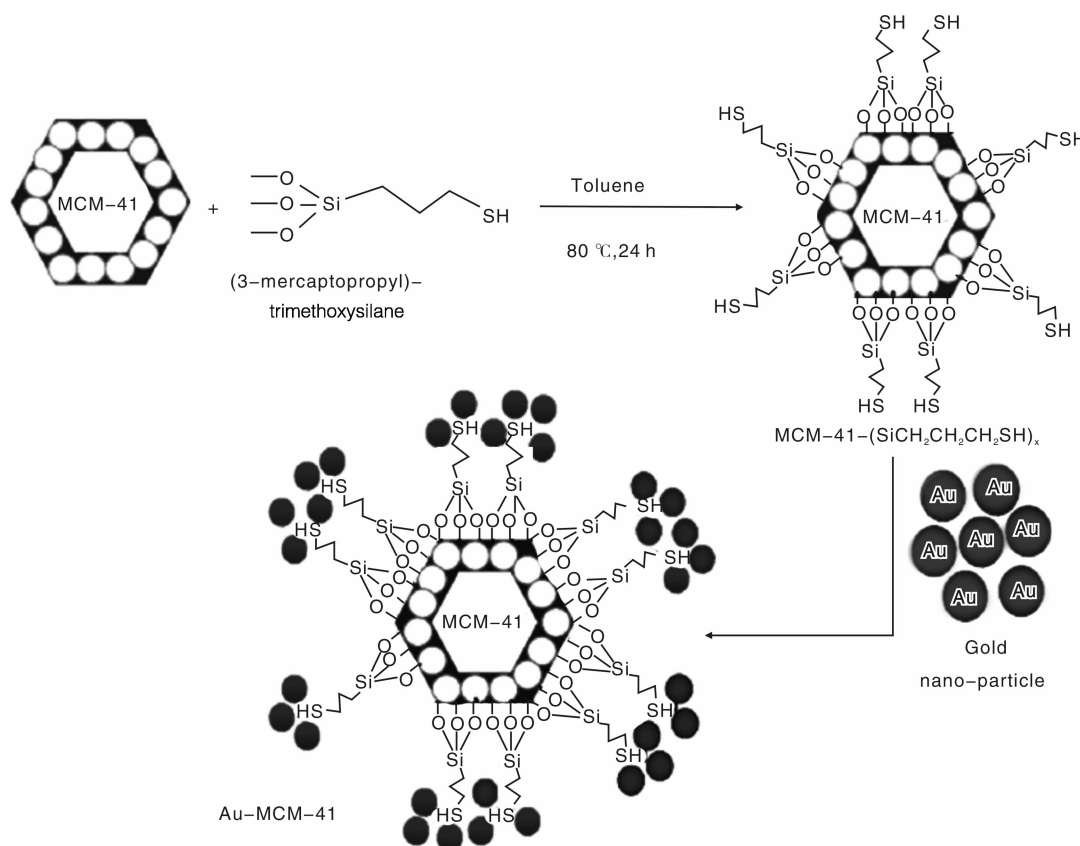


图5 巯基功能化的 MCM-41 连接 Au 纳米粒子的过程示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 5 Schematic representation of thiol functionalized MCM-41 and its attachment with Au nanoparticles<sup>[30]</sup>

### 3.5 荧光标签

介孔二氧化硅材料封装染料后,不仅可以利用染料的荧光示踪性能分析介孔材料的形成机理,而且封装染料后的介孔二氧化硅材料因其独特的荧光性能在造影剂、诊断学、疾病的治疗、特别是作为生物标签诊断癌细胞蛋白质以及检查早期疾病等<sup>[59]</sup>方面具有潜在的应用前景。

2006 年, Yamaguchi 等<sup>[55]</sup>用荧光试剂 Rh6G 作为阳离子, 磺酰罗丹明 B(SRB) 作为阴离子来研究介孔二氧化硅铝薄膜对带电分子的萃取机理。发现: 萃取机理取决于染料分子的带电性, 阳离子染料 Rh6G 主要是通过离子对萃取进行; 而阴离子染料 SRB 主要是通过阴离子交换进行。

2007 年, Sokolov 等<sup>[60]</sup>以 CTACI 为模板剂合成出 Rh6G 掺杂的超荧光介孔二氧化硅粒子, 其形貌大多是盘状和螺旋二十四面体, 尺寸在 5 ~ 10  $\mu\text{m}$  之间, 孔中染料分子之间的距离约为 3 nm(如图 6 所示)。高浓度 Rh6G ( $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 被封装进孔中而没有引起染料分子的二聚, 且经过 18 个月后纳米粒子都没有发生颜色的变化。粒子的荧光量子产率大约为 90%, 荧光亮度是目前最亮的, 材料可用作超荧光标签。

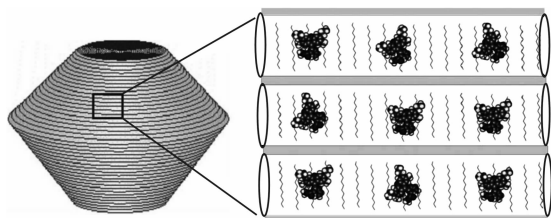


图 6 染料分子在合成粒子中的位置示意图<sup>[60]</sup>

Fig. 6 Schematic representation of the location of the dye molecules inside the synthesized shapes<sup>[60]</sup>

2012 年, Yuan 等<sup>[25]</sup>使用 Rh6G 作为荧光示踪剂来评价一种新的光敏 DNA/介孔二氧化硅复合物的吸附和释放机理。

## 4 结 语

Rh6G 荧光染料具有光稳定性好、对 pH 不敏感、较高的吸收系数和荧光产率等优点, 封装到介孔二氧化硅中, 可显著增强染料分子的性能: ①可进一步提高染料分子的光学、热学、化学稳定性使其减少光降解, 增加染料的荧光寿命; ②可有效控制染料分子的电学、磁学以及光学特性, 使材料具备特定性能; ③可使染料分子作为分子探针用于特定的支撑材料上。而这些材料在新型传感器、非线性光学设备、固态激光、药物输送、光

学波导等领域显现出潜在的应用前景, 并已成为当前的研究热点, 但目前仍然面临着很多挑战, 如:

(1) 染料掺杂到介孔二氧化硅中, 会观察到聚集现象, 而染料的二聚会显著降低复合材料的荧光性能活性, 甚至引起荧光的淬灭。因此, 怎样设计和控制染料高浓度掺杂、减少染料在介孔二氧化硅中的聚集, 使其较好地独立分散在介孔二氧化硅中仍然是今后的主攻方向之一;

(2) 各种功能基团、微环境, 如孔径、比表面积以及金属掺杂物会对染料在改性介孔二氧化硅中的荧光性能产生很大的影响, 而涉及的机理和影响效应仍不是非常清楚, 仍需进一步系统深入的探索;

(3) 荧光检测技术常被应用于生命科学领域, 如检测生物大分子之间的相互作用、检测细菌、分析免疫力等。而基于纳米粒子荧光能量传递以及离子探针的应用却处于实验阶段, 药剂学、药动学方面的研究距临床给药还有相当一段距离。因此, 仍需继续探索这领域的形成机理以及影响规律;

(4) 染料掺杂到介孔二氧化硅中, 基质像酸碱性、所带电荷量等都会影响染料的所有特性, 因此, 关注的本质是固体基质。寻找廉价、低毒、简便、快速的合成方法降低生产成本, 进一步提高介孔二氧化硅结构物相、孔结构长程有序, 改进材料的水热稳定性和机械性能, 使其具备特定孔径结构、特定性能等, 掺杂染料后使材料具有特定性能被广泛应用于光电子科学、环境科学、生命科学等领域仍然是努力的目标。

虽然制备染料掺杂的介孔二氧化硅目前尚处于实验阶段, 但随着人们对其机理的深入研究, 相信不久的将来, 将实现在各个领域的工业化应用。

## 参考文献 References

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359: 710 - 712.
- [2] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores [J]. *Science*, 1998, 279: 548 - 552.
- [3] Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants [J]. *Science*, 1995, 269: 1242 - 1244.
- [4] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves [J]. *Science*, 1995, 267: 865 - 867.
- [5] Peteilh C T, Lerner D A, Charnay C, *et al.* The Potential of Ordered Mesoporous Silica for the Storage of Drugs: The Example of a Pentapeptide Encapsulated in a MSU-Tween 80 [J].

- ChemPhysChem*, 2003, 4: 281–286.
- [6] Vallet-Regi M, Balas F, Arcos D. Mesoporous Materials for Drug Delivery[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, 46 (40): 7 548 – 7 558.
- [7] Slowing II, Vivero-Escoto J L, Wu C W, *et al.* Mesoporous Silica Nanoparticles as Controlled Release Drug Delivery and Gene Transfection Carriers[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2008, 60 (11): 1 278 – 1 288.
- [8] Srinivasu P, Alam S, Balasubramanian V V, *et al.* Novel Three Dimensional Cubic *Fm3m* Mesoporous Aluminosilicates with Tailored Cage Type Pore Structure and High Aluminum Content[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18 (4): 640–651.
- [9] Bartl M H, Scott B J, Huang H C, *et al.* Synthesis and Luminescence Properties of Mesoporous Thin Films Activated by In-Situ Formed Trivalent Rare Earth Ion Complexes[J]. *Chem Commun*, 2002, (21): 2 474–2 475.
- [10] Nguyen T Q, Wu J J, Doan V, *et al.* Control of Energy Transfer in Oriented Conjugated Polymer-Mesoporous Silica Composites [J]. *Science*, 2000, 288: 652–656.
- [11] Ogawa M, Nakamura T, Mori J, *et al.* *J Phys Chem B*, 2000, 104 (35): 8 554–8 547.
- [12] Ananthanarayanan K, Natarajan P. Fabrication and Photophysical Studies of Phenosafranin and Proflavine Dyes Encapsulated in Mesoporous MCM-41 along with Titanium Dioxide Nanoparticles [J]. *Micro Meso Mater*, 2009, 124 (1–3): 179–189.
- [13] Belhadj-Ahmed F, Badens E, Llewellyn P, *et al.* Impregnation of Vitamin E Acetate on Silica Mesoporous Phases using Supercritical Carbon Dioxide [J]. *J Supercritical Fluids*, 2009, 51 (2): 278–286.
- [14] Chen G, Wang L, Zhang J, *et al.* Photophysical Properties of a Naphthalimide Derivative Encapsulated within Si-MCM-41, Ce-MCM-41 and Al-MCM-41[J]. *Dyes Pig*, 2009, 81 (2): 119–123.
- [15] Lin H M, Wang W K, Hsiung P A, *et al.* Light-Sensitive Intelligent Drug Delivery Systems of Coumarin-Modified Mesoporous Bioactive Glass [J]. *Acta Biomater*, 2010, 6 (8): 3 256 – 3 263.
- [16] Tripathi V S, Lakshminarayana G, Nogami M. Optical Oxygen Sensors Based on Platinum Porphyrin Dyes Encapsulated in OR-MOSILS[J]. *Sens Actua B*, 2010, 147: 741–747.
- [17] Chang Y C, Bai H, Li S N, *et al.* Bromocresol Green/Mesoporous Silica Adsorbent for Ammonia Gas Sensing via an Optical Sensing Instrument[J]. *Sensors (Basel)*, 2011, 11 (4): 4 060 – 4 072.
- [18] Trindade F, Queiruga Rey J F, Brochsztain S. Covalent Attachment of 4-Amino-1, 8-Naphthalimides onto the Walls of Mesoporous Molecular Sieves MCM-41 and SBA-15 [J]. *Dyes and Pigments*, 2011, 89 (2): 97–104.
- [19] López-Sanz J, Pérez-Mayoral E, Soriano E, *et al.* New Inorganic-Organic Hybrid Materials based on SBA-15 Molecular Sieves Involved in the Quinolines Synthesis[J]. *Cata Tod*, 2012, 187 (1): 97–103.
- [20] Mizoshita N, Yamanaka K, Hiroto S, *et al.* Energy and Electron Transfer from Fluorescent Mesoporous Organosilica Framework to Guest Dyes[J]. *Langmuir*, 2012, 28 (8): 3 987–3 994.
- [21] Hua Y, Shan Z G, Liang Z D, *et al.* In Situ Synthesis of Dye-Doped Stainless-Steel-Net-Supported Mesoporous Silica Film for Solid-State Laser Material[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2007, 102 (1–3): 95–100.
- [22] Nozawa K, Osono C, Sugawara M. Biotinylated MCM-41 Channels as a Sensing Element in Planar Bilayer Lipid Membranes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 126 (2): 632–640.
- [23] Vathyam R, Wondimu E, Das S, *et al.* Improving the Adsorption and Release Capacity of Organic-Functionalized Mesoporous Materials to Drug Molecules with Temperature and Synthetic Methods[J]. *J Phy Chem C*, 2011, 115 (27): 13 135 – 13 150.
- [24] Wu D Y, Wang Z Q, Wu G H, *et al.* Chemosensory Rhodamine-Immobilized Mesoporous Silica Material for Extracting Mercury Ion in Water with Improved Sensitivity [J]. *Mater Chem Phy*, 2012, 137 (1): 428–433.
- [25] Yuan Q, Zhang Y F, Chen T, *et al.* Photon-Manipulated Drug Release from a Mesoporous Nanocontainer Controlled by Azobenzene-Modified Nucleic Acid[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 6 (7): 6 337–6 344.
- [26] Zhang N, Li G, Cheng Z H, *et al.* Rhodamine B Immobilized on Hollow Au-HMS Material for Naked-Eye Detection of  $Hg^{2+}$  in Aqueous Media [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 229 – 230: 404–410.
- [27] Tu J C, Li N, Chi Y, *et al.* The Study of Photoluminescence Properties of Rhodamine B Encapsulated in Mesoporous Silica [J]. *Mater Chem Phy*, 2009, 118 (2–3): 273–276.
- [28] Yamada Y, Yamada H, Nakamura T, *et al.* Manipulation of the Spontaneous Emission in Mesoporous Synthetic Opals Impregnated with Fluorescent Guests[J]. *Langmuir*, 2009, 25 (23): 13 599 – 13 605.
- [29] Chouket A, Elhouichet H, Koyama H, *et al.* Multiple Energy Transfer in Porous Silicon/Rh6G/RhB Nanocomposite Evidenced by Photoluminescence and Its Polarization Memory[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518 (6): S212–S216.
- [30] Sen T, Jana S, Koner S, *et al.* Energy Transfer between Confined Dye and Surface Attached Au Nanoparticles of Mesoporous Silica[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 707–714.
- [31] Dong W, Sun Y, Ma Q, *et al.* Excellent Photocatalytic Degradation Activities of Ordered Mesoporous Anatase  $TiO_2$ - $SiO_2$  Nanocomposites to Various Organic Contaminants[J]. *J Hazard Mater*, 2012, 229 – 230: 307–320.
- [32] Guli M, Zhang L, Yao J X, *et al.* Effect of Template-Removing Methods and Modification to Mesoporous Blank Silica and Composit-ed Silica[J]. *Powder Technol*, 2012, 219: 271–275.
- [33] Gil M, Martin C, Douhal A. Femtosecond Dynamics and Photo-

- conversion of a H-Bonded Dye within Mesoporous Silicate Materials[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 14 687–14 697.
- [34] Kehrloesser D, Baumann R P, Kim H C, *et al.* Photochemistry of Coumarin-Functionalized SiO<sub>2</sub> Nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2011, 27 (7): 4 149–4 155.
- [35] He D, He X, Wang K, *et al.* A Light-Responsive Reversible Molecule-Gated System Using Thymine-Modified Mesoporous Silica Nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2012, 28 (8): 4 003–4 008.
- [36] Pedone A, Bloino J, Barone V. Role of Host-Guest Interactions in Tuning the Optical Properties of Coumarin Derivatives Incorporated in MCM-41: A TD-DFT Investigation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (33): 17 807–17 818.
- [37] Raytchev P D, Roussi L, Dutasta J P, *et al.* Homogeneous and Silica-Supported Azidoproazaphosphatranes as Efficient Catalysts for the Synthesis of Substituted Coumarins[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 28: 1–4.
- [38] Takahashi H, Li B, Sasaki T, *et al.* Catalytic Activity in Organic Solvents and Stability of Immobilized Enzymes Depend on the Pore Size and Surface Characteristics of Mesoporous Silica[J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 3 301–3 305.
- [39] Schulnemann V, Trautwein A X, Rietjens I M C M, *et al.* Characterization of Iron (III) Tetramesitylporphyrin and Microperoxidase-8 Incorporated into the Molecular Sieve MCM-41[J]. *Inorg Chem*, 1999, 38: 4 901–4 905.
- [40] Xu X, Lu P, Zhou Y, *et al.* Laccase Immobilized on Methylene Blue Modified Mesoporous Silica MCM-41/PVA[J]. *Mater Sci Eng C*, 2009, 29: 2 160–2 164.
- [41] Arbeloa F L, Martínez V M, Arbeloa T, *et al.* Photoresponse and Anisotropy of Rhodamine Dye Intercalated in Ordered Clay Layered Films[J]. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*, 2007, 8: 85–108.
- [42] Malfatti L, Kidchob T, Aiello D, *et al.* Aggregation States of Rhodamine 6G in Mesostructured Silica Films[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16 225–16 230.
- [43] Yang P D, Wirsberger G, Huang H C, *et al.* Mirrorless Lasing from Mesostructured Waveguides Patterned by Soft Lithography[J]. *Science*, 2000, 287: 465–467.
- [44] Han Mingyong, G Xiaohu, Su J Z, *et al.* Quantum-Dot-Tagged Microbeads for Multiplexed Optical Coding of Biomolecules[J]. *Nat Biotechnol*, 2001, 19: 631–635.
- [45] Wirsberger G, Yang P, Huang H C, *et al.* Patterned Block-Copolymer-Silica Mesostructures as Host Media for the Laser Dye Rhodamine 6G[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 6 307–6 313.
- [46] Marlow F, McGehee M D, Zhao D Y, *et al.* Doped Mesoporous Silica Fibers: A New Laser Material[J]. *Adv Mater*, 1999, 11 (8): 632–636.
- [47] Scott B J, Wirsberger G, McGehee M D, *et al.* Dye-Doped, Mesostructured Silica as a Distributed Feedback Laser Fabricated by Soft Lithography[J]. *Adv Mater*, 2001, 13: 1 231–1 234.
- [48] Davis W C, Pol S S V, Schantz M M, *et al.* An Accurate and Sensitive Method for the Determination of Methylmercury in Biological Specimens Using GC-ICP-MS with Solid Phase Microextraction[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19: 1 546–1 551.
- [49] Jitaru P, Goenaga Infante H, Adams F C. Simultaneous Multi-Elemental Speciation Analysis of Organometallic Compounds by Solid-Phase Microextraction and Multicapillary Gas Chromatography Hyphenated to Inductively Coupled Plasma-Time-of-Flight-Mass Spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19 (7): 867–875.
- [50] Saha S, Chhatbar M U, Mahato P, *et al.* Rhodamine-Alginate Conjugate as Self Indicating Gel Beads for Efficient Detection and Scavenging of Hg<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in Aqueous Media[J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 1 659–1 661.
- [51] Magdalena S, Michael R, Frank M. Release from Silica SBA-3-like Mesoporous Fibers: Cross-Wall Transport and External Diffusion Barrier[J]. *ChemPhysChem*, 2007, 8 (1): 188–194.
- [52] Sekine T, Nakatani K. Nanometer Pore Size Dependence of Intraparticle Diffusion in Silica Gel[J]. *Chem Lett*, 2004, 33: 600–601.
- [53] Suh M, Lee H J, Park J Y, *et al.* A Mesoporous Silica Thin Film as Uptake Host for Guest Molecules with Retarded Release Kinetics[J]. *ChemPhysChem*, 2008, 9 (10): 1 402–1 408.
- [54] Sun L N, Zhang H J, Peng C Y, *et al.* Covalent Linking of Near-Infrared Luminescent Ternary Lanthanide (Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) Complexes on Functionalized Mesoporous MCM-41 and SBA-15[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7 249–7 258.
- [55] Yamaguchi A, Watanabe J, Mahmoud M M, *et al.* Extraction Mechanisms of Charged Organic Dye Molecules into Silica-Surfactant Nanochannels in a Porous Alumina Membrane[J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 556 (1): 157–163.
- [56] Wang L Z, Liu Y L, Chen F, *et al.* Manipulating Energy Transfer Processes between Rhodamine 6G and Rhodamine B in Different Mesoporous Hosts[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 5 541–5 548.
- [57] Russ Algar W, Massey M, Krull U J. The Application of Quantum Dots, Gold Nanoparticles and Molecular Switches to Optical Nucleic-Acid Diagnostics[J]. *Trends Anal Chem*, 2009, 28 (3): 292–306.
- [58] Minoofar P N, Dunn B S, Zink J I. Multiply Doped Nanostructured Silicate Sol-Gel Thin Films: Spatial Segregation of Dopants, Energy Transfer, and Distance Measurements[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2 656–2 665.
- [59] Ravindran S, Kim S, Martin R, *et al.* Quantum Dots as Bio-Labels for the Localization of a Small Plant Adhesion Protein[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16: 1–4.
- [60] Sokolov I, Kievsky Y Y, Kaszpurenko J M. Self-Assembly of Ultrabright Fluorescent Silica Particles[J]. *Small*, 2007, 3 (3): 419–423.