

介孔 SiO₂ 负载 1,8-萘二酸酐结构表征及其荧光性能

孙继红, 李育珍, 武霞, 高琳
(北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 1000124)

摘要: 分别利用单孔道 MCM-41 和双模型介孔分子筛(BMMs) 作为载体通过氨丙基改性和负载荧光分子 1,8-萘二酸酐制备有机-无机杂化发光材料, 并采用 XRD、TEM、SEM、BET、FT-IR、PL 等手段对样品进行了结构表征. 结果表明: 具有双模型介孔结构的 BMMs 所制备的有机-无机杂化材料, 其发射峰位置(444 nm) 较负载到单孔道的 MCM-41 中所制备的杂化材料的发射峰位置(450 nm) 蓝移更明显, 主要原因是由于 BMMs 和 MCM-41 的颗粒形貌和大小不同所致. BMMs 为球形颗粒(50 nm), 而 MCM-41 则为不规则颗粒且大小分布不均(1~3 μm).

关键词: 双模型介孔分子筛; 1,8-萘二酸酐; 负载; 荧光标记物

中图分类号: O 611.4

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2013)10-1570-06

Structure Characterization and Luminescent Properties of Mesoporous SiO₂ Loaded With 1,8-Naphthalic Anhydride

SUN Ji-hong, LI Yu-zhen, WU Xia, GAO Lin

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, 100124, China)

Abstract: The organic-inorganic luminescent hybrid mesoporous materials (LHMS) was prepared via aminopropyl groups modification and subsequently 1,8-Naphthalic anhydride loading by using bimodal mesoporous materials (BMMs) and MCM-41 as carriers, respectively. The resultant hybrid materials were characterized by XRD, TEM, SEM, BET, FT-IR and PL methods. It was showed that the emission peak position of LHMS-BMMs is around 444 nm, while for LHMS-MCM-41 with about 450 nm, demonstrating that the blue-shift phenomenon of LHMS-BMMs was more remarkable than that of LHMS-MCM-41. The most reason is the different morphology and related particle sizes between BMMs and MCM-41: BMMs is of spherical particle with a size of around 50 nm and uniform mesopores (about 3 nm), while MCM-41 reveals irregular particle distribution in the range of 1-3 μm, but with uniform one-dimensional mesopores (about 3 nm).

Key words: bimodal mesoporous materials; 1,8-Naphthalic anhydride; immobilization; fluorescent signaling

自 2001 年 Vallet-Regi 首次报道将介孔材料 (mobil composition of matters, MCM-41) 应用于药物缓控释研究以来, 介孔分子筛因其具有良好的无毒性、生物相容性和结构多样性等特点, 作为载体被广泛应用于药物缓控释领域^[1-2], 但是如何跟踪和监

测药物分子的定向组装过程以及靶向性释放行为成为近年来亟待解决的主要问题. 目前, 最有效的方法之一就是 将荧光分子植入介孔分子筛表面, 通过其特征荧光光谱来监控药物的组装和缓控释性能^[3-5]. 曾选取 SiO₂ 双模型介孔分子筛 (bimodal

收稿日期: 2011-05-09.

基金项目: 国家 973 计划资助项目(2009CB930200); 北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目(PHR201107104).

作者简介: 孙继红(1966—), 男, 教授, 主要从事杂化材料合成与表征方面的研究, E-mail: jhsun@bjut.edu.cn.

mesoporous materials (BMMs) 作为载体分别通过氨丙基改性和表面嫁接过程得到有机-无机杂化多孔材料,并研究了材料的发光性能^[3-4],结果表明,BMMs 独特的双孔结构(具有 3 nm 左右的小孔和 10~20 nm 的颗粒堆积孔)有利于荧光分子在孔道内的吸附和分散,是一种性能优异的荧光分子载体。基于前期的研究工作,本文分别以 BMMs 和单孔道的 MCM-41 为载体,通过表面嫁接 1,8-萘二酐(1,8-naphthalic anhydride, NA) 荧光分子,主要考察了分子筛的颗粒形貌和大小对其荧光性能的影响,同时通过 X 射线-粉末衍射图(XRD)、透射电子显微镜分析(TEM)、扫描电子显微镜分析(SEM)、N₂吸附-脱附分析(BET)、红外分析(FT-IR)、元素分析和荧光光谱(PL)等表征手段对其结构和性能进行了剖析。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(北京化学试剂公司)、氨水、正硅酸乙酯(TEOS)(北京益利精细化学品有限公司)、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基酰胺(DMF)(北京化工厂)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、NA(Alfa Aesar),实验试剂均为分析纯。

XRD 采用 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(德国 BRUKER/AXS 公司),Cu K_α 辐射($\lambda = 0.154$ nm),管电压 35 kV,管电流 20 mA。TEM 采用 JEM-2010 型透射电子显微镜(日本电子株式会社),最大加速电压 200 kV。SEM 采用 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司),加速电压 200~300 kV。BET 采用 Tristar 3020 型自动物理吸附分析仪,测定前样品于 80 °C 下脱气 3 h,液氮温度(-196 °C)下进行吸附,N₂为吸附质。FT-IR 采用 TENSOR-27 型傅里叶红外光谱仪(德国 BRUKER 公司)。元素分析测试采用 varioEL 元素分析仪。PL 采用配备了 8.3 W 脉冲氙灯作为激发光源的 PL-45 荧光分光光度计。

1.2 合成

1.2.1 不同颗粒分子筛的合成

按文献[6]的方法制备 BMMs,按文献[7]的方法制备 MCM-41。

1.2.2 APTES 改性不同颗粒分子筛的合成

称取 0.25 g 真空活化过的不同颗粒分子筛于 100 mL 烧瓶中,加入 25 mL 0.05 mol/L APTES 的

THF 溶液,磁力搅拌 5 h,经过过滤和洗涤,获得改性后的分子筛。将所得样品置于烘箱中 80 °C 下干燥 4 h,得到有机官能团-(CH₂)₃NH₂改性的分子筛。分别记为 APTES-BMMs 和 APTES-MCM-41。

1.2.3 负载 NA 的有机-无机杂化发光材料的合成

分别称取 0.25 g APTES 改性过的不同颗粒分子筛和 0.025 g NA 放入烧瓶中,加入 25 mL DMF,搅拌 5 min 后,将烧瓶置于油浴中加热至 130 °C,且回流 3 h,然后冷却至室温,用石油醚洗去多余的残留物,抽滤后,将所得固体在真空烘箱中 100 °C 干燥 3 h,即得有机-无机杂化发光材料(LHMS),分别记为 LHMS-BMMs 和 LHMS-MCM-41。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a)分别为样品 BMMs、APTES-BMMs 和 LHMS-BMMs 的 XRD 图。从图 1(a)可发现样品均在 $2\theta = 2.0^\circ$ 附近出现了(100)晶面的衍射峰,这是典型的 BMMs 特征峰^[6],证明它们均具有介孔结构。当 NA 负载到改性分子筛的表面后(图 1(a)(I)),LHMS-BMMs 样品衍射峰强度明显下降,表明负载了有机荧光分子后介孔材料的有序度降低。但是 APTES-BMMs(图 1(a)(II))的衍射峰强度并没有随着氨丙基的引入而降低,反而出现增强趋势,主要原因可能是在改性过程中分子筛结构发生重组,介孔有序度有所提高,类似的现象在其他文献中也有报道^[8]。同时,上述样品相应的 d_{100} 值分别从 4.345 nm(图 1(a)(I))升至 4.934 nm(图 1(a)(II)),4.617 nm(图 1(a)(III)),说明 APTES 的改性过程和荧光分子的嫁接过程对 BMMs 结构有很大影响。另一方面,从 TEM 照片(图 1(a))中可看出 BMMs 不仅存在 3 nm 左右的小孔,而且具有 10~20 nm 的颗粒堆积孔,属于典型的 BMMs 结构^[6]。

由 MCM-41 的电镜照片(图 1(b))可发现,MCM-41 具有明显的(100)、(110)和(200)衍射峰,说明 MCM-41 具有极高有序度的六方相介孔结构^[9]。经 APTES 表面改性后(图 1(b)(II)),APTES-BMMs 样品的(100)衍射峰强度明显下降,相应的 d_{100} 由原来的 4.023 nm(MCM-41)增加到 4.126 nm(APTES-MCM-41),进一步说明氨丙基已经植入到介孔表面^[3]。当负载 NA 后,LHMS-BMMs 样品的(100)衍射峰强度进一步下降, d_{100} 也进一步增加到 4.232 nm,这与 BMMs 系列样品的变化趋势一致。另外,从形貌上看 MCM-41 属于不规则颗粒,

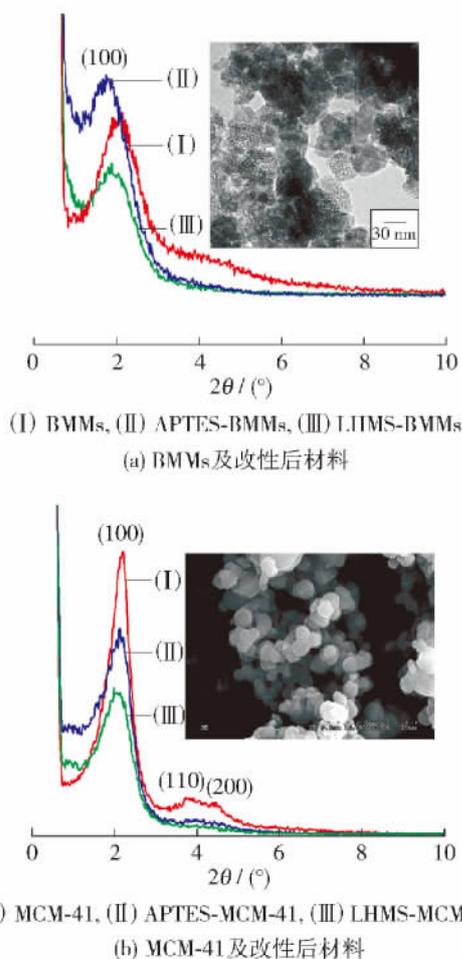


图1 样品的XRD谱图及相关的电镜照片

Fig. 1 XRD patterns of the related samples and corresponding electron microscope images

且大小分布不均匀(1~3 μm),明显区别于BMMs的颗粒大小和形貌.

2.2 BET分析

图2给出了BMMs系列样品(a)和MCM-41系列样品(b)的低温氮气吸附-脱附等温线和相关的结构参数.其中 SA^1 、 $MSPS^2$ 、 $MLPS^3$ 、 PV^4 和 PS^5 分别表示样品的比表面积、小孔最可几孔径、大孔最可几孔径、孔体积及样品的最可几孔径.对于BMMs系列样品,从图2(a)(I)可看出合成的BMMs呈典型的IV型吸附曲线,第1个滞后环发生在 $p/p_0=0.3\sim 0.4$ 区间,对应于小孔结构,第2个滞后环出现在高压区 $p/p_0=0.80\sim 0.98$ 之间,对应于较大的颗粒堆积孔结构.其结构参数如图2(a)所示:较小的介孔最可几孔径约为2.9 nm,较大的介孔最可几孔径约为20.0 nm,比表面积为 $917\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $1.29\text{ cm}^3/\text{g}$.经表面改性后样品(APTES-BMMs)仍保持了双模型介孔分子筛的典型特征,如图2(b)(II)

所示,但样品的第1个滞后环向低相对压力移动,说明小孔尺寸有所降低,如图2(a)所示,小孔的最可几孔径约为2.8 nm,且等温线吸附突越趋向平缓,大孔的最可几孔径减小到17.8 nm,比表面积降到 $579\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积减少到 $0.83\text{ cm}^3/\text{g}$.表明有机基团接枝于孔道表面后引起孔径的减小以及比表面积和孔体积的降低.同样,在负载NA后也发生类似现象,LHMS-BMMs样品大孔的最可几孔径、比表面积和体积分别降到16.9 nm、 $521\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.73\text{ cm}^3/\text{g}$.

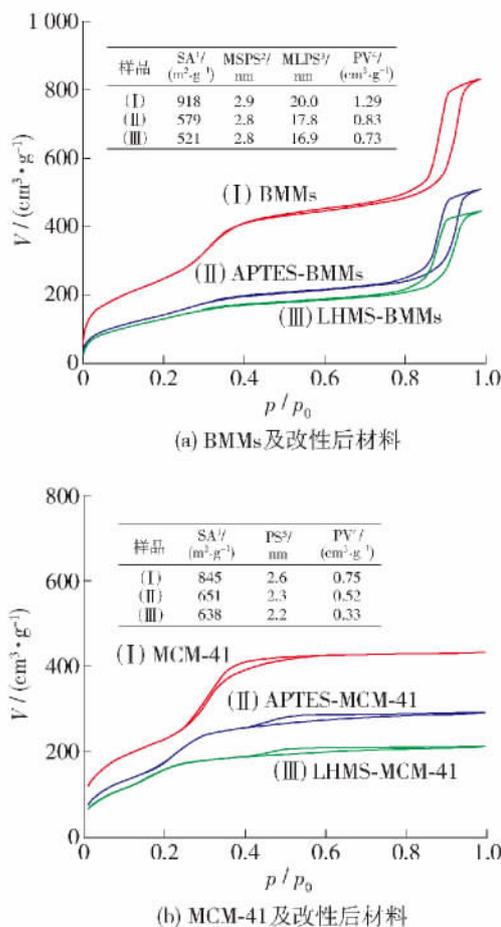


图2 样品的氮气吸附-脱附曲线图和相关的结构参数

Fig. 2 N_2 adsorption/desorption isotherms of the related samples and corresponding texture parameters

MCM-41(图2(b)(I))、APTES-MCM-41(图2(b)(II))与LHMS-MCM-41(图2(b)(III))的氮气吸附-脱附等温线较相似,说明经过改性和负载过程后MCM-41的有序介孔结构特性没有发生改变.从结构参数可看出(图2(b)所示),其变化趋势与BMMs组样品大致类似,MCM-41、APTES-MCM-41和LHMS-MCM-41的BET比表面积分别为845、651和 $638\text{ m}^2/\text{g}$,孔容分别为 0.75 、 0.52 和 $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$,

最可几孔径分别为 2.6、2.3 和 2.2 nm. 说明经过氨丙基改性,NA 负载后 MCM-41 的比表面积、孔容和孔径均逐渐减小.

根据以上分析,结合电镜照片可知,BMMs 为球形颗粒形貌,存在 3 nm 左右的小孔和由 50 nm 左右的颗粒堆积形成的大约 20 nm 的较大孔. 而 MCM-41 为不规则颗粒且大小分布不均,仅有 3 nm 左右的单孔道. 从图 2 也可明显看出,对于 BMMs 和 MCM-41 而言,小孔最可几孔径的降低说明氨丙基改性和 NA 负载均发生在 3 nm 左右的介孔孔道中.

2.3 FT-IR 分析

图 3 为介孔分子筛经氨丙基改性前后以及装载 NA 后的 FT-IR 谱图. 由图 3(I) 可看出,BMMs 在 1 222、1 086、802、460 cm⁻¹ 处出现了 Si—O—Si 的伸缩振动峰^[10],经过氨丙基改性后(图 3(II)),APTES-BMMs 在 699 cm⁻¹ 处出现一个较明显的 O—Si—C 振动峰,充分说明氨丙基已经键合在分子筛表面^[4]. 同时归属于 Si—OH 的 960 cm⁻¹ 特征峰几乎消失,在一定程度上说明氨丙基取代了介孔表面的 Si—OH,由此可见氨丙基成功嫁接到了 BMMs 表面. 负载 NA 后,LHMS-BMMs 在 1 685、1 590 和 1 395 cm⁻¹ 处出现了新的 NA 特征振动峰(图 3(III))^[11],从而说明发光分子成功负载到 APTES-BMMs 表面. 类似的 FT-IR 光谱特征峰也出现在 MCM-41 系列样品中(图略). 为进一步说明氨丙基团的表面改性和 NA 分子在孔道中的组装过程,通过元素分析对样品进行了表征,如表 1 所示. 氨丙基改性前 BMMs 的 $w(N) = 0$ 而 MCM-41 样品含有少量的 N 元素($w(N) = 0.33\%$),同时含有微量的 C 元素(来源于孔道内未焙烧完全的 CTAB). 通过氨丙基团表面改性后,APTES-BMMs 与 APTES-MCM-41 样品的 $w(C)$ 和 $w(N)$ 分别增至 8.21%、

2.51% 和 5.20%、1.92%,说明氨丙基团已经成功植入 BMMs 和 MCM-41 样品中. 当负载荧光分子 NA 后,LHMS-BMMs 和 LHMS-MCM-41 样品的 $w(C)$ 明显增加,分别增至 14.57% 和 14.78%,进一步说明荧光分子成功负载到改性分子筛的孔道中. 另外,LHMS-BMMs 和 LHMS-MCM-41 样品具有相近的 $w(C)$ 说明他们 NA 组装分子的量也相近.

表 1 样品的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of samples

样品	$w(C)$ /%	$w(N)$ /%
BMMs	0.31	0
APTES-BMMs	8.21	2.51
LHMS-BMMs	14.57	2.56
MCM-41	0.08	0.33
APTES-MCM-41	5.20	1.92
LHMS-MCM-41	14.78	2.81

2.4 PL 光谱分析

图 4 是 3-1,8-萘二甲酞酰基-丙基三乙氧基甲基硅烷、LHMS-BMMs 和 LHMS-MCM-41 的荧光发射光谱图. 从图 4 可看出,荧光分子负载于 BMMs 中得到的有机-无机杂化发光材料(LHMS-BMMs,如图 4(II) 所示)发射峰的位置(444 nm)较原荧光分子(464 nm,如图 4(I) 所示)^[12]有明显的蓝移. 另外,从图 4(III) 可看出,当荧光分子负载于 MCM-41 孔道后,LHMS-MCM-41 样品的发射峰位置(450 nm)和原荧光分子的发射峰相比同样有蓝移现象,但和 LHMS-BMMs 样品(如图 4(II) 所示)比较后发现,荧光分子负载到 BMMs 孔道内所表现出的蓝移效应更加明显. 究其原因,从表面上看显然与分子筛的颗粒形貌和大小不同有关,但是从本质上讲,必然与荧光分子在多孔结构中的存在环境(即由限域效应引起的量子尺寸效应^[12])以及与表面氨丙基之间的作用力大小有关.

一般来讲,限域效应指在微观尺度下,当微观粒子受到狭小空间限制时,从量子力学角度来看,量子化的每一个能态与使其产生限制的壁有相互作用,这种相互作用使得能级比受限制前相应升高^[13]. 所以当荧光分子负载于分子筛孔道后,荧光分子受到纳米尺度的孔道限制,其发光光谱的发射峰能量提高,发射峰的位置向短波方向移动^[14-16]. 据报道^[14],当荧光分子负载到氨丙基改性过的 SBA-15 孔道中后,对特征光谱发生蓝移现象的影响主要来自于荧光分子与表面氨丙基之间的作用力,而不是

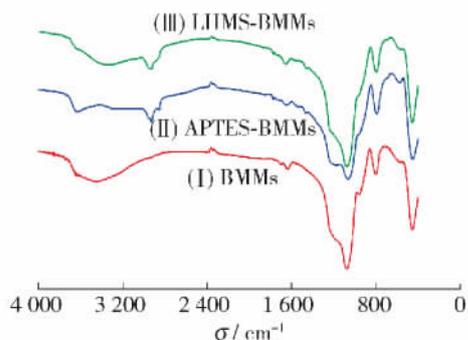


图 3 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of BMMs, APTES-BMMs, and LHMS-BMMs

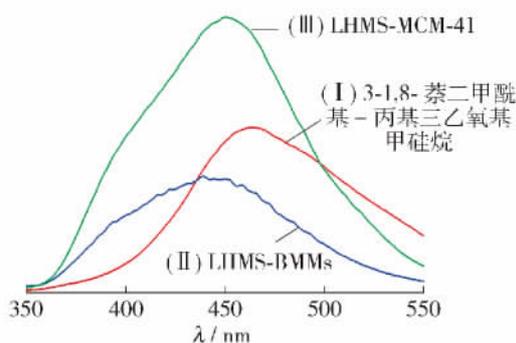


图4 样品的荧光光谱

Fig. 4 Emission spectra of 2-[3-(triethoxysilyl) propyl]-4H-Benz [de] isoquinoline-4,3 (2H)-dione, LHMS-BMMs, and LHMS-MCM-41

限域效应(confinement effects) ,但是 ,也有文献持不同观点 ,如 Zhai 等^[17]认为 ,对其蓝移现象起主要作用的是限域效应 ,而不是荧光分子与表面氨基之间的作用力 . 为进一步说明荧光分子与表面氨基之间的作用力对其蓝移现象的影响 ,考察了溶剂的极性对荧光分子特征光谱的影响^[18] . 结果表明 ,当荧光分子(3-1,8-萘二甲酰胺基 - 丙基三乙氧基甲硅烷) 溶解到不同极性的溶剂中时 ,其特征光谱发射峰的位置随着溶剂极性增大而逐渐蓝移(四氯化碳: 461 nm ,氯仿: 459 nm ,丙酮: 445 nm 和二甲基亚砜: 443 nm) . 由此可推断 ,由于分子筛表面嫁接的氨基具有较大极性 ,从而导致荧光分子与表面氨基之间的作用力对其发生蓝移现象的影响更加显著 . 虽然如此 ,但是 BMMs 和 MCM-41 的共同点是均具有 3 nm 左右的孔道结构 . 当荧光分子负载到分子筛孔道内 ,对于负载量(NA 分子嫁接到介孔分子筛表面的量) 相近的 LHMS-BMMs 和 LHMS-MCM-41 样品来说(如表 1 所示) ,它们之间的主要区别就在于颗粒大小和形貌不同 . 从形貌来看 ,图 1(a) 说明 BMMs 为 50 nm 左右的球形颗粒 ,而图 1(b) 表明 MCM-41 为 1~3 μm 的不规则颗粒 . 显然 ,当荧光分子负载到颗粒尺寸小的 BMMs 孔道内后 ,与颗粒较大且分布不均的 MCM-41 相比较 ,其表面存在更多的 Si-OH ,经过氨基改性后 ,有利于荧光分子在介孔分子筛表面的嫁接和分散 ,从而提高荧光分子的发光效率 ,显示出 BMMs 作为荧光分子载体的优越性^[3-4] . 上述结果表明 : LHMS-BMMs 的荧光性能与改性和嫁接过程有关 ,但究其原因与荧光分子在其孔道内的分散状态和孔道特征以及与改性基团的作用方式等有很大关系 ,这方面的工作在进一步的

探索中^[18-20] .

3 结论

1) 经过氨基改性和嫁接 NA 分子后 ,BMMs 的特征衍射峰(100) 所对应的 d_{100} 从 4.345 nm 分别变化到 4.934 nm (APTES-BMMs) 和 4.617 nm (LHMS-BMMs) ,同时它们的比表面积、孔容及小孔的最可几孔径均逐渐减小 ,说明荧光分子的嫁接过程对 BMMs 的结构和织构性能有很大影响 . 同时 ,MCM-41 在改性和嫁接过程中也表现出类似的变化趋势 .

2) 在改性和嫁接过程中 ,BMMs 作为载体呈现出 3 nm 左右的小孔和由 50 nm 左右的球形颗粒堆积而成的 20 nm 的大孔 ,而 MCM-41 则仅有 3 nm 左右的单孔道 ,且表现为大小分布不均的不规则颗粒 . PL 光谱显示出 LHMS-BMMs 发射峰的位置(444 nm) 较 LHMS-MCM-41(454 nm) 蓝移现象更加明显 ,从而说明相比 MCM-41 而言 ,BMMs 有望成为性能优异的荧光分子载体 .

参考文献:

- [1] VALLET-REGI M , RAMILA A , DEL REAL R P , et al. A new property of MCM-41: drug delivery system [J]. Chem Mater , 2001 , 13: 308-311.
- [2] GAO L , SUN J H , LI Y Z , et al. Bimodal mesoporous silicas functionalized with different level and species of the amino groups for adsorption and controlled release of aspirin [J]. J Nanosci Nanotechnol , 2011 , 11: 6690-6697.
- [3] LI Y Z , SUN J H , WU X , et al. Post-treatment and characterization of novel luminescent hybrid bimodal mesoporous silicas [J]. J Solid State Chem , 2010 , 183: 1829-1834.
- [4] LI Y Z , SUN J H , GAO L , et al. Grafting fluorescence molecules into the pore surface of bimodal mesoporous silicas with different routes [J]. Mater Lett , 2011 , 65: 250-252.
- [5] BEMARDOS A , MONDRAGO L , AZNAR E , et al. Enzyme-responsive intracellular controlled release using nanometric silica mesoporous supports capped with "saccharides" [J]. ACS Nano , 2010 , 4 (11) : 6353-6368.
- [6] SUN J H , SHAN Z P , MASCHMEYER T , et al. Synthesis of bimodal nanostructured silicas with independently controlled small and large mesopore sizes [J]. Langmuir , 2003 , 19: 8395-8402.

- [7] CHEN G D, WANG L Z, ZHANG J L, et al. Photophysical properties of a naphthalimide derivative encapsulated within Si-MCM-41, Ce-MCM-41 and Al-MCM-41 [J]. *Dyes and Pigments*, 2009, 81: 119-123.
- [8] 刘海燕. 离子液体固载于双模型介孔分子筛的制备及其在不对称双羟基化反应中的应用 [D]. 北京: 北京工业大学环境与能源工程学院 2008.
LIU Hai-yan. Preparation of supported ionic liquid based on the bimodal mesoporous materials and its application in AD reaction [D]. Beijing: College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, 2008 (in Chinese).
- [9] BECK S K, VARTULI J C, ROTH W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834-10843.
- [10] MENG Q G, BOUTINAUD P, FRANVILLE A C, et al. Preparation and characterization of luminescent cubic MCM-48 impregnated with an Eu³⁺ β-diketonate complex [J]. *Micro Meso Mater*, 2003, 65: 127-136.
- [11] AROCA R, CORRENT S, MENENDEZ J R. Vibrational spectra and structure of 1,8-naphthalic anhydride [J]. *Vib Spectrosc*, 1997, 13: 221-226.
- [12] ENRICO R, ELENA B, SILVIA M, et al. Surface modification of silica nanoparticles: a new strategy for the realization of self-organized fluorescence chemosensors [J]. *J Mater Chem*, 2005, 15: 2687-2696.
- [13] 张向华, 李文钊, 徐恒泳. 分子筛在光催化中的应用 [J]. *化学进展*, 2004, 16(5): 728-734.
ZHANG Xiang-hua, LI Wen-zhao, XU Heng-yong. Application of zeolites in photocatalysis [J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(5): 728-734. (in Chinese)
- [14] LI N, LI X T, WANG W, et al. Blue-shifting photoluminescence of tris(8-hydroxyquinoline) aluminium encapsulated in the channel of functionalized mesoporous silica SBA-15 [J]. *Mater Chem Phys*, 2006, 100: 128-131.
- [15] MAKOTO O, TOMOYUKI N, JUN-ICHI M, et al. Luminescence of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) cations ([Ru(bpy)₃]²⁺) adsorbed in mesoporous silica [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 8554-8556.
- [16] CHEN G D, WANG L Z, ZHANG J L, et al. Photophysical properties of a naphthalimide derivative encapsulated within Si-MCM-41, Ce-MCM-41 and Al-MCM-41 [J]. *Dyes and Pigments*, 2009, 81(2): 119-123.
- [17] ZHAI Q Z, YU H, CAI J Y, et al. Use of molecular sieve SBA-15 for incorporation of dibromochloro-arsenazo [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34: 167-170.
- [18] LI Y Z, SUN J H, GAO L, et al. Novel luminescent hybrid materials by covalently anchoring 2-[3-(triethoxysilyl) propyl-1H-Benz[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione to bimodal mesoporous materials [J]. *J Lumin*, 2012, 132(4): 1076-1082.
- [19] LI Y Z, SUN J H, WU X, et al. Effect of 1,8-Naphthalic anhydride loading amount on luminescent properties of novel hybrid bimodal mesoporous silicas [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 258(8): 3333-3339.
- [20] LI Y Z, SUN J H, WANG J P, et al. Thermal degradation behavior and kinetic properties of 1,8-naphthalic anhydride loaded hybrid bimodal mesoporous silicas [J]. *J Porous Mater*, 2012, 19: 389-396.

(责任编辑 吕小红)