



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102985365 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201180024569.6

代理人 柳冀

(22) 申请日 2011.03.30

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*C01B 33/12*(2006.01)

61/322,508 2010.04.09 US

*C01B 33/16*(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

*C08J 9/28*(2006.01)

2012.11.19

*C08K 3/36*(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

*C08L 1/02*(2006.01)

PCT/CA2011/000346 2011.03.30

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1145631 A, 1997.03.19,

W02011/123929 EN 2011.10.13

CN 1950298 A, 2007.04.18,

(73) 专利权人 FP 创新研究中心

US 2009/0043003 A1, 2009.02.12,

地址 加拿大魁北克

Erik Dujardin et.al., Synthesis

(72) 发明人 M·J·麦克拉克兰

of mesoporous silica by sol-gel

K·E·绍普索维茨 W·Y·哈玛德

mineralisation of cellulose nanorod

H·齐

nematic suspensions. 《journal of materials

chemistry》. 2003,

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

审查员 宋雪

利商标事务所 11038

权利要求书3页 说明书8页 附图11页

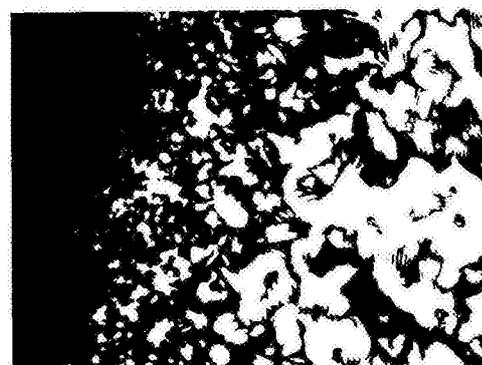
(54) 发明名称

列型结构的新的多孔材料。

具有手性向列型结构的无机介孔材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明描述了一种组合物和用于制备具有手性组织结构的介孔二氧化硅材料的方法。在所述方法中,在纳米晶纤维素(NCC)的存在下使可聚合的无机单体反应以得到具有嵌入到手性向列型组织结构的纤维素纳米晶的无机固体材料。可以除去NCC以得到稳定的且保留有NCC模板的手性组织结构的的多孔结构。所述得到的新材料可以为具有大面积的虹彩自立膜。通过控制反应条件,所述膜的颜色可以在整个可见光谱区域内变化。这些是结合介孔和长程手性有序(其引起光子性)的第一种材料。所述材料的可能应用的实例为:轻质增强材料、低k的电介质材料、可调的反射滤光器、吸附剂、用于手性或非手性物质的色谱的静止相、催化剂载体(例如,用于不对称合成转化),以及作为模板以制备其它的新的多孔材料(例如,多孔碳或多孔金属),优选具有手性向



100 μm

1. 一种制备具有手性向列序的介孔硅质材料的方法,其包括:
  - a)使硅质前体在纳米晶纤维素(NCC)的水悬浮液中在2以上至至多7的范围内的pH下进行反应,以形成硅质材料和NCC的含水混合物,
  - b)流延所述混合物,
  - c)从所述流延混合物中除去水以产生NCC在硅质材料基质中的复合物,所述复合物具有手性向列组织结构,和
  - d)在保持所述硅质材料基质的完整性的同时,通过煅烧从所述复合物中除去所述NCC。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述硅质前体为可水解的硅前体,以及在a)中所述的反应包括在所述悬浮液中在所述pH水解所述可水解的硅前体以形成二氧化硅和NCC的含水混合物,在c)和d)中所述的基质为二氧化硅基质。
3. 根据权利要求2的方法,其中,所述可水解的硅前体为原硅酸四乙酯(TEOS)或原硅酸四甲酯(TMOS)。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述硅质前体为双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷,以及在a)中所述的反应包括使所述双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷聚合。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,在b)中所述混合物的所述流延包括形成所述混合物的流延膜。
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,在c)中所述除去包括从所述流延混合物中蒸发水,并在所述复合物中建立手性向列组织结构。
7. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,所述水悬浮液中的纳米晶纤维素(NCC)的浓度为1-10wt%。
8. 根据权利要求1至4任一项所述的方法,其中,所述pH为2.4至4。
9. 一种具有手性向列序的介孔硅质材料,其中,所述硅质材料为二氧化硅。
10. 根据权利要求9所述的介孔硅质材料,其具有750-300m<sup>2</sup>/g范围内的表面积。
11. 根据权利要求9或10所述的介孔硅质材料,其特征在于,所述二氧化硅可逆地吸附水变成透明和无色。
12. 一种制备具有手性向列序的硅质复合物的方法,其包括:
  - a)使硅质前体在纳米晶纤维素(NCC)的水悬浮液中在2以上至至多7的范围内的pH下进行反应以形成硅质材料和NCC的含水混合物;
  - b)流延所述混合物;和
  - c)从所述流延混合物中除去水以产生NCC在硅质材料基质中的复合物,所述复合物具有手性向列序。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述硅质前体是可水解的硅前体,步骤a)包括在纳米晶纤维素(NCC)的水悬浮液中在所述pH水解可水解的硅前体以形成二氧化硅和NCC的含水混合物,以及步骤c)包括从所述流延混合物中除去水以产生NCC在二氧化硅基质中的复合物,所述复合物具有手性向列序。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述可水解的硅前体为原硅酸四乙酯(TEOS)或原硅酸四甲酯(TMOS)。
15. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述硅质前体为双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷,以及在a)中所述的反应包括使所述双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷聚合。

16. 根据权利要求12至15中任一项所述的方法,其中,在b)中所述混合物的所述流延包括形成所述混合物的流延膜。

17. 根据权利要求12至15中任一项所述的方法,其中,在c)中所述除去包括从所述流延混合物中蒸发水,并在所述复合物中建立手性向列序。

18. 根据权利要求12至15中任一项所述的方法,其中,所述水悬浮液中的纳米晶纤维素(NCC)的浓度为1-10wt%。

19. 根据权利要求12至15任一项所述的方法,其中,所述pH为2.4至4。

20. 一种包含硅质材料基质的硅质复合物,所述硅质材料基质具有以手性向列序嵌入到其中的NCC。

21. 根据权利要求20所述的硅质复合物,其中,所述硅质复合物是手性向列硅质复合物,所述硅质材料为二氧化硅。

22. 通过权利要求12至19中任一项所述的方法可得的或得到的手性向列序的硅质复合物。

23. 通过权利要求1至8中任一项所述的方法可得的或得到的具有手性向列序的介孔硅质材料。

24. 一种制备具有手性向列序的介孔无机材料的方法,其包括:

a) 使无机前体在纳米晶纤维素(NCC)的水悬浮液中在2以上至至多7的范围内的pH下进行反应以形成无机材料和NCC的含水混合物;

b) 流延所述混合物,

c) 从所述流延混合物中除去水以产生NCC在无机材料基质中的复合物,所述复合物具有手性向列序,和

d) 在保持所述无机材料基质的完整性的同时,通过煅烧从所述复合物中除去所述NCC。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中,所述无机材料为硅的、锡的或锆的氧化物。

26. 一种具有手性向列序的介孔无机材料,其中,所述无机材料为硅的、锡的或锆的氧化物。

27. 一种制备具有手性向列序的无机/有机复合物的方法,其包括:

a) 使无机前体在纳米晶纤维素(NCC)的水悬浮液中在2以上至至多7的范围内的pH下进行反应,以形成无机材料和NCC的含水混合物;

b) 流延所述混合物;和

c) 从所述流延混合物中除去水以产生NCC在无机材料基质中的复合物,所述复合物具有手性向列序。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中,所述无机材料为硅的、锡的或锆的氧化物。

29. 一种包含无机材料基质的无机/有机复合物,其中所述无机材料基质具有以手性向列序嵌入其中的NCC。

30. 根据权利要求29所述的复合物,其中,所述无机材料为硅的、锡的或锆的氧化物。

31. 根据权利要求9或10所述的介孔硅质材料,其为自支持或自立膜的形式。

32. 一种制品,其包括基材,所述基材具有在其上的根据权利要求9至11中任一项所述的介孔硅质材料的涂层。

33. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,所述水悬浮液中的纳米晶纤维素

(NCC)的浓度为1-6wt%。

34. 根据权利要求12至15中任一项所述的方法,其中,所述水悬浮液中的纳米晶纤维素(NCC)的浓度为1-6wt%。

## 具有手性向列型结构的无机介孔材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型介孔材料,优选为同时具有介孔结构和产生于模板(特别是纤维素模板)的手性向列序的手性的无机介孔材料(例如二氧化硅)。

### 背景技术

[0002] 通过溶致液晶的自组装的无机固体的模板合成使得能够获得具有严格限定的多孔结构的材料<sup>[1-10]</sup>。在1992年,Beck等人<sup>[2,9,10]</sup>首次描述的液晶模板法已经成为制备有组织的(organized)、具有2-50nm范围内的组织的周期性材料的重要途径。典型地,介孔固体是由二氧化硅前体(例如四乙氧基硅烷)在液晶模板的存在下水解或缩合形成的。尽管在最初发明中使用了离子表面活性剂,但是多种分子(例如,非离子表面活性剂)和聚合物自此也已经被用作模板。所得的材料具有直径为2-50nm范围内的周期性的孔(即,介孔),并且组织成六边形、立方体或其它周期性结构。使用介孔二氧化硅的市售产品的实例为由Merck生产的Chromalith™,并由科技供应公司销售。

[0003] 手性是一种其中分子或物体不能与其镜像重叠的性能。例如,手是手性的,因为左手为右手的镜像,但是它们不能重叠。分子水平的手性允许组装具有独特性能的大手性结构,其在生物学和药物领域有着至关重要的作用。例如,DNA双螺旋链为手性结构。将手性引入到多孔无机固体中是开发可以用于分离手性物质、立体特异性催化、手性识别(传感)和光子材料的新型材料的重要尝试<sup>[11-14]</sup>。只有最近才通过使用手性表面活性剂将手性引入到六边形介孔结构中<sup>[15-17]</sup>。以更大的长度尺度地赋予手性或具有手性向列序的努力可能开启通向具有应用机会的新型材料之路。

[0004] 所述手性向列型(或胆甾型)液晶相(其中液晶基元(mesogens)组织成螺旋组装)首先在胆甾醇基衍生物中发现,但是现在已知存在于多种分子和聚合物中。当螺旋节距在可见光波长的尺度上时,由于圆偏振光的角度依赖型选择性反射,手性向列型液晶(LC)的螺旋组织结构导致虹彩。基于该原因,已经广泛地研究了手性向列型LC的光子性,并且用于例如偏光反射镜、反射式显示器和激光的用途<sup>[18-20]</sup>。手性向列型还已经被开发用于其它用途,例如,螺旋聚合物的合成<sup>[21]</sup>。在自然界中,甲壳质的固态手性向列型组织结构导致甲虫的外骨骼的明亮的虹彩<sup>[22]</sup>。

[0005] 纤维素的稳定的纳米晶可以通过大体积的纤维素的硫酸水解而得到<sup>[23]</sup>。在水中,纳米晶纤维素(NCC)的悬浮液组织成在干燥时可以保存的手性向列相,导致形成虹彩膜<sup>[24,25]</sup>。研究人员已经尝试将NCC的手性向列相用于模板合成无机材料。Mann显示NCC可以用于在碱性条件下模板合成双折射二氧化硅,但是作者得出如下结论:所述双折射可能来源于应力诱导的缺陷而不是来源于长程有序(尽管透射电子显微镜(TEM)图像显示了可能的向列序)<sup>[26]</sup>。由于小的样品尺寸,没有观察到长程螺旋有序,以及没有测量孔隙率。使用羟丙基纤维素的手性向列相作为模板,Antonietti得到了高表面积的多孔二氧化硅<sup>[27]</sup>。尽管手性向列组织结构存在于复合材料中,但是在纯的二氧化硅复制品中并不存在长程手性有序的明显证据。

## 发明内容

- [0006] 本发明寻求提供多孔固态手性向列型结构。
- [0007] 本发明还寻求提供具有可除去的限定手性的模板的中间体结构,其中,通过除去所述模板而引入多孔性以得到手性结构。
- [0008] 本发明还寻求提供一种用于制备多孔固态手性向列型结构的方法。
- [0009] 本发明还寻求提供一种用于制备具有可除去的限定手性的模板的中间体结构的方法,其中,由这种中间体结构可以容易地形成多孔固态手性向列型结构。
- [0010] 在本发明的一个方面,提供了具有手性向列序的介孔硅质材料。
- [0011] 在本发明的另一方面,提供了用于制备具有手性向列序的介孔硅质材料的方法,其包括:
- [0012] 使硅质前体在纳米晶纤维素(NCC)的水悬浮液中反应以形成硅质材料和NCC的含水混合物;
- [0013] 流延所述混合物;
- [0014] 从所述流延混合物中除去水以产生NCC在硅质材料基质中的复合物,所述复合物具有手性;和
- [0015] 在保持所述硅质材料基质的完整性的同时,从所述复合物中除去所述NCC。
- [0016] 在本发明的又一方面,提供了包含硅质材料基质的手性硅质复合物,所述硅质材料基质具有以手性向列序嵌入其中的NCC。
- [0017] 在本发明的又一方面,提供了用于制备手性硅质复合物的方法,其包括:
- [0018] 使硅质前体在纳米晶纤维素(NCC)的水悬浮液中反应以形成硅质材料和NCC的含水混合物;
- [0019] 流延所述混合物;和
- [0020] 从所述流延混合物中除去水以产生NCC在硅质材料基质中的复合物,所述复合物具有手性。
- [0021] 在本发明的其它方面,所述硅质材料被其它无机材料,特别地,无机锡或锆的化合物,特别地,锡或锆的氧化物所代替。在这种情况下,所述化合物或氧化物的前体将会被水解或缩合。

## 附图说明

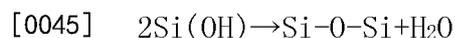
- [0022] 图1为显示在蒸发过程中手性向列型纹理的建立的NCC和水解的TEOS的POM图像;
- [0023] 图2为自立的虹彩NCC-二氧化硅复合物膜的图;
- [0024] 图3为NCC-二氧化硅复合物膜的POM图像;
- [0025] 图4为3种着不同颜色的NCC-二氧化硅复合物膜的CD谱图;
- [0026] 图5为煅烧的二氧化硅膜的POM图像;
- [0027] 图6为3种着不同颜色的纯的二氧化硅膜的CD谱图;
- [0028] 图7为显示二氧化硅膜的俯视图的SEM图像;
- [0029] 图8为显示二氧化硅膜的剖面中的手性向列型组织结构的SEM图像;
- [0030] 图9为在高放大倍数下显示盘旋的棒状形貌的SEM图像;

- [0031] 图10为显示二氧化硅膜中的指纹纹理的SEM图像；
- [0032] 图11为NCC-二氧化硅复合物膜的SEM图像；
- [0033] 图12为纯的NCC膜的SEM图像；
- [0034] 图13为来自制备例1的介孔二氧化硅的N<sub>2</sub>吸附等温线；
- [0035] 图14为由NCC制备的介孔二氧化硅的典型的BJH孔径分布；
- [0036] 图15为介孔二氧化硅的TEM图像；
- [0037] 图16为用水浸泡介孔二氧化硅膜之前(上面的曲线)和之后(下面的曲线)的CD谱图；
- [0038] 图17为来自制备例1的NCC-二氧化硅复合物的TGA；
- [0039] 图18为来自制备例1的NCC-二氧化硅复合物的IR谱图；
- [0040] 图19为来自制备例1的煅烧样品的IR谱图；
- [0041] 图20为来自制备例5的有机二氧化硅-NCC复合物的TGA；和
- [0042] 图21为来自制备例5的煅烧样品的SEM图像。

### 具体实施方式

[0043] 在本发明中,在纳米晶纤维素的存在下使一种或多种无机单体或金属-有机单体聚合以制备具有在无机基质中组织的纤维素纳米晶的材料,并且在除去纤维素后,得到多孔材料。本发明的显著的优点在于所述多孔材料在除去所述纤维素后保留的孔结构中保持了作为纳米晶纤维素特征的手性向列序。

[0044] 所述硅质材料可以为,例如,可水解的硅前体,可聚合的有机-硅单体或无机和金属-有机结构(例如,基于有机硅烷的)。所述二氧化硅前体首先被水解,然后进行缩合。所述过程是复杂的,但是涉及通过水解形成Si(OH)基团,然后这些基团中的两个结合并消去水:



[0046] 本发明提供了制备具有手性向列型结构的多孔固态材料的新方法。当二氧化硅的合适的前体(例如,四乙氧基硅烷或四甲氧基硅烷)在纳米晶纤维素(NCC)的存在下水解时,在干燥时得到纤维素纳米晶嵌入到二氧化硅基质中的复合结构的膜。在煅烧除去NCC模板(通常在空气下在540°C)之后,根据起始复合物的形貌得到呈粉末或呈膜的多孔二氧化硅材料。氮吸附测量表明所述材料为多孔且具有大的表面积。这些新的多孔材料为手性的,它们优先反射一种圆偏振光。具有手性孔和高表面积的多孔固态材料在许多实际应用中具有吸引力,包括色谱载体(用于分离手性和非手性组分)、用于模板合成其它纳米材料、用于重金属的吸附剂、用于化学品和气体的吸附剂、轻质的增强材料、低k电介质材料、膜和作为催化剂的载体。

[0047] 通过软木牛皮纸浆纤维、其它木质的或非木质的生物质的硫酸水解制备的纳米晶纤维素(NCC)在本发明中被用于制备介孔二氧化硅的手性向列型模板。可以合适地使用在约1-10wt%(优选1-6wt%)范围内的NCC悬浮液,以及在悬浮液中,在NCC的存在下在约为2.4的pH下使原硅酸四乙酯(TEOS)、原硅酸四甲酯(TMOS)或双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷水解得到均一的混合物。偏光显微镜(POM)显示在蒸发过程中指纹纹理的形成,表明甚至在二氧化硅前体的存在下的干燥过程中也建立了手性向列相(图1)。将样品沉积在聚丙烯表面上,并置于环境状态下在室温条件下干燥(通常1-2天)直至得到自立膜(图2)。在2至至多7,

优选2.4至4的范围内的pH下适当地进行水解。

[0048] 看来使用2以上的pH是重要的,优选至少2.4的pH;在约为2及以下的pH时,发现在所制备的膜中没有手性向列序,以及pH大于7时,膜没有显示典型的虹彩或由POM观察到的手性向列型纹理。用pH3.5制备的材料也可以显示虹彩。似乎pH约2至7的范围为制备所述材料的最大范围,优选约2.4-4。视觉上,以及通过POM(图3)和SEM,所述自立复合物膜看起来类似于由纯的NCC组成的那些膜;然而,与纯的NCC膜相比,由于缩合的二氧化硅基质,所述复合物膜不能再悬浮在水中。圆二色性(CD)确认膜中的虹彩的手性来源(图4)。所述复合物膜得到在CD信号中的强正椭圆性,显示它们具有数百纳米尺度上的左旋螺旋结构。

[0049] 被手性向列型结构反射的峰值波长可以通过调节螺旋节距来调节。通过增加TEOS与NCC的比例,所述复合物膜的颜色可以从蓝色变化至近红外。

[0050] 这些复合物材料是在NCC的存在下通过TEOS或TMOS的水解和缩合由二氧化硅制备的。通过使用其它可聚合的前体,可以形成具有以手性向列序嵌入的NCC的其它无机结构。作为一个实例,双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷用作可聚合的单体,得到具有引入的手性向列型NCC的有机硅基质。

[0051] 将所述膜在空气下在540℃下煅烧6小时。根据所述起始复合物膜的组成,所述复合物膜的煅烧形成虹彩或无色的介孔二氧化硅膜。通过POM所述煅烧的膜都显示强双折射和非常类似于对于纯NCC膜所观察到的纹理(图5)。所述煅烧的膜的CD谱图中的峰值反射相对于起始的NCC-二氧化硅复合物蓝移。例如,在煅烧后,红色复合物膜的手性反射位移225nm得到绿色二氧化硅膜。同样地,蓝色复合物膜得到光学透明的二氧化硅膜。CD实验证明所述介孔二氧化硅膜反射圆偏振光(图6),因此保存了NCC的左旋螺旋序。因此通过煅烧反射从蓝色至近红外波长的光的一系列复合物膜可以得到反射从UV至红色波长的圆偏振光的膜。

[0052] 扫描电子显微镜(SEM)提供了在所述介孔二氧化硅膜中复制手性向列型组织结构的进一步的证明。NCC的手性向列型结构不同程度地被刻印至二氧化硅中。在所述膜的相对平滑的表面中畴结构是显而易见的(图7)。垂直于所述膜的表面,观察到具有数百纳米的重复距离的分层结构,所述重复距离是由手性向列相的螺旋节距产生的,并且与可见光的反射一致(图8)。在更高的放大倍数下,可以观察到盘旋的棒状形貌(图9)。在整个样品中,当远离观察者进行移动时,这种盘旋似乎以逆时针方向出现,其对应于左旋螺旋组织结构。在一些位置中可以看到指纹缺陷,这对应于通过POM在LC相中观察到的那些的稠密形式(condensed versions)(图10)。总之,所述材料的结构与CD和POM表征一致,并且看起来极其类似于由复合物膜(图11)和纯NCC膜(图12)得到的SEM图像。这是已经将NCC的手性向列性组织结构复制在二氧化硅膜中的直接证据。

[0053] 所述手性二氧化硅膜为由氮吸附研究测定的介孔。在所有的煅烧样品中都观察到了具有大的滞后回线的类型IV吸附等温线,根据NCC/二氧化硅比率,具有约750-300m<sup>2</sup>/g范围内的BET(Brunauer-Emmett-Teller型)表面积(图13)。BJH(Barret-Joyner-Halenda型)孔尺寸分布得到约为4nm的平均孔径,因而显示单独而不是成束的纳米晶成功地复制到孔结构中(图14)。TEM成像显示具有与通过气体吸附测量的那些一致的直径的长的成行的孔(图15)。测量的孔体积小于预测值,表明在煅烧过程中一些孔发生了收缩。对于具有更低的二氧化硅/NCC比例的样品而言,偏差更大,这也可以通过这些样品的更小的平均孔径反映

出来。

[0054] 为了证实所述手性向列型介孔膜的独特性能,检查了它们的液体吸收性。这些膜快速吸附水(以及许多其它普通溶剂)并且变得透明和无色,其可以视觉地观察。当吸收溶剂时,所述膜的双折射也急剧下降(在这种情况下,当通道被水而不是空气填充时,所述孔与壁之间的折射率差减小,改变了双折射的程度)。这些变化是完全可逆的,并且所述膜在干燥时重新得到它们的虹彩和双折射。通过圆二色性,可以看出在浸泡后CD信号显著下降(图16)。作为对照,当在煅烧之前将水(或其它溶剂)加入到NCC/二氧化硅复合物膜中时,没有出现变化。这是介孔二氧化硅的独特性能,其使基于CD信号的变化湿气的传感器成为可能。

[0055] 上述的颜色变化为本发明的介孔材料的独特特征。其它介孔材料容易吸收水,但是通常不能观察到这种特征,因为材料在液体加入之前和之后是无色的。由于所述手性向列型组织结构使得这些材料具有光子性(在这种情况下,在可见光谱中的偏振光的选择性反射)的事实导致了这些材料的颜色。

[0056] 本发明的材料特别独特的方面为介孔(其与高表面积、~1-50nm的孔大小有关)与手性向列序(其导致手性结构、偏振光的选择性反射和虹彩)的结合。

[0057] 使用多种有机二氧化硅试剂或有机硅烷的组合(例如, $\text{Si}(\text{OEt})_4 + \text{RSi}(\text{OEt})_3$ ,其中,R为烷基、支链烷基、苯基或其它有机组分)制备这些材料属于本发明的范围。所述材料的可能的组分为 $\text{R}_3\text{Si}(\text{OR}')$ 、 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ 、 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 和 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 类型中的任意分子。硅四异丙氧化物、四丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷为具体的实例。其它的取代模式也是可能的,但是可能需要额外的 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 以支撑网络。

[0058] 此外, $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ 类型的桥化合物为可能的前体。实例包括已经提及的 $\text{R}=\text{CH}_2$ (双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷), $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4$ (苯基)和 $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n}$ (例如,亚乙基、亚丙基等),以及 $\text{R}'$ 为有机基团,优选直链或支链烷基或其它有机基团,例如不饱和的烃基或苄基。

[0059] 与二氧化硅一样,类似的 $\text{GeO}_2$ (二氧化锗)和 $\text{SnO}_2$ (二氧化锡)材料可以通过使用类似的前体制备。

[0060] 根据本发明制备的材料具有通过CD(左旋组织结构)显示正椭圆率的组织结构。另一组织结构(右旋)是未知的,但是如果其能被发现,则应该应用这种方法以制备对映体结构。

[0061] 本发明的介孔材料可以自立或自支持膜获得,或为限定出制品的基材上的膜涂层。

[0062] 实施例

[0063] 在实施例中,应用超声以确保NCC粒子被分散。所述超声仪为标准的实验室型号(2A,120V),购自VWR(Aquasonic型号50T)。在加入含硅的化合物之前,通常应用10-15分钟的超声时间。

[0064] 制备例1

[0065] 二氧化硅/NCC复合物的合成:

[0066] 将0.600mL的四乙氧基硅烷(TEOS)加入到10mL的新制的超声过的3%的NCC水悬浮液中。在60℃下搅拌混合物直至得到均一的混合物(~3h),表明TEOS完全水解。使其冷却至室温,并滴铸(drop-cast)在聚丙烯培养皿上。在室温下缓慢蒸发之后,得到蓝色虹彩自立

膜(490 mg)。TGA曲线图和IR数据分别示于图17和图18中。

[0067] 煅烧:

[0068] 以120°C/h的速率将300mg的复合物膜加热至540°C,并在流动空气下在540°C下保持6小时。在缓慢冷却至室温之后,可以重新得到100mg的自立无色膜。样品的IR谱图确认完全除去了NCC(图19)。氮吸附测量显示720m<sup>2</sup>/g的BET表面积(图13),以及SEM图像显示了与手性向列型组织结构一致的结构。TEM成像显示具有与通过气体吸附测量的尺寸一致的尺寸的长通道(图14)。

[0069] 制备例2

[0070] 二氧化硅/NCC复合物的合成:

[0071] 将1.950mL的TEOS加入到10mL的新制的超声过的3%的NCC的水悬浮液中,以及在60°C下搅拌混合物直至得到均一的混合物(~3h),表明TEOS完全水解。使其冷却至室温,并滴铸(drop-cast)在聚丙烯培养皿上。在室温下缓慢蒸发之后,得到自立的红色虹彩膜。

[0072] 煅烧:

[0073] 以120°C/h的速率将300mg的复合物膜加热至540°C,并在流动空气下在540°C下保持6小时。在缓慢冷却至室温之后,重新得到180mg的自立蓝绿色膜。IR确认完全除去NCC,以及氮吸附测量显示408m<sup>2</sup>/g的BET表面积。

[0074] 制备例3

[0075] 二氧化硅/NCC复合物的合成:

[0076] 将0.750mL的TEOS加入到6mL的新制的超声过的2%的NCC水悬浮液中。在60°C下搅拌混合物直至得到均一的混合物(~3h),表明TEOS完全水解。使其冷却至室温,并滴铸在聚丙烯培养皿上。在室温下缓慢蒸发之后,得到无色膜。

[0077] 煅烧:

[0078] 以120°C/h的速率将300mg的复合物膜加热至540°C,并在流动空气下在540°C下保持6小时。在缓慢冷却至室温之后,重新得到195mg的自立的红色膜。样品的IR谱图确认完全除去了NCC。

[0079] 氮吸附测量显示240m<sup>2</sup>/g的BET表面积,以及SEM图像显示了与手性向列型组织结构一致的结构(图9)。

[0080] 制备例4

[0081] 二氧化硅/NCC复合物的合成:

[0082] 将0.400mL的四甲氧基硅烷(TMOS)逐滴加入到5mL的新制的超声过的6%的NCC水悬浮液中。剧烈冒泡表明TMOS的快速水解。将所述混合物在室温下继续搅拌30分钟,然后滴铸到聚丙烯培养皿上。在室温下缓慢蒸发之后,得到虹彩蓝色膜。

[0083] 煅烧:

[0084] 以120°C/h的速率将300mg的复合物膜加热至540°C,并在流动空气下在540°C下保持6小时。在缓慢冷却至室温之后,重新得到97mg的自立的无色膜。样品的IR谱图确认完全除去了NCC。氮气吸附测量显示673m<sup>2</sup>/g的BET表面积。

[0085] 制备例5

[0086] 有机二氧化硅/NCC复合物的合成

[0087] 将0.600mL的双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷加入到5mL的新制的超声过的6%的NCC水

悬浮液中。在60℃下搅拌混合物直至得到均一的混合物(~6h),表明有机二氧化硅前体完全水解。使其冷却至室温,并滴铸在聚丙烯培养皿上。在室温下缓慢蒸发之后,可以得到蓝色膜。提供了TGA曲线图用于比较(图20)。

[0088] 煅烧:

[0089] 以120℃/h的速率将300mg的复合物膜加热至540℃,并在流动空气下在540℃下保持6小时。在缓慢冷却至室温之后,重新得到195mg的自立的无色膜。样品的IR谱图确认完全除去了NCC。SEM成像确认在经煅烧的样品中的手性向列型组织结构(图21)。氮气吸附测量显示414m<sup>2</sup>/g的BET表面积。

[0090] 参考文献:

[0091] 1. Kanatzidis, M. G. Beyond silica: nonoxidic mesostructured materials. *Adv. Mater.* 19, 1165-1181 (2007).

[0092] 2. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359, 710-712 (1992).

[0093] 3. Yang, P., Zhao, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with nanocrystalline walls. *Nature* 396, 152-154 (1998).

[0094] 4. Armatas, G. A. & Kanatzidis, M. G. Hexagonal mesoporous germanium. *Science* 313, 817-820 (2006).

[0095] 5. MacLachlan, M. J., Coombs, N. & Ozin, G. A. Non-aqueous supramolecular assembly of metal germanium sulfide mesostructures from [Ge<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> clusters. *Nature* 397, 681-684 (1999).

[0096] 6. Inagaki, S., Guan, S., Ohsuna, T., Terasaki, O. An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure. *Nature* 416, 304-307 (2002).

[0097] 7. Sun, D., Riley, A. E., Cadby, A. J., Richman, E. K., Korlann, S. D. & Tolbert, S. H. Hexagonal nanoporous germanium through surfactant-driven self-assembly of Zintl clusters. *Nature* 441, 1126-1130 (2006).

[0098] 8. Attard, G. S., Glyde, J. C. & Goltner, C. G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature* 378, 366-368 (1995).

[0099] 9. Beck, J. S. et al. U.S. Patent No. 5,108,725 (1992).

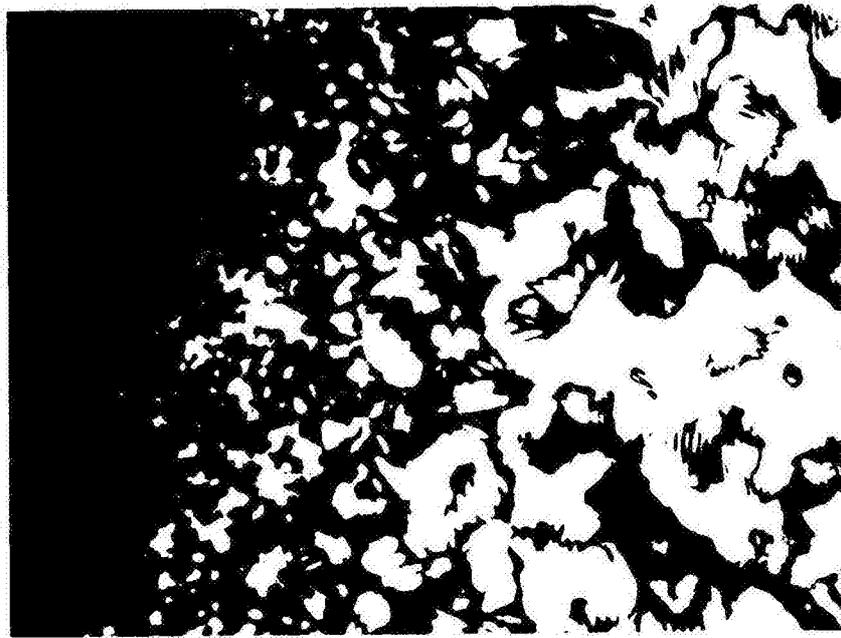
[0100] 10. Beck, J. S. et al. WO Patent 91/11390 (1991).

[0101] 11. Gabashvili, A., Medina, D. D., Gedanken, A. & Mastai, Y. Templating mesoporous silica with chiral block copolymers and its application for enantioselective separation. *J. Phys. Chem.* 5111, 11105-11110 (2007).

[0102] 12. Johnson, B. F. G. et al. Superior performance of a chiral catalyst confined within mesoporous silica. *Chem. Commun.* 1167-1168 (1999).

[0103] 13. Fireman-Shoresh, S., Popov, I., Avnir, D. & Marx, S. Enantioselective, chirally templated sol-gel thin films. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2650-2655 (2005).

- [0104] 14. Hodgkinson, I. & Wu, Q. H. Inorganic chiral optical materials. *Adv. Mater.* 13, 889–897 (2001).
- [0105] 15. Che, S. et al. Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica. *Nature* 429, 281–284 (2004).
- [0106] 16. Qiu, H. B., Inoue, Y. & Che, S. N. Supramolecular chiral transcription and recognition by mesoporous silica prepared by chiral imprinting of a helical micelle. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 3069–3072 (2009).
- [0107] 17. Tatsumi, T., Che, S. & Sakamoto, K. USPTO Patent Application 20090043003 (2009).
- [0108] 18. Broer, D. J., Lub, J. & Mol, G. N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient. *Nature* 378, 467–469 (1995).
- [0109] 19. Yang, D.-K., West, J. L., Chien, L.-C. & Doane, J. W. Control of reflectivity and bistability in displays using cholesteric liquid crystals. *J. Appl. Phys.* 76, 1331–1333 (1994).
- [0110] 20. Kopp, V. I., Fan, B., Vithana, H. K. M. & Genack, A. Z. Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals. *Opt. Lett.* 23, 1707–1709 (1998).
- [0111] 21. Akagi, K. et al. Helical polyacetylene synthesized with a chiral nematic reaction field. *Science* 282, 1683–1686 (1998).
- [0112] 22. Sharma, V., Cme, M., Park, J. O. & Srinivasarao, M. Structural origin of circularly polarized iridescence in jeweled beetles. *Science* 325, 449–451 (2009).
- [0113] 23. Mukherjee, S. M. & Woods, H. J. X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochim. Biophys. Acta* 10, 499–511 (1953).
- [0114] 24. Revol, J. F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H. & Gray, D. G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* 14, 170–172 (1992).
- [0115] 25. Revol, J. F., Godbout, L. & Gray, D. G. Solid self-assembled films of cellulose with chiral nematic order and optically variable properties. *J. Pulp Pap. Sci.* 24, 146–149 (1998).
- [0116] 26. Dujardin, E., Blaseby, M. & Mann, S. Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. *J. Mater. Chem.* 13, 696–699 (2003).
- [0117] 27. Thomas, A. & Antonietti, M. Silica nanocasting of simple cellulose derivatives: Towards chiral pore systems with long-range order and chiral optical coatings. *Adv. Fund. Mater.* 13, 763–766 (2003).



100  $\mu\text{m}$

图1

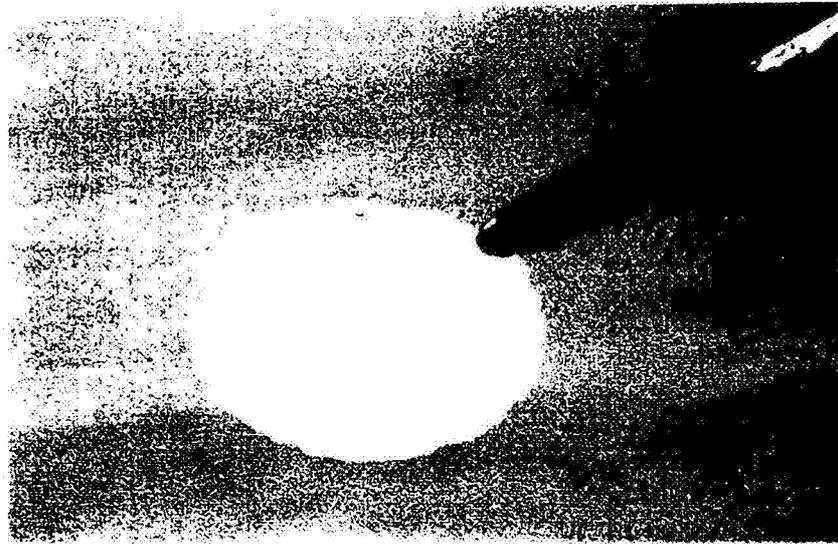


图2

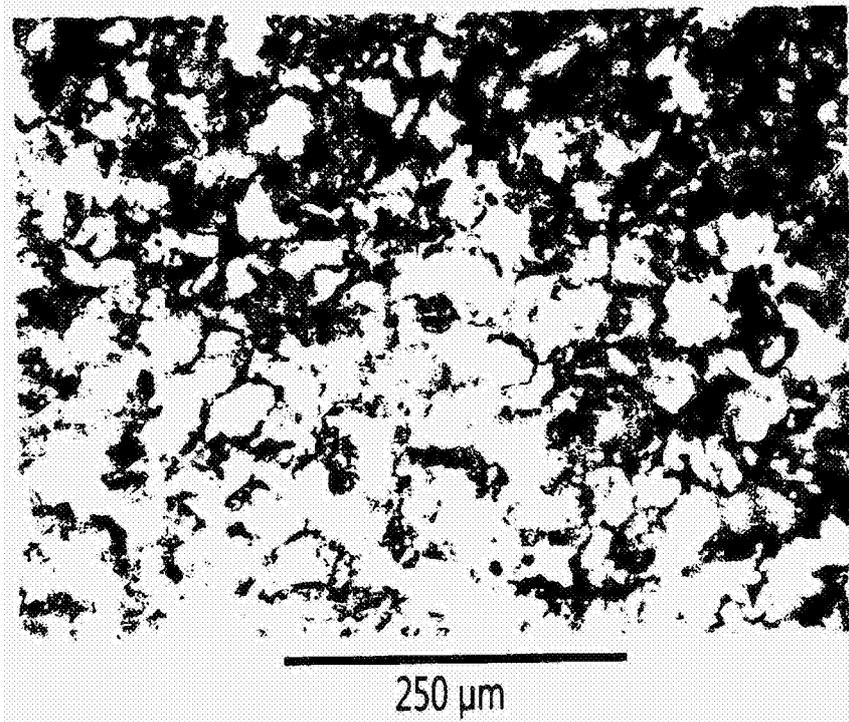


图3

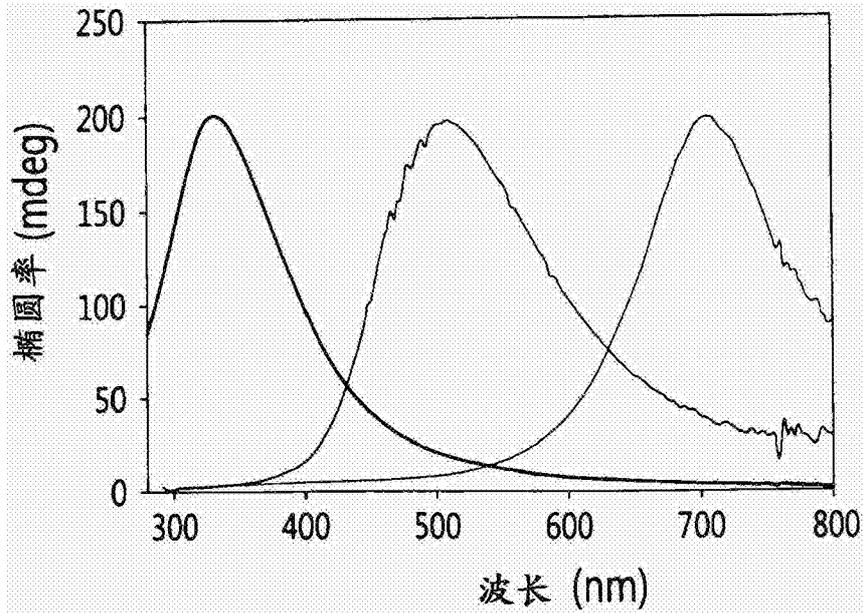


图4

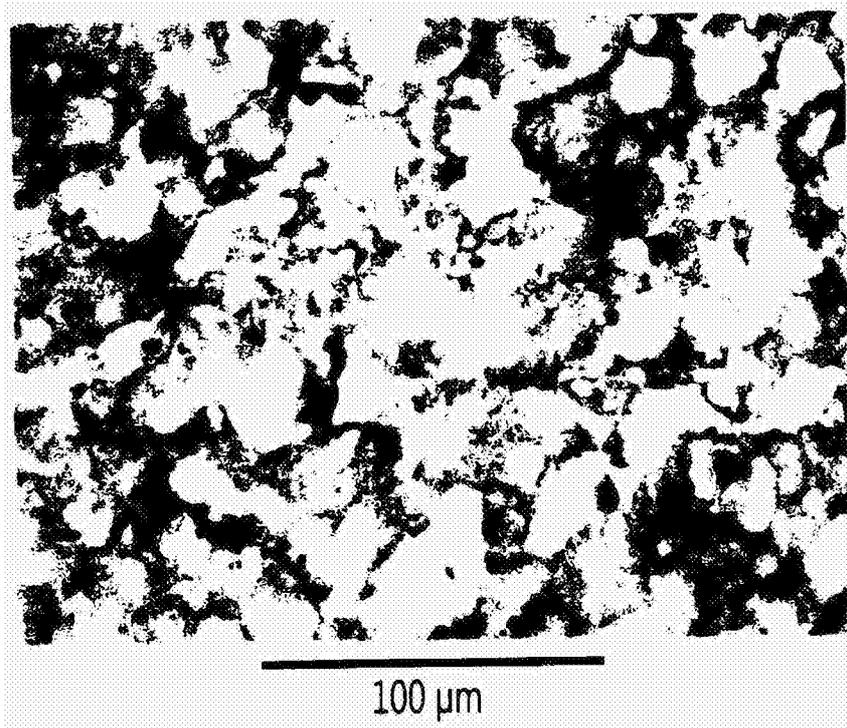


图5

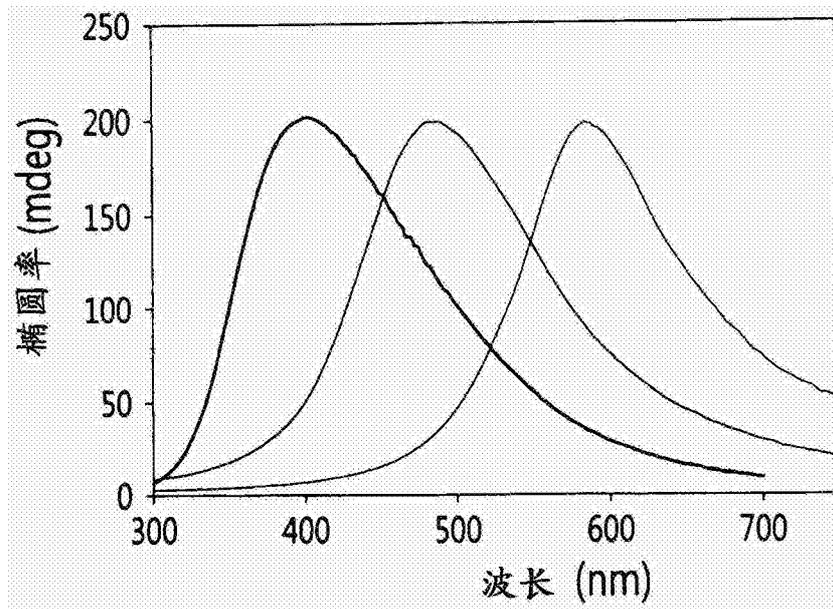


图6



图7

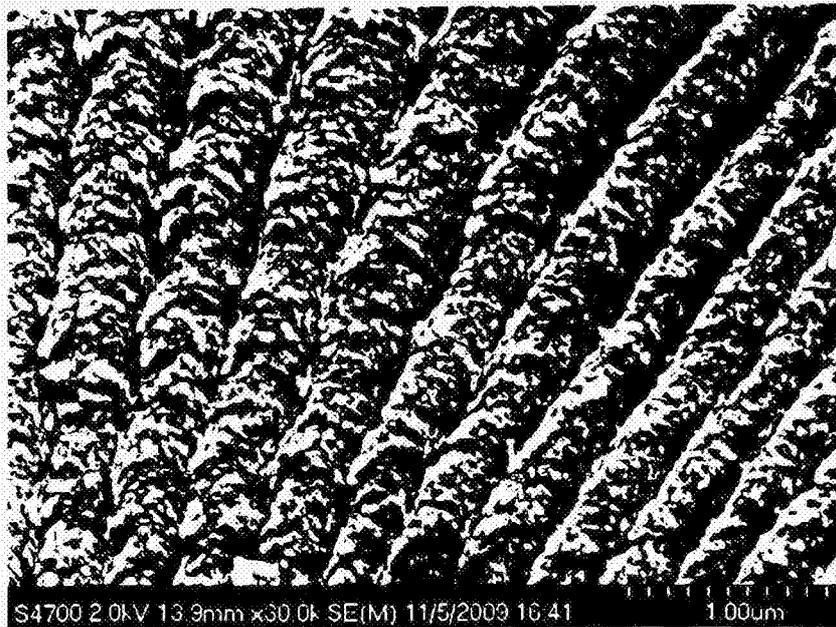


图8

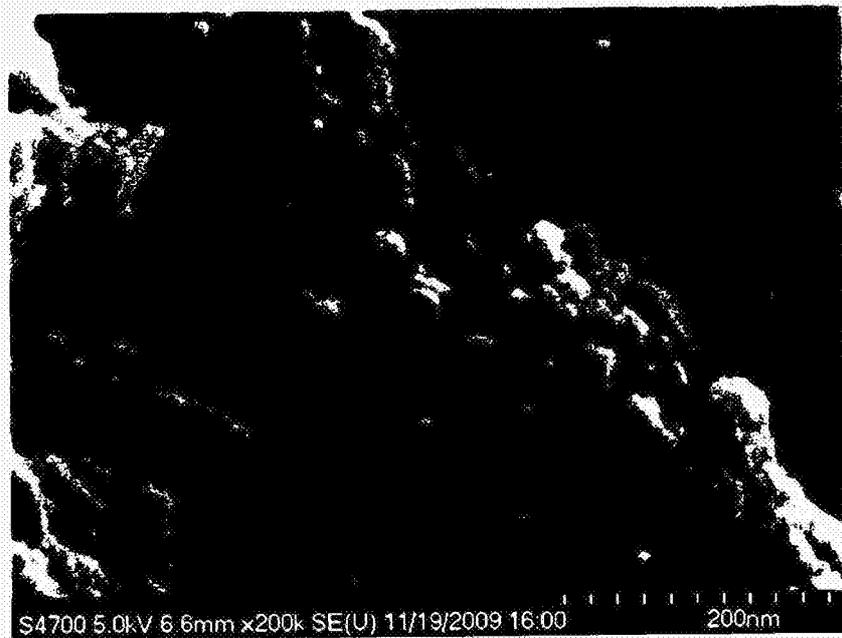


图9

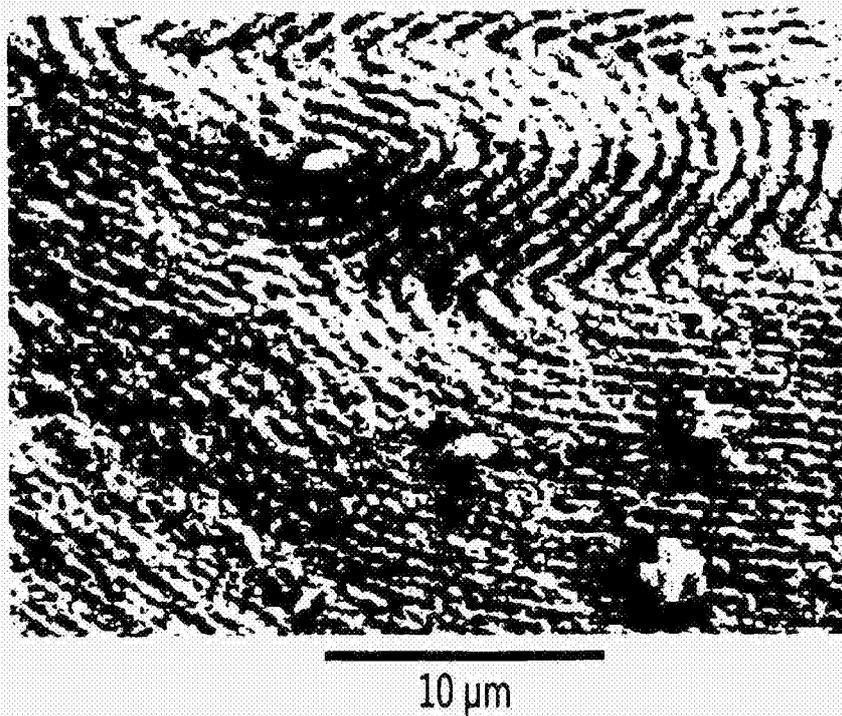


图10

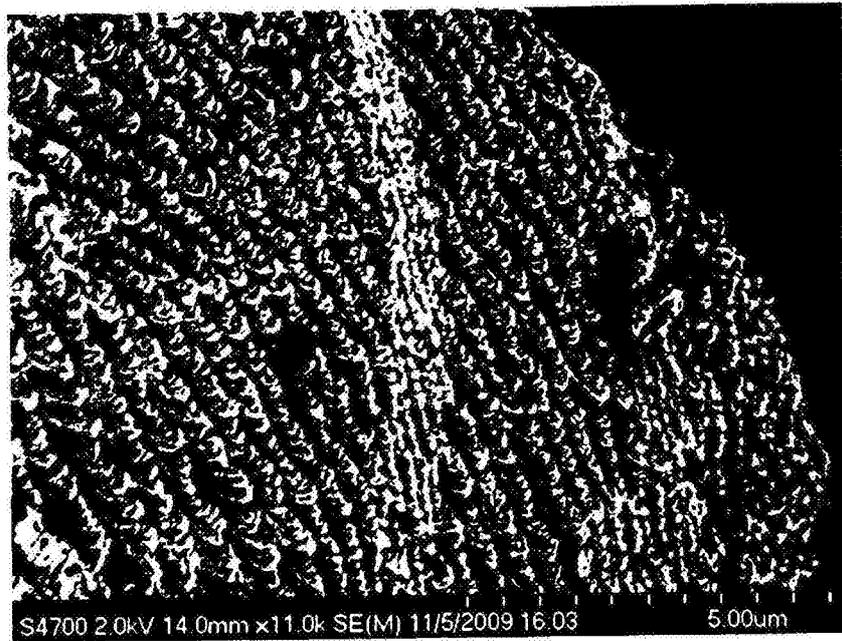


图11



图12

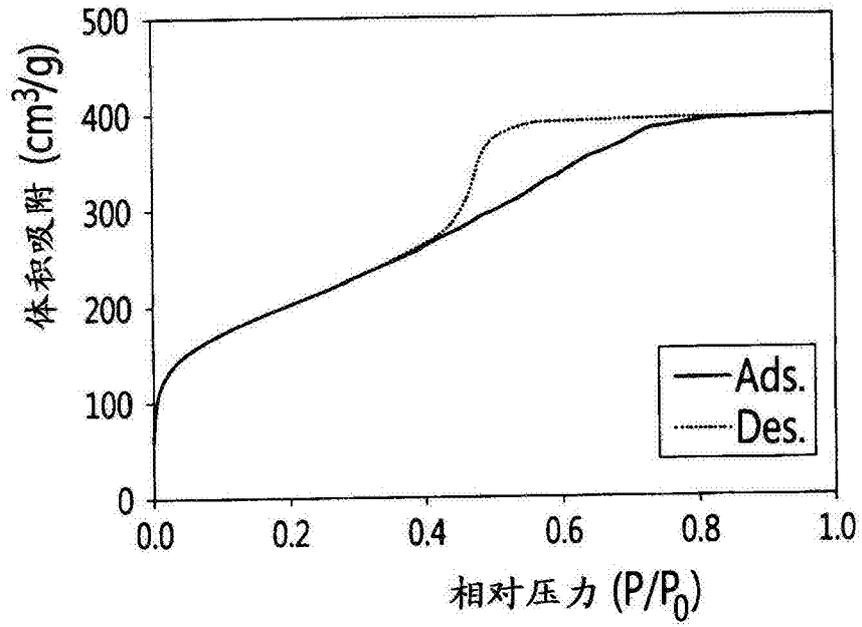


图13

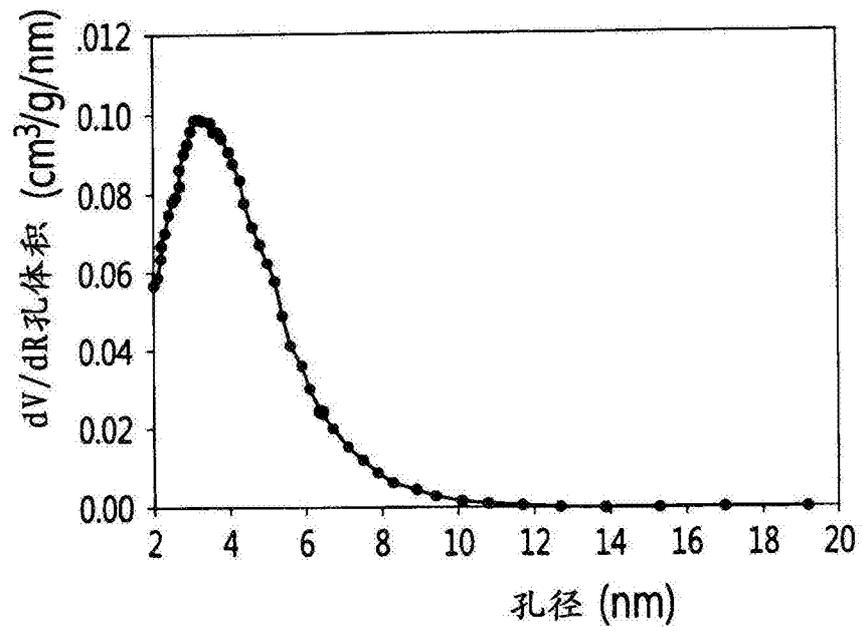


图14



ksanccTEM-10-08-09-b6.tif  
TEM-10-08-09-b  
计算: 0.001 微米/照片  
12:55 10/08/09  
TEM 模式: 成像

—  
100 nm  
HV=60.0kV  
直接放大倍数: 200000x  
UBC BioImaging Facility

图15

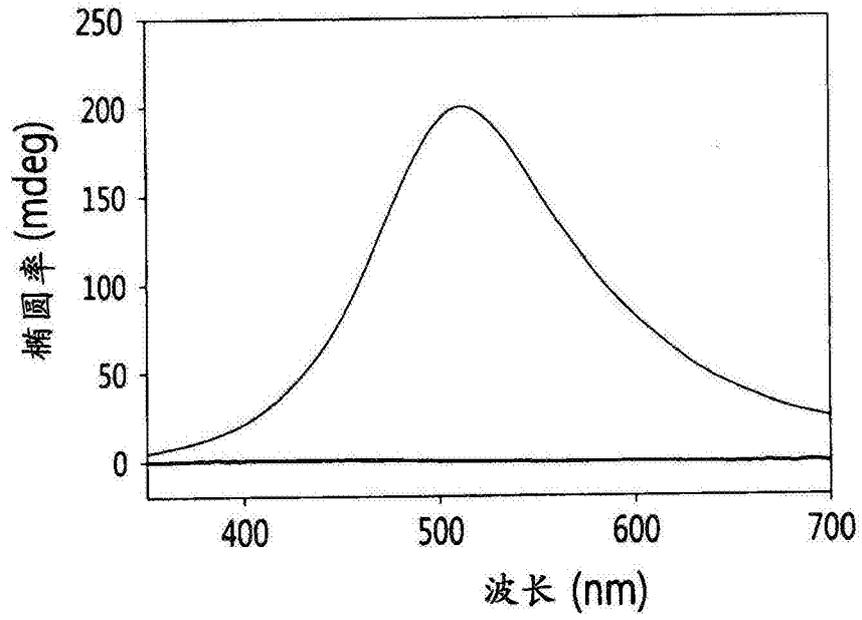


图16

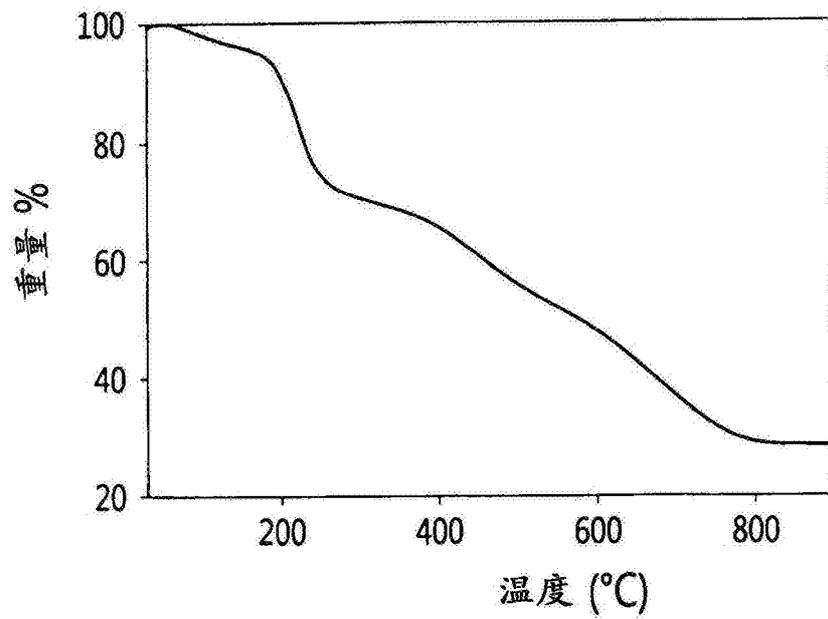


图17

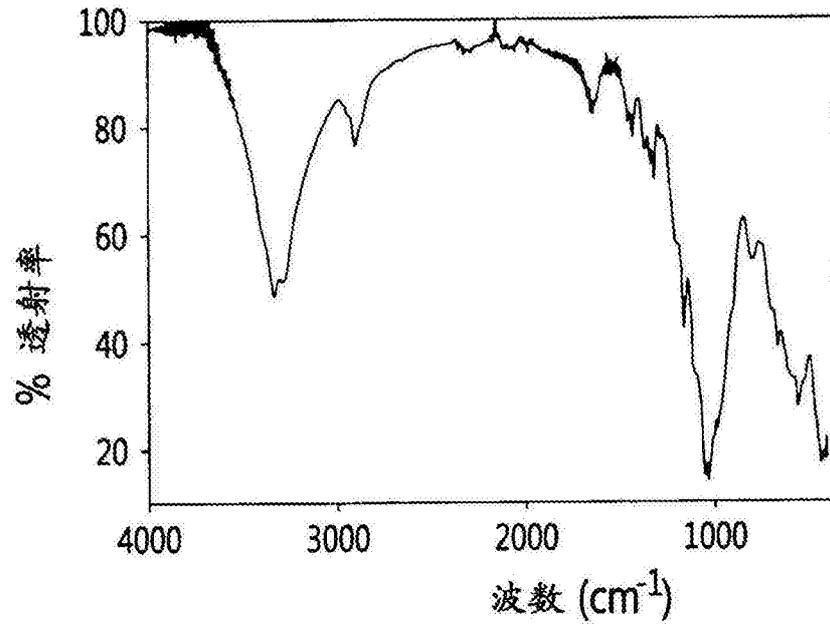


图18

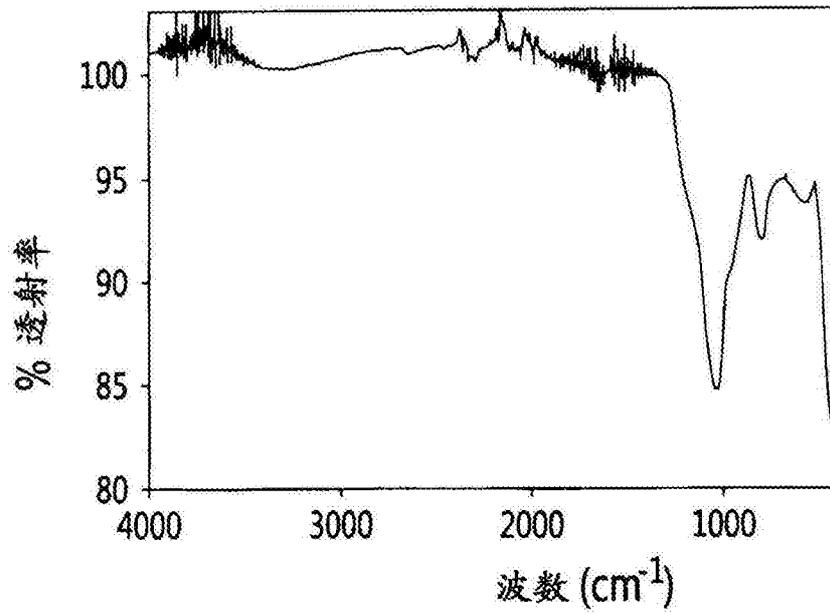


图19

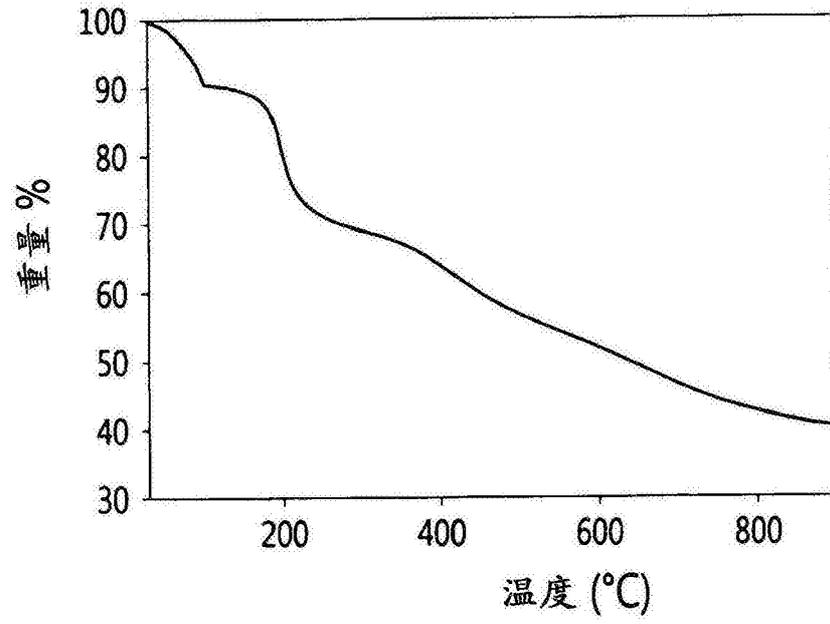


图20

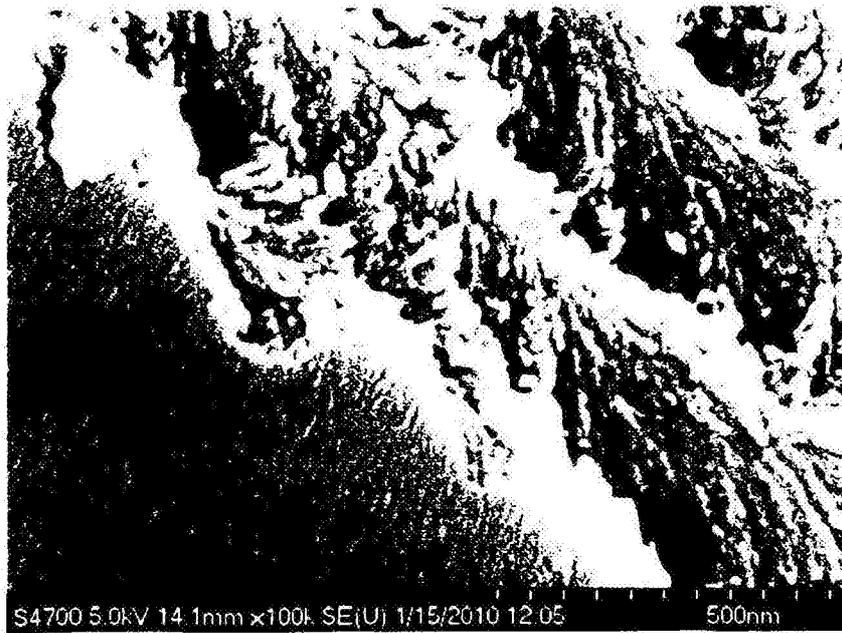


图21