

Application of Functionalized Mesoporous Silica Nanomaterials

Zhengdong Yan*, Xiaolei Liang, Huiling Tang, Qiang Xiao

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institution of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: *1055139812@qq.com

Received: Jul. 28th, 2019; accepted: Aug. 9th, 2019; published: Aug. 16th, 2019

Abstract

Mesoporous silica nanomaterials have a unique structure and are easy to be modified by surface functionalities. They can be combined with materials of different functions to form a new type of material with specific purposes and have a wide range of uses. In this review, we discuss several methods for synthesizing functionalized mesoporous silica and its special nanostructures. Combined with the latest literature, we introduced some applications of functionalized mesoporous silica nanoparticles in environmental protection, industrial catalysis, and as drug carriers.

Keywords

Mesoporous Silica, Nanomaterials, Functionalization, Application

功能化介孔二氧化硅纳米材料的应用

闫正东*, 梁晓蕾, 汤会玲, 肖 强

浙江师范大学, 含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华
Email: *1055139812@qq.com

收稿日期: 2019年7月28日; 录用日期: 2019年8月9日; 发布日期: 2019年8月16日

摘要

介孔二氧化硅纳米材料结构独特, 易于表面功能化修饰, 能够结合不同功能的材料形成具有特定用途的新型材料, 用途极为广泛。这篇综述讨论了几种合成功能化介孔二氧化硅的方法, 以及其特殊的纳米结构。还结合最新文献, 介绍了一些功能化介孔二氧化硅纳米粒子在环境保护、工业催化以及作为药物载体等领域的应用。

*通讯作者。

关键词

介孔二氧化硅, 纳米材料, 功能化, 应用

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

根据国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)的定义, 将多孔材料依据孔径大小分为微孔、介孔以及大孔三种, 孔径小于 2 nm 为微孔(micropore), 2~50 nm 为介孔(mesopore), 大于 50 nm 为大孔材料(macropore)。自 1992 年孔道均匀、孔径可调的 MCM-41 型有序介孔氧化硅被报道以来[1], 介孔 SiO₂ 纳米材料引起了世界各国科研工作者的重视。随后通过各种途径合成的 SiO₂ 纳米材料已成为材料化学研究的前沿和热点, 如 MCM-48、SBA-15 [2] [3] 等具有各种孔道结构的氧化硅材料被广泛研究, 介孔 SiO₂ 纳米材料具有广阔的商业前景和工业价值。

介孔二氧化硅纳米材料具有独特的纳米结构, 比如规整的孔道结构, 较高的比表面积, 稳定的化学和机械强度[4] [5], 良好的生物相容性和易于表面功能化修饰[6] [7] [8]。由于介孔二氧化硅纳米材料易于官能化的特点, 通过官能化有机基团来形成有机无机-杂化的介孔材料能被更多地应用于生物医药, 环境保护, 工业催化, 新能源等诸多领域。本文结合最新文献, 着重对药物载体、环境保护和工业催化中功能化介孔 SiO₂ 纳米材料的研究和应用进行了概述。

2. 功能化介孔 SiO₂ 纳米材料作为药物载体的应用

自 2001 年 Vallet-Regi 等人第一次使用介孔二氧化硅纳米材料 MCM-41 作为药物载体, 并发现 MCM-41 的介孔孔道对药物分子具有缓释作用以来[9], 功能化介孔二氧化硅纳米材料作为药物载体得到诸多应用。药物发挥药效需要两个因素, 一是药物在病灶位置具有一定的浓度并保持一定的时间, 介孔材料具有大的比表面积和比孔容, 而且通过对表面的官能化处理可以达到对药物的控释, 达到药效的持久性; 二是药物到达病灶, 对此研究人员发展出各种靶向给药和控制释放体系[10] [11]。介孔材料具有均匀可控的孔道和大的比表面积, 可被有机官能团修饰及无明显的生物毒性等特点, 这使其成为一种良好的药物载体, 能够实现对药物的靶向给药和控制释放[12] [13] [14]。

Seema Saroj 等[15]采用胺化和嫁接的方法, 基于聚丙烯酸(PAA)链的羧基与氨基功能化 MCM-41 的氨基之间的酰胺化, 合成了功能化介孔二氧化硅 PAA-MSN, 胺化和接枝的策略为亲水性和 pH 响应性 PAA 的 MSN 核心功能化奠定了重要基础。他们研究了 MCM-41-PAA 作为在不同 pH 下加载和调节释放依托泊苷(ETS)的载体。通过热重分析(TGA)显示 PAA-MSN 含有 20.19% 的接枝 PAA, 极大地提高了 ETS 在水性介质中的溶解度。ETS 通过静电相互作用有效地加载到 PAA-MSN 的通道中。细胞外肿瘤(6.8)和内部 pH (5.5)的累积释放比血液 pH (7.4)快得多。对制备的纳米颗粒进行溶血研究, MTT 测定结果显示载药的 ETS-MCM-41-PAA 纳米颗粒对前列腺癌细胞(PC-3 和 LNCaP)的细胞毒性高于游离 ETS。结果证明 PAA-MSN 作为 pH 响应载体具有很大的潜力, 在癌症治疗领域具有广阔前景。

Yan 等人[16]设计了一种 pH 敏感的介孔二氧化硅纳米粒子系统作为罗丹明 B(RB)和阿霉素(DOX)的载体, 用于化学 - 光动力学联合治疗。图 1 显示了 pH 敏感性 RB 和 DOX 负载的介孔二氧化硅纳米粒子

(MSNs-AH-DOX@RB)的合成过程和其对药物控制释放的功能。pH 响应性 DOX 层可以充当屏障以防止循环中内部有效负载的泄漏。这种化学 - 光动力学的药物输送系统可以增强 RB 和 DOX 向肿瘤细胞的递送，并通过使用单波长连续波激光照射促进协同化学光动力学治疗。此外，多功能 MSNs-AH-DOX@RB 在水溶液中具有高生物相容性和稳定性，从而有利于其临床癌症应用。

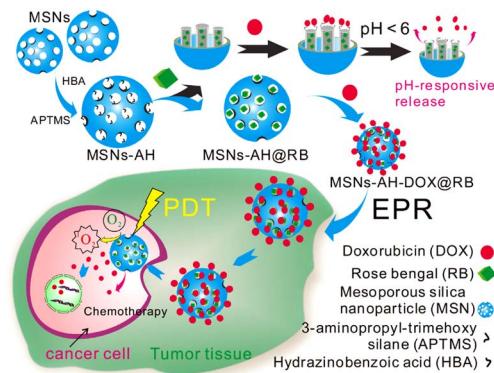


Figure 1. Schematic illustration to show the synthesis of the pH-sensitive RB and DOX loaded mesoporous silica nanoparticles (MSNs-AH-DOX@RB) and the function of controlled drug release

图 1. pH 敏感性 RB 和 DOX 负载的介孔二氧化硅纳米粒子(MSNs-AH-DOX@RB)的合成和药物控释功能的示意图

Chen 等[17]报告了一种基于蛋白质修饰的介孔二氧化硅纳米粒子(MSN)的靶向药物控释系统。在该系统中，转铁蛋白(Tf)通过氧化还原可裂解的二硫键接枝在 MSN 的表面上，同时作为封端剂和靶向配体(图 2)。成功构建了具有有序介孔结构的均匀颗粒和 Tf/MSN 杂化纳米载体。发现了混合药物递送系统(DOX@MSNs-S-S-Tf)在不存在谷胱甘肽(GSH)的情况下释放缓慢，表明在正常生理环境中具有良好的封端效率和有限的药物过早泄漏。由于在模拟的细胞内还原条件下二硫键的裂解和 Tf 从表面分离，在 GSH 存在下从 MSN 中释放出更高量的 DOX，且释放速率随着 GSH 的增加而增加。表明 Tf 具有良好封端效率和对 DOX 的氧化还原响应释放。由于生物相容的 Tf 壳，杂合纳米载体在宽的浓度范围内表现出优异的生物相容性，并且在体外增强了对肿瘤细胞的细胞内积累和靶向能力。这种多功能集成的操作和方法简便，在位点特异性、受控释放药物递送系统中潜力巨大，为基于 MSN 的纳米容器的设计提供了新思路。

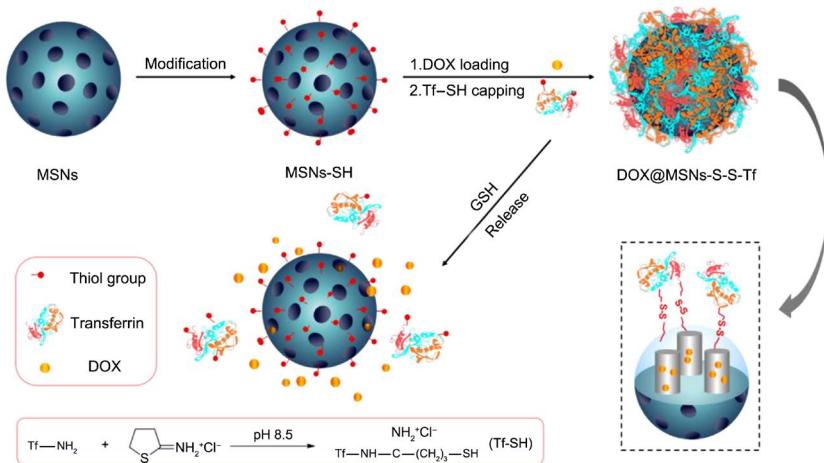


Figure 2. Schematic representation of drug loaded and transferrin capped MSNs (DOX@MSNs-S-S-Tf)，and the redox-responsive drug release behavior

图 2. 转铁蛋白封端的 MSN(DOX@MSNs-S-S-Tf)的合成和氧化还原响应药物释放行为的示意图

大量的研究表明，与传统的药物治疗方法相比，介孔二氧化硅纳米药物载体可以通过 pH、温度、光照射和化学试剂等响应性靶向控制药物释放，极大地提高了药物的疗效。

3. 功能化介孔 SiO_2 纳米材料在环境保护中的应用

近年来，随着世界经济的快速发展和工业化进程不断加快，造成了全球气候变暖[18]、水资源被严重污染[19] [20]等严峻的环境挑战。功能化介孔二氧化硅纳米材料具有大的吸附容量和很强的吸附剂再生能力，这让他们在 CO_2 吸附和污水处理等方面受到了科研工作者的青睐。

Dindar 等人[21]用氨基丙基和 N-丙基水杨基亚胺基团改性的功能化 SBA-15 介孔材料 SBA/NH₂ 和 SBA/SA，用于净化水溶液中的 Cr(VI)，As(V)和 Hg(II)离子。提出了 Cr(VI)和 As(V)离子吸附过程的离子对形成机制和吸收 Hg(II)的阳离子交换机制。通过控制溶液 pH 值和吸附剂用量能够定量去除水样中研究的离子。利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测量金属离子。结果表明，官能化显着提高了 SBA-15 介孔材料的吸附能力。

Bao 等人[22]制备了用胺官能化 MCM-41 接枝的薄膜复合超滤(UF)膜，用于从废水中除去 Cr(VI)和 Cu(II)。介孔 NH₂-MCM-41 纳米颗粒在薄膜上形成均匀的亲水和吸附层，赋予复合膜对重金属的优异亲和力和更好的防污性能。结果显示，膜上的 Cr(VI)和 Cu(II)的吸附容量分别为 2.8 mg/g 和 3.7 mg/g。连续 UF 实验表明，功能化膜可以作为一种有效的过滤介质来净化含有微量重金属的废水。这些研究表明制备能够复合有毒重金属的杂化介孔材料为检测和去除废水中有毒重金属打开了一扇大门。

Kang 等[23]使用官能化的 MCM-41(A-MCM-41)去除磷酸盐。在不同的吸附剂剂量，反应时间，初始磷酸盐浓度和溶液 pH 等条件下用 A-MCM-41 进行批量实验。结果表明，MCM-41 中的磷酸盐去除率可以忽略不计，吸附剂用量在 0.5 和 2.0 g/L 之间的去除率≤1.0%。在 A-MCM-41 的情况下，当吸附剂剂量从 0.5 增加到 2.0 g/L 时，去除百分比从 73.6% 增加到 100%。这表明由于 MCM-41 的表面改性，磷酸盐去除率增加。而且通过铵基团(NH³⁺)的功能化，在整个酸性和碱性条件下，MCM-41 的磷酸盐去除率最低，但是 A-MCM-41 在酸性和中性条件下均有效(pH 3.5~7.4 时为 94.7%~97.6%)。

Yuan 等[24]采用阳离子表面活性剂辅助选择性刻蚀策略，首次采用自模板法逐步制备了拨浪鼓型二胺官能化介孔二氧化硅球(DA-RMSS)，氮气物理吸附测量显示它具有相对较大的 BET 比表面积($814 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和高孔体积($0.78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)，首次研究了这种独特的拨浪鼓状二氧化硅材料的二氧化碳吸附性能，其在 273 K, 1.0 bar 下对二氧化碳的吸收量为 $1.36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这一贡献提供了制作拨浪鼓型介孔二氧化硅杂化材料的通用方法，并且为二氧化碳吸附的吸附提供了新的研究思路。图 3 为 DA-RMSS 的透射电子显微镜(TEM)图像和结构示意图。

Yusuke Uehara 等人[25]将 1-乙基-3-甲基咪唑鎓赖氨酸([EMIM] [Lys])负载在介孔二氧化硅载体(MCM-41 和 SBA-15)上，经过煅烧(或未煅烧)后进行 CO_2 吸附实验。结果表明，未经煅烧的载体(表示为 MCM-41-SA 和 SBA-15-SA)本身几乎不吸附 CO_2 ，但是由于载体中残留的表面活性剂，这些载体导致负载的[EMIM][Lys]吸附剂的 CO_2 吸附能力高于对应的煅烧物。并且与负载型氨基酸离子液体(AAIL)吸附剂的改善的吸附性能相反，剩余的表面活性剂不能提高循环 CO_2 吸附-解吸的再生性能。同时他们还合成了孔扩张的 SBA-15(PE-SBA-15)并用作载体以观察载体的孔扩展对载有 AAIL 的吸附剂的 CO_2 吸附的影响，而不仅仅是剩余的表面活性剂。结果表明，在任何[EMIM] [Lys]负载下，煅烧的 PE-SBA-15 比煅烧的 SBA-15 产生更大的容量，表明孔扩展也可以改善 CO_2 吸附性能。另一方面，与 SBA-15-SA 和 MCM-41-SA 相比，未煅烧的 PE-SBA-15(PE-SBA-15-SA)不会导致吸附剂的容量高于对应煅烧的吸附剂。因此，载体中剩余的表面活性剂和载体的孔扩展不会对负载的 AAIL 吸附剂的 CO_2 吸附提供协同效应。

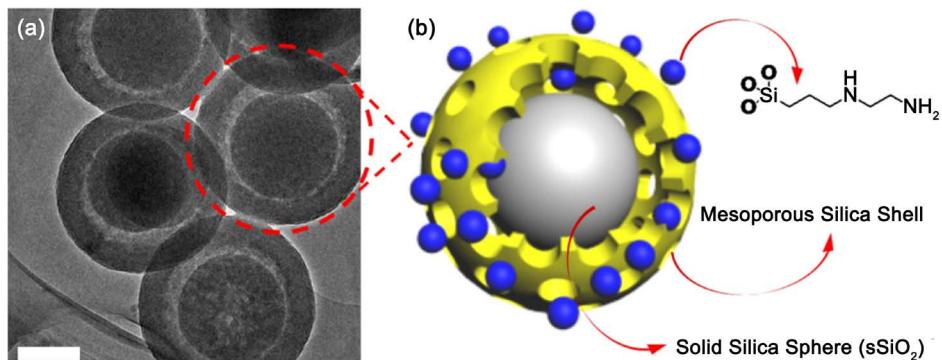


Figure 3. (a) Representative transmission electron microscopy (TEM) image of the obtained DA-RMSS material, where scale bar represents 200 nm. (b) Schematic diagram of the DA-RMSS material. Herein, yellow spherical model, gray sphere, and small blue balls represent solid silica sphere ($s\text{SiO}_2$), mesoporous silica shell, and incorporated diamine group, respectively

图3.(a)是获得的DA-RMSS材料的代表性透射电子显微镜(TEM)图，其中比例尺代表200 nm。(b)为DA-RMSS材料的示意图。这里，黄色球形模型，灰色球形和小蓝色球分别代表固体二氧化硅球($s\text{SiO}_2$)，介孔二氧化硅壳和掺入的二胺基团

4. 功能化介孔 SiO_2 纳米材料在工业催化中的应用

开发廉价，高效的催化剂一直是工业催化的热门课题，介孔二氧化硅纳米材料具有大的比表面积和多变的骨架结构，可将其表面功能化修饰或者负载催化活性位点，这使其在各种催化反应中得到广泛应用。

Wu 等人[26]开发了一步法无溶剂熔融辅助涂覆工艺，通过加热钴盐、氨基酸(AA)和介孔二氧化硅的混合物，将 Co/N 掺杂的碳层均匀地涂覆在介孔二氧化硅上，制备了具有代表性的功能化介孔二氧化硅纳米材料 Co-NCL@SBA-15 和 Co-NCL@SBA-15-700，用于非均相水性催化。这种复合材料具有高表面积 ($250\sim630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)，有序的介孔($7.0\sim8.4 \text{ nm}$)和高水分散性。强的二氧化硅/AA 粘合剂相互作用和 AA 粘合相互作用指导均匀涂覆过程。金属/N 配位，碳锚定和介孔限制导致微小的 Co 纳米团簇的形成。碳掺杂和 N 配位优化了 Co 的界面性质用于催化。图 4 为 Co-NCL@SBA-15 的合成方法，硝基苯的串联催化氢化和 NaBH_4 的脱氢的示意图。优化的催化剂对硝基苯的串联加氢和 NaBH_4 的脱氢具有匹配良好的反应动力学，100%的转化率和选择性。他们预测该合成概念适用于制备具有不同金属组分和载体的金属基催化剂，可为一系列催化反应的应用铺平道路。

Barroso-Martin 等人[27]制备了基于 Au (1.5 wt%)和双金属 AuCu (2.0 wt%, $\text{Au}/\text{Cu} = 1$)的光催化剂，负载在含有和不含二氧化钛的 SBA-15 二氧化硅上。通过在水悬浮液中紫外线照射下亚甲基蓝(MB)的降解来评价该介孔载体在光催化中的多功能性。介孔二氧化硅和二氧化钛-二氧化硅基质的有序通道能有效控制大多数 Au 和 AuCu 纳米颗粒的生长，使其尺寸保持在载体孔径(小于 5 nm)内。这种小的 Au 和 AuCu 纳米粒子在增强反应的光活性中起作用。当纳米粒子与 TiO_2 接触时，在它们之间形成肖特基势垒，从而改善电荷载流子分离和在紫外光下的 MB 光氧化。双金属 AuCu 基催化剂获得非常高的 MB 降解值， AuCu/TiSi 在监测的反应时间(120 分钟)后达到染料氧化的 100%，是非常有效的氧化阳离子有机染料的催化剂。

Wang 等[28]报道了蛋黄壳结构纳米球的设计和实现，周期性介孔有机硅(PMO)纳米球或贵金属纳米粒子通过选择性蚀刻方法封装在介孔二氧化硅壳中。蛋壳结构的 PMO@ SiO_2 纳米粒子可以精确地功能化，具有不同的催化功能，甚至不相容的酸性和碱性基团：具有氨基(-NH₂)基团的 PMO 核和具有介孔二氧化硅壳的磺酸(-SO₃H)基团。作为纳米反应器，合成的 Au@ SiO_2 纳米球对 4-硝基苯酚和硝基苯都具有优异的催化还原性能。而且，制备的 PMO-NH₂@ SiO_2 -SO₃H 纳米粒子可用作双功能催化剂，具有催化脱缩醛化-亨利级联反应的高效催化性能。图 5 为不同结构的二氧化硅球的 SEM 和 TEM 图。

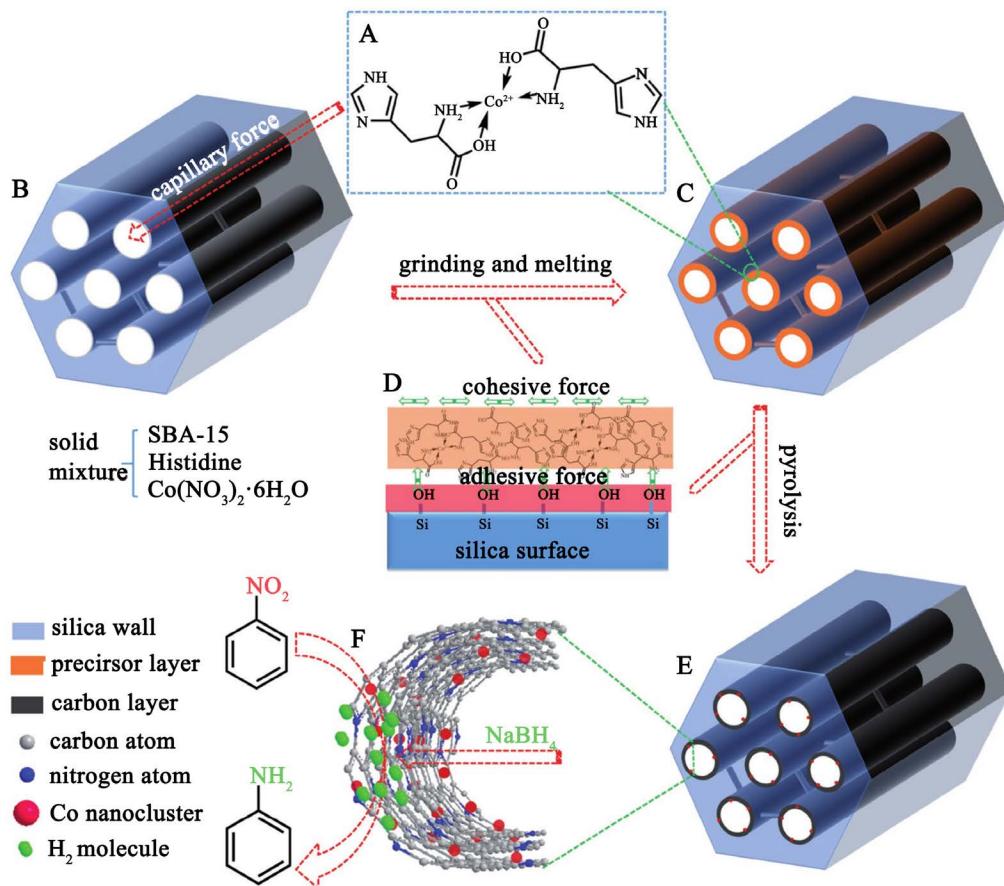


Figure 4. (A) - (F) Schematic illustrations of the synthesis process of the representative Co-NCL@SBA-15 catalysts and the tandem catalytic hydrogenation of nitrobenzene and dehydrogenation of NaBH_4

图 4. (A)~(F) 代表性 Co-NCL@SBA-15 催化剂的合成方法，硝基苯的串联催化氢化和 NaBH_4 的脱氢的示意图

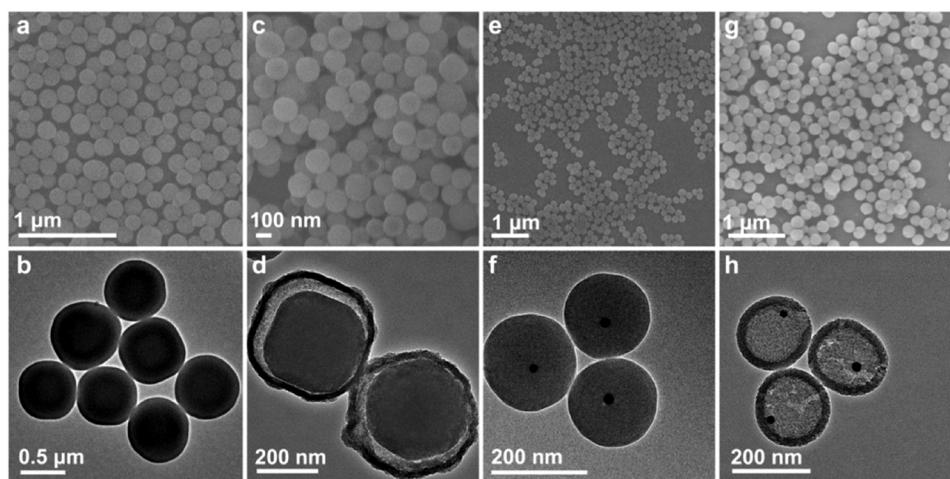


Figure 5. SEM and TEM images of (a), (b) hybrid silica spheres with PMO inner cores; (c), (d) yolk-shell structured PMO@ SiO_2 nanospheres; (e), (f) hybrid silica spheres with Au inner cores; and (g), (h) yolk-shell structured Au@ SiO_2 nanospheres

图 5. (a), (b) 是具有 PMO 内核的杂化二氧化硅球的 SEM 和 TEM 图；(c), (d) 是蛋黄 - 壳结构的 PMO@ SiO_2 纳米球的 SEM 和 TEM 图；(e), (f) 是具有 Au 内核的杂化二氧化硅球的 SEM 和 TEM 图；(g), (h) 为蛋黄 - 壳结构的 Au@ SiO_2 纳米球的 SEM 和 TEM 图

5. 总结与展望

介孔二氧化硅纳米材料结构独特、易功能化，能够结合不同功能的材料形成具有特定用途的新型材料，在生物医药、环境保护、工业催化等方面应用前景极为广阔。但是目前主要研究集中在以阳离子和非离子表面活性剂所制备的介孔二氧化硅纳米材料，通过阴离子表面活性剂制备的介孔二氧化硅也具有极大的潜力。而且功能化介孔 SiO_2 只有球状、管状和层状结构，类型不够丰富。因此开发新的合成方法和设计新颖的功能化结构依旧是以后研究的热点。

基金项目

国家自然科学基金(21471131)。

参考文献

- [1] Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., et al. (1992) A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 10834-10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
- [2] Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., et al. (1998) Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, **279**, 548-552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [3] Zhao, D.Y., Huo, Q.S., Feng, J.L., et al. (1998) Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, **120**, 6024-6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
- [4] Benezra, M., Penate-Medina, O., Zanzonico, P.B., et al. (2011) Multimodal Silica Nanoparticles Are Effective Cancer-Targeted Probes in a Model of Human Melanoma. *Journal of Clinical Investigation*, **121**, 2768-2780. <https://doi.org/10.1172/JCI45600>
- [5] Hu, X.X., Hao, X.H., Wu, Y., et al. (2013) Multifunctional Hybrid Silica Nanoparticles for Controlled Doxorubicin Loading and Release with Thermal and pH Dual Response. *Journal of Materials Chemistry B*, **1**, 1109-1118. <https://doi.org/10.1039/c2tb00223j>
- [6] Wang, H.W., Liu, Y.Q., Yao, S., et al. (2018) Selective Recognition of Dicyandiamide in Bovine Milk by Mesoporous Silica SBA-15 Supported Dicyandiamide Imprinted Polymer Based on Surface Molecularly Imprinting Technique. *Food Chemistry*, **240**, 1262-1267. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.066>
- [7] Feng, J.N., She, X.J., He, X.Y., et al. (2018) Synthesis of Magnetic Graphene/Mesoporous Silica Composites with Boronic Acid-Functionalized Pore-Walls for Selective and Efficient Residue Analysis of Aminoglycosides in Milk. *Food Chemistry*, **239**, 612-621. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.052>
- [8] Huang, L., Wu, J., Liu, M.Y., et al. (2017) Direct Surface Grafting of Mesoporous Silica Nanoparticles with Phospholipid Choline-Containing Copolymers through Chain Transfer Free Radical Polymerization and Their Controlled Drug Delivery. *Journal of Colloid and Interface Science*, **508**, 396-404. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.071>
- [9] Vallet-Regí, M., Rámila, A., Del Real, R.P., et al. (2001) A New Property of MCM-41: Drug Delivery System. *Chemistry of Materials*, **13**, 308-311. <https://doi.org/10.1021/cm0011559>
- [10] Hong, S.H. and Choi, Y. (2017) Mesoporous Silica-Based Nanoplatforms for the Delivery of Photodynamic Therapy Agents. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, **48**, 3-17. <https://doi.org/10.1007/s40005-017-0356-2>
- [11] Wang, Y., Zhao, Q.F., Han, N., et al. (2015) Mesoporous Silica Nanoparticles in Drug Delivery and Biomedical Applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **11**, 313-327. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.09.014>
- [12] Rosenholm, J.M., Zhang, J., Linden, M., et al. (2016) Mesoporous Silica Nanoparticles in Tissue Engineering—A Perspective. *Nanomedicine*, **11**, 391-402. <https://doi.org/10.2217/nmm.15.212>
- [13] Watermann, A. and Brieger, J. (2017) Mesoporous Silica Nanoparticles as Drug Delivery Vehicles in Cancer. *Nanomaterials*, **7**, 189. <https://doi.org/10.3390/nano7070189>
- [14] Bagheri, E., Ansari, L., Abnous, K., et al. (2018) Silica Based Hybrid Materials for Drug Delivery and Bioimaging. *Journal of Controlled Release*, **277**, 57-76. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.03.014>
- [15] Saroj, S. and Rajput, S.J. (2018) Tailor-Made pH-Sensitive Polyacrylic acid Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles for Efficient and Controlled Delivery of Anti-Cancer Drug Etoposide. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **44**, 1-41. <https://doi.org/10.1080/03639045.2018.1438467>

- [16] Yan, T., Cheng, J., Liu, Z., et al. (2017) pH-Sensitive Mesoporous Silica Nanoparticles for Chemo-Photodynamic Combination Therapy. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **161**, 442-448. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.11.006>
- [17] Chen, X.L., Sun, H., Hu, J., et al. (2017) Transferrin Gated Mesoporous Silica Nanoparticles for Redox-Responsive and Targeted Drug Delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **152**, 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.01.010>
- [18] Caillol, S., Ming, T.Z., Richter, R.D., et al. (2014) Fighting Global Warming by Climate Engineering: Is the Earth Radiation Management and the Solar Radiation Management Any Option for Fighting Climate Change? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **31**, 792-804. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.032>
- [19] Hu, Y.N. and Cheng, H.F. (2013) Water Pollution during China's Industrial Transition. *Environmental Development*, **8**, 57-73. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2013.06.001>
- [20] Zhang, S.H., Li, Y.Q., Zhang, T.X., et al. (2015) An Integrated Environmental Decision Support System for Water Pollution Control Based on TMDL—A Case Study in the Beiyun River Watershed. *Journal of Environmental Management*, **156**, 31-40. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.021>
- [21] Dindar, M.H., Yaftian, M.R. and Rostamnia, S. (2015) Potential of Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials for Decontamination of Water Solutions from Cr(VI), As(V) and Hg(II) Ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 986-995. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.006>
- [22] Bao, Y.X., Yan, X.M., Du, W., et al. (2015) Application of Amine-Functionalized MCM-41 Modified Ultrafiltration Membrane to Remove Chromium (VI) and Copper (II). *Chemical Engineering Journal*, **281**, 460-467. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.094>
- [23] Kang, J.K., Kim, J.H., Kim, S.B., et al. (2015) Ammonium-Functionalized Mesoporous Silica MCM-41 for Phosphate Removal from Aqueous Solutions. *Desalination and Water Treatment*, **57**, 10839-10849. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1038590>
- [24] Yuan, N., Liu, Z.W., Wang, L.Y., et al. (2018) Rattle-Type Diamine-Functionalized Mesoporous Silica Sphere for Carbon Dioxide Adsorption. *Journal of Nano Research*, **53**, 13-21. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.53.13>
- [25] Uehara, Y., Karami, D. and Mahinpey, N. (2019) Amino Acid Ionic Liquid-Modified Mesoporous Silica Sorbents with Remaining Surfactant for CO₂ Capture. *Adsorption*, **25**, 703-716. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00053-1>
- [26] Zhang, Z., Wei, X., Yao, Y., et al. (2017) Conformal Coating of Co/N-Doped Carbon Layers into Mesoporous Silica for Highly Efficient Catalytic Dehydrogenation-Hydrogenation Tandem Reactions. *Small*, **13**, Article ID: 1702243. <https://doi.org/10.1002/smll.201702243>
- [27] Barroso-Martín, I., Elisa, M., Aldo, T., et al. (2018) Au and AuCu Nanoparticles Supported on SBA-15 Ordered Mesoporous Titania-Silica as Catalysts for Methylene Blue Photodegradation. *Materials*, **11**, 890. <https://doi.org/10.3390/ma11060890>
- [28] Wang, X., He, Y.P., Ma, Y.L., et al. (2018) Architecture Yolk-Shell Structured Mesoporous Silica Nanospheres for Catalytic Applications. *Dalton Transactions*, **47**, 9072-9078. <https://doi.org/10.1039/C8DT02254B>

Hans 汉斯**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new/>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN: 2161-086X，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>期刊邮箱：nat@hanspub.org