

新型纳米材料在环境及生物医学领域中的应用研究进展

严东生, 施剑林

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 结合中国科学院上海硅酸盐研究所近期在新型介孔纳米材料领域中取得的研究成果, 简要介绍了介孔纳米材料的研究背景、制备技术及其在环境保护和生物医学领域中的应用研究进展。

关键词: 介孔纳米材料; 环境; 生物医学

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2009)01-0008-07

Recent Environment and Biomedicine Applications of Mesoporous Nanomaterials

YAN Dongsheng, SHI Jianlin

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: This review is devoted to the most recent developments of mesoporous nanomaterials at the environment and biomedicine applications, and introduced research background and manufacture technology. With this review, we would like to stimulate many physical chemists and chemical physicists to further the development of mesoporous nanomaterials.

Keywords: mesoporous nanomaterials; environment; biomedicine

众所周知, 环境与健康是人类永恒的主题。人类的发展进入了21世纪, 也同时进入了一个关键的历史时期, 一场以节省资源和能源, 保护生态环境的新技术革命正在兴起。在现代工业经济高度繁荣和发展的今天, 环境污染问题日益成为一个不得不令人关注的严峻问题。另一方面, 当今国际生物领域的前沿和热点, 特别是纳米药物载体、纳米生物传感器等的发展, 在疾病的诊断、治疗和康复方面发挥重要作用, 其中基于纳米材料与纳米技术的药物载体的制备研究及其抗癌药物在载体材料中的装载、可控释放以及靶向输运对人类重大疾病如肿瘤的治疗具有重大的意义。近年来, 由于纳米科学技术的巨大进展, 使纳米科技(其中, 纳米材料是纳米科技的基础和先导)应用于环境保护与生物医学两大领域中的研究起到了根本性变革作用。而新型介孔低维纳米材料作为纳米材料的一个重要分支, 已成为世界各国纳米科技发展的热点。这主要是因为其潜在的广阔应

用前景, 不仅能够节约资源、减少能源消耗, 同时也将在治理环境污染方面及人类重大疾病预防、诊治以及康复等方面发挥重要作用。以下简单介绍介孔纳米材料的研究背景、制备技术及其应用于环境保护和生物医学等领域中的研究进展。

1 介孔纳米材料的研究背景与制备技术

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)在1985年对无机多孔材料的分类标准^[1], 孔径小于2.0 nm的多孔材料为微孔(Microporous)材料; 孔径尺寸介于2.0~50 nm之间的多孔材料为介孔(Mesoporous)材料; 孔径大于50 nm的多孔材料为大孔(Macroporous)材料。其中, 有序介孔材料的研究始于1992年, 当时美国Mobil公司的科学家利用有机分子与无机源间的自组装作用, 成功合成了一类硅铝酸盐介孔分子筛材料M41S^[2-3], 该材料具有极高的比表面积($>1\,000\text{ m}^2/\text{g}$)、规则有序的孔道排列、大小可调的孔径、孔径分布范围极窄、表面易于化学改性等一系列优点。因此, 从催化和吸附分离, 到化学微反应器和光、电功能客体的组装, 到硬模板复型和合成纳米结构及阵列, 再到药物储藏与控制释

收稿日期: 2008-12-15

作者简介: 严东生, 男, 1918年生, 中国科学院院士, 中国工程院院士

放以及靶向传输等方面的实际应用或潜在应用,介孔材料无不显示出巨大的应用价值,并日益引起了材料、化学、物理、生物、医药等各学科领域的广泛关注^[4]。

概括地讲,介孔材料的合成可以简单地看作是由无机物种在溶剂相中,在表面活性剂的模板作用下通过超分子自组装而形成的一类有序多孔材料,通过选用不同的表面活性剂为结构导向剂,调节合成体系的温度、浓度、酸碱度、添加剂等参数就可以获得具有不同孔结构的介孔系列材料^[5-8],如 M41S 系列, FSM-16, HMS, SBA 系列, KIT 系列, MSU 系列, FDU 系列, HOM 系列等。介孔材料最常用的合成方法为水热合成法,其代表性形成机理有液晶模板机理^[9]、硅酸盐棒状自组装模型^[10]、电荷密度匹配模型^[11]、协同作用机理^[12]以及酸碱对合成机理^[13]。每一种合成机理都有各自适用的研究体系。相比较而言,协同作用机理和酸碱对合成机理更具有普遍性,也为大多数实验所证实。

从有序介孔材料发明至今,这类材料的合成、改性、物理及化学性能等的研究已经取得了很大的进展。利用介孔材料本身孔道均匀有序排列、孔径一致并可调和巨大的比表面积,以及孔道表面丰富的 Si-OH 键特性,可以在表面进行各种有目的化学改性^[14],这不仅为制备具有特定性能的复合材料提供了可能,也可以作为主体材料,有序孔道作为“微反应器”^[15],利用孔道限域效应在其中组装各种纳米客体材料。这样制备的介孔主客体材料由于仍具有非常大的比表面积,孔结构和材料的稳定性仍然保持完好,而客体材料得到充分的分散和在孔道表面较强的键合,为环境保护用新型催化材料和吸附材料的合成提供了极好的条件。同样,这些结构的优异特性使得介孔材料在储藏药物分子,控制药物分子的释放及靶向传输成为可能。

由此可见,利用介孔材料的孔道特征,合成各类新型介孔主客体复合材料,实现对材料性能,包括催化性能和生物医学性能的有效调控,将为新型催化材料、吸附材料及生物医用材料的开发和选择提供一个新方向,因而具有明显的科学研究意义和应用价值。

2 介孔材料应用于环境保护用催化与吸附材料的研究

当前普遍认为全球由“三废”排放引起的环境问题主要有温室效应、酸雨问题、臭氧空洞问题和水质污染问题。治理“三废”的环境保护方法归纳起来有两大类:一类是对已有排放污染物的处理,即“末端”治理法;另一类是对产生污染源的整个工艺过程进行根治。在治理“三废”排放引起的环境问题中,高性能催化剂与吸附材料起到了十分关键的作用。因此,适合于环境保护

用的新型高性能催化与吸附材料的研究,已成为纳米材料领域中的研究热点。

利用介孔材料的有序孔道作为纳米微粒的“微型反应器”,在其中组装具有纳米尺度、均匀稳定的“客体”催化材料,可以形成高性能主客体纳米复合催化和吸附材料。然而,国内对主客体复合材料的催化性能研究在最近几年才刚刚起步,有关报道主要来自中科院上海硅酸盐研究所,以及中科院大连化学物理研究所、复旦大学、中科院山西煤化所等。这些研究结果无论从介孔主客体的材料合成到催化反应性能,均有创新性,应该说在国际上是相当有特色的。

我们率先在这一领域进行了许多卓有成效地研究工作^[16-24]。在研究提高介孔材料稳定性的基础上,以介孔材料为主体,在介孔孔道内设计装载了不同种类及不同存在形式的客体材料,获得结构可控的新型介孔主客体复合材料。发展了多种孔道内装载异质纳米材料的创新方法,设计出客体材料充满介孔孔道、在孔道内以微粒形式高度分散以及以极薄的涂层覆盖于介孔孔道内表面,获得连续纳米线、纳米粒子和内壁涂层复合的介孔主客体复合材料。发展了十余种新型的化学方法,实现了在介孔孔道内客体材料不同存在形式的装载,如表面改性-络合(嫁接)法、孔道内外表面选择性改性-室温还原法、表面活性剂直接置换法、金属离子与还原剂共引入-原位还原法等。这些介孔主客体复合材料在催化以及有害重金属离子吸附等方面表现出优异的性能。图1为在介孔孔道与墙壁中装载体材料的3种方法示意图。

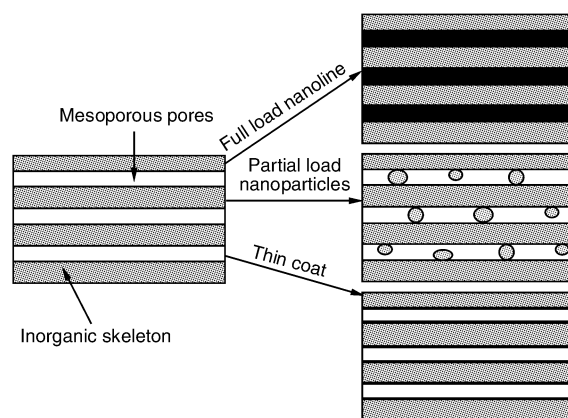


图1 在介孔材料中装载体材料的3种方法示意图

Fig.1 Schematic diagram of three strategies for the host-guest materials in mesoporous nanomaterials

2.1 介孔氧化锆基主客体复合材料的环境(气相)催化性能与应用

当前社会进步日益加速,由汽车所产生的污染也日

益严重,治理和控制汽车尾气排放,已成为全球保护环境亟待解决的重大课题。我们利用创新的复合模板工艺,成功合成了墙壁晶化、具有均匀孔径分布的蠕虫状介孔结构、高热稳定性的氧化锆基复合介孔催化材料,并实现 Pt/Pd/Rh 等贵金属微粒均匀分散在介孔孔道中。受孔道限域作用,贵金属微粒高温下也能保持较好的分散性。贵金属微粒在介孔氧化锆中装载过程示意图如图 2 所示。结合 Fe-Ni-Al 不锈钢合金材料的金属载体技术,利用其具有壁薄、机械强度及耐久性好、排气流阻小、热传导性好、热容量小等优点,采用创新涂覆技术,实现纳米复合介孔催化剂在金属蜂窝载体表面的良好涂覆,形成的催化剂涂层平整,附着力强,抗老化性能好。开展了少量贵金属负载的钨掺杂锆介孔复合纳米氧化物及其所涂覆的金属蜂窝载体催化转化器对模拟汽车尾气的一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物的“三效”催化转化活性研究。相关技术已与企业合作,开展了一段时间的产业化研究与推广工作,已研发出具有优良催化活性、优异抗老化性能、低成本、能满足日益严格的排放法规(国三,国四)及 OBD 在线随车检测要求、具有自主知识产权的长寿命汽车尾气催化剂及催化转化器产品。

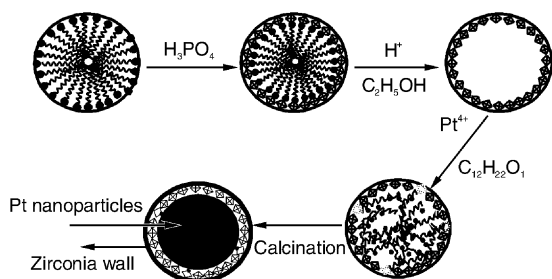


图 2 在介孔氧化锆孔道中装载贵金属 Pt 颗粒的过程示意图

Fig. 2 Schematic process for the platinum nanoparticles into the meso-ZrO₂ pores

2.2 介孔氧化硅基主客体复合材料的有机反应催化性能研究

我们利用硅烷偶联剂分别对介孔氧化硅材料以及磁性复合介孔球进行表面改性。在成功进行表面修饰改性的基础上,着重针对氧化硅基介孔主客体复合材料的有机反应催化性能进行了研究。例如 Pd 涂层/介孔复合材料催化 Heck 反应是一类十分重要的卤代烃与烯烃的碳-碳耦合反应,一般用贵金属 Pd 作为催化剂,成本高,反应中消耗大。利用以 (CH₃O)₃SiH 为改性剂的选择性改性-室温原位还原方法,制备出 Pd 在孔道内以涂层形式装载的主客体复合材料。这种材料不仅对数种 Heck 反应具有高的转化率和选择性,更主要的是 Pd 用

量仅是文献报道的 10%~20%,同时反应中的损耗几乎可以忽略不计,催化剂重复使用性好,如图 3 所示。例如针对有机分子均相催化剂担载的介孔杂化材料的非均相催化反应,通过我们发明的方法,将有机分子与硅烷偶联剂相连,成功嫁接于介孔孔道内部,实现了均相催化剂的非均相催化。二茂铁、季胺盐、Ru 卡宾络合物等复合的介孔杂化有机/无机材料,分别对苯直接制苯酚、各类相转移催化剂以及烯烃闭环重整反应等,展现出良好的催化活性,特别是相比其它担载型的非均相催化材料,介孔主客体催化材料不仅催化性能良好,更重要的是使用中催化剂几乎没有损失,重复使用性能优异。图 4 为二茂铁/介孔复合材料对苯直接氧化制苯酚的非均相催化与均相催化的对比。

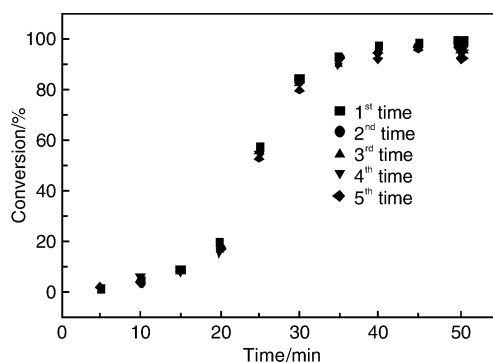


图 3 Pd-SBA 催化 4-BrPhC(O)CH₃ 与丙烯酸甲酯反应的转化率与时间关系

Fig. 3 Conversion as a function of time for Heck reaction of 4-BrPhC(O)CH₃ with methyl acrylate at 120 °C with Pd-SBA catalyst

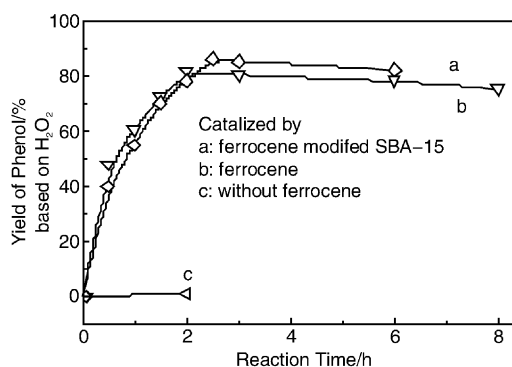


图 4 反应时间与苯酚产率的关系图

Fig. 4 Effect of reaction time on the yield of phenol

2.3 介孔氧化硅基主客体复合材料用于重金属水污染吸附处理的研究

我们通过一步合成或有机官能团的后嫁接法,制备得到的有机/无机复合介孔材料对重金属离子具有优异的吸附性能。利用有机官能团的络合作用和介孔材料巨

大的比表面积,有效吸附模拟废水中的重金属离子。研究表明,经过硫醚有机官能团改性的介孔材料表现出极高容量的 Hg^{2+} 选择性吸附性能,而通过氨基改性的有机/无机复合材料则对多种重金属离子(Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} 等)具有高效的广谱吸附能力,并且经过磁性氧化铁的包裹改性后可实现良好的磁分离性能,磁性分离后,溶液中的金属离子浓度与用过滤方法分离的金属离子浓度十分接近,体现出这一磁性复合介孔球材料的可磁性分离优势。

以上工作主要是针对介孔主客体复合材料的催化性能展开,主要考虑到常规的介孔氧化硅材料自身缺乏催化活性等因素,因而改为将介孔材料作为载体制备主客体复合材料,从而获得良好的催化性能。介孔氧化硅材料特殊的孔道结构以及自身的缺陷也是这种材料当初发明和获得广泛关注的初衷,但也是这类材料没有能够实际应用的主要原因。研究发现,担载了不同催化剂材料的介孔主客体材料,可充分发挥介孔孔道的限域效应,使催化和吸附客体材料高度分散于孔道,材料利用效率显著提高,使得催化和吸附性能十分优异,而且催化剂用量和消耗少,可重复使用性好。以上列举的一些催化研究的结果说明了这一点。其中我们认为最有应用价值的是介孔氧化锆(铈)材料。这种材料因贵金属纳米颗粒分散在孔道内,表现出了优异的三效催化性能,在环保领域具有十分重要的应用价值。这项工作的产业化推广已经取得初步的成功,即将开始小批量的生产,供应华晨等汽车公司。

3 介孔材料应用于生物医学的研究

基于纳米材料与纳米技术的药物载体的制备研究及其抗癌药物在载体材料中的装载、可控释放以及靶向传输对人类重大疾病如肿瘤的治疗具有重大的意义,并逐渐成为当今纳米生物技术研究的前沿和热点。随着现代社会对健康的更高追求,如何准确、有效地进行疾病治疗,同时又使药物的毒副作用降到最低,是人们十分希望的治疗途径。这一方面需要实现药物的靶向传输,使药物直达病灶而不影响其他正常器官,同时希望药物能按照治疗的需求而人为可控地释放。研究目的是希望通过磁性实现药物在磁场下的定向传输,即同时将药物载体与磁性颗粒结合成特殊的结构,使药物可以与磁性颗粒一起在磁场的诱导下使药物连同载体实现靶向传输;同时,通过对药物载体的结构调控,实现药物的高效装载与可控释放。虽然目前纳米技术大部分仍处在设想或实验阶段,但其诱人的前景已逐渐展现,并且许多设想近期即可成为现实,可以预见纳米技术将渗透至生物医

药学各个方面。

近年来,介孔材料在生物医药领域的应用研究越来越受到重视。利用介孔材料优异的纳米孔道结构,不仅可以实现物质的快速流通扩散,而且可以为药物在其中的组装和释放提供重要的物质基础。最近,介孔材料在作为药物或其他有机分子储藏及控制释放方面开始了新的应用研究探索^[25]。但总的来说,目前以介孔材料的有序孔道作为客体分子组装的主体,进行药物等生物大分子的组装合成研究目前还在探索阶段,且已有的研究报道多以 MCM-41 为主体材料。这种材料通过简单的化学吸附或离子交换将所需的客体分子装载在介孔孔道中,一般存在着客体分子储藏量低,稳定性差等问题^[26]。在利用介孔材料作为药物载体的药物控释研究方面,2003 年 Nature 杂志上报道了通过香豆素改性的介孔 MCM-41 材料可以实现光控可逆释放组装其中的客体分子^[27],引起了各国学者浓厚的研究兴趣。此后有人通过采用将药物分子和神经传递素(三磷酸腺苷)首先引入氨基功能基团改性过的介孔孔道,再利用纳米颗粒或枝状化合物在孔道口的封盖和脱离,实现孔道中的药物分子的控制释放^[28]。但以上的研究中,不仅仍存在药物存储量较低(200 mg/g)、材料稳定性差等问题,同时,不管是光控释放还是孔道封盖控释,这类控释机制很难在人体内真正实现。另外,这类控释系统均没有靶向功能。所以,以上的各类药物释放控制方式尚不具备真正意义上的实用价值。

我们在这一领域也进行了许多卓有成效地尝试性探索研究工作^[29-32]。如,在成功合成高水热稳定性的立方相介孔中空球的基础上,又利用介孔空心球的空心核与介孔壳的贯穿孔道以及聚电解质具有环境响应的特点,通过层层自组装技术,使包裹在介孔空心球外层的聚电解质对 pH 值或者离子强度等条件产生结构性能的响应,实现对介孔孔道的封堵与开放,从而起到药物控制释放的“开关”作用(如图 5,图 6 所示)。研究发现,具有规则孔道的介孔 SiO_2 空心球能够实现客体药物分子的高储藏量(是文献报道的普通介孔材料储藏量的 3 倍),同时,介孔壳上的贯穿介孔孔道能够实现客体药物分子的内外传输。该研究在药物储藏及控制释放领域具有良好的应用前景。

同时,针对这种新型的药物控制释放体系,我们还进一步进行了药物靶向传输方面的研究。首次创新性地以磁性氧化铁颗粒为核,以介孔氧化硅为壳,合成了一种粒度可调的单分散介孔氧化硅核壳结构磁性纳米复合颗粒。该研究可以有效地将装载有药物分子的氧化硅介孔材料包覆在单分散的具有铁磁性的四氧化三铁颗粒表面,实现了药物载体与磁性粒子的有效结合。该复合颗

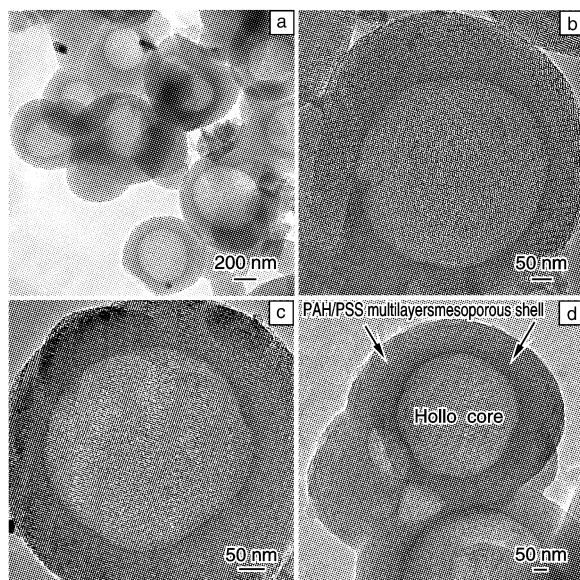


图 5 立方介孔空心球及装载布洛芬介孔球的 TEM 照片

Fig. 5 TEM micrographs of HMS (a and b), the IBU-HMS system (c), and the IBU-HMS@PEM system (d)

粒的比饱和磁化强度达到 $27.3 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 在外磁场内

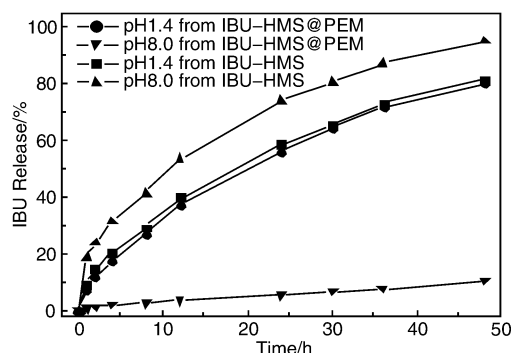


图 6 两种体系的 pH 值响应药物可控释放曲线图

Fig. 6 Cumulative drug release from the two systems in release media of different pH values

可以实现有效分离, 并且颗粒粒度均匀可调, 在体液中高度分散(如图 7 所示)。该材料既具有介孔材料特有的高比表面和高孔容, 而且在磁性颗粒和介孔层间具有空腔结构, 同时又具有很强的磁性, 装载药物分子以后有望在外磁场作用下实现药物在人体内的靶向传输, 同时在液体分离领域中也具有很好的应用前景。

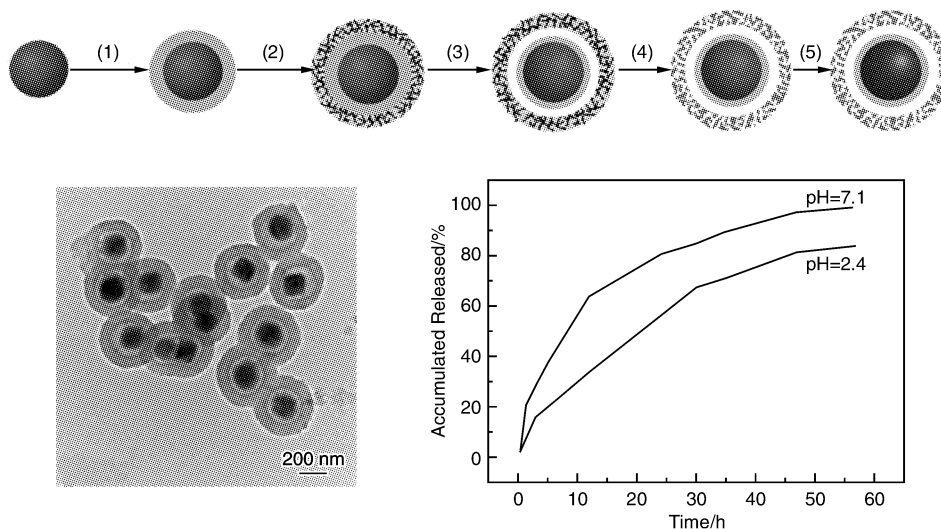


图 7 空腔磁性空心介孔球的合成示意图、TEM 照片及装载布洛芬的磁性介孔球的 pH 值响应药物释放曲线图

Fig. 7 Schematics for the synthesis of magnetic hollow core/shell structure and its typical TEM micrograph and IBU release processes from the IBU70-H4 system in a neutral solution (pH 7.1) and an acidic solution (pH 2.4)

我国人口众多, 癌症及其它恶性疾病多发。这些疾病的治疗长期关乎人民的健康、社会负担和相关医药产业市场。因此, 我们在介孔材料应用于生物医学领域的研究中, 希望通过磁性实现在磁场下的药物定向传输, 同时将药物载体与磁性颗粒结合成特殊的结构, 使药物可以与磁性颗粒(载体)一起在磁场的诱导下实现靶向传输; 针对介孔载体材料表面易改性的特点, 希望在抗癌药物的高效装载的基础上, 进行功能化生物配体的修

饰, 再由这些配体与细胞表面特异性受体的强亲合力, 使抗癌药物靶向该细胞, 从而实现分子靶向治疗; 同时通过对药物载体的结构调控, 实现药物的高效装载与可控释放。因此, 介孔材料应用于生物医学领域中的研究, 对于减少或防止有毒抗癌药物对人体正常细胞和组织侵害、防止药物在摄入药物后短时间内过于集中或不均匀释放, 延长药效、实现药物的靶向作用以及提高药物的稳定性等, 具有明显的意义和社会价值。一旦这

一系统可以实际应用于临床, 将会具有广阔的市场前景。

4 结束语

目前, 我们在以上几项研究工作进一步深化的同时, 还开展了应用于质子膜燃料电池电极的非硅介孔电催化材料、应用于烷基化反应的介孔固体超强酸、无机纳米材料的生物学效应以及介孔主客体薄膜材料的光学非线性研究等。在基础与应用基础研究的同时, 重视介孔基复合材料的应用研究, 特别是针对汽车尾气处理的新型三效催化材料的工程化研究与产业化推广。

由于人们在原子、分子水平上对物质控制能力的提高, 纳米科技发展的进程正在逐步加快。2000年10月, 中国政府明确提出了将新材料和纳米科学的进展作为“十五”规划中科技进步和创新的重要任务, 这为中国21世纪纳米科技的快速发展奠定了重要基础。近年来, 中国在新型纳米材料应用于环境及生物医学领域中研究取得了重要进展, 引起了国际上的关注, 使中国纳米材料的基础研究在国际上占有了一席之地。相信在各方的共同努力下, 中国定会为纳米科技在环境及生物医学领域中的发展做出更大的贡献。

参考文献 References

- [1] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603–619.
- [2] 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.
- [3] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates [J]. *Journal of America Ceramics Society*, 1992, 114: 10 834–10 843.
- [4] Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(6): 2373–2420.
- [5] 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.
- [6] Huo Q, Leon R, Petroff P M, *et al.* Mesopore Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three–Dimensional Hexagonal Array [J]. *Science*, 1995, 268: 1 324–1 327.
- [7] Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants [J]. *Science*, 1995, 269: 1 242–1 244.
- [8] Fan J, Yu C, Gao F, *et al.* Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42: 3 146–3 150.
- [9] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates [J]. *Journal of America Ceramics Society*, 1992, 114: 10 834–10 843.
- [10] Davis M E, Chen C Y, Burkett S L, *et al.* Synthesis of (Alumino) Silicate Materials Using Organic Molecules and Self–Assembled Organic Aggregates as Structure–Directing Agents [J]. *Materials Research Society Symposium – Proceedings*, 1994, 346: 831–842.
- [11] Monnier A, Schuth F, Huo Q, *et al.* Cooperative Formation of Inorganic–Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesoporous Structures [J]. *Science*, 1993, 261: 1 299–1 303.
- [12] Firouzi A, Kumar D, Bull L M, *et al.* Cooperative Organization of Inorganic–Surfactant and Biomimetic Assemblies [J]. *Science*, 1995, 267: 1 138–1 143.
- [13] Tian B, Liu X, Yu C, *et al.* Self–Adjusted General Synthesis of Ordered Stable Mesoporous Minerals by Acid–Base Pairs [J]. *Nature Materials*, 2003, 2: 159–163.
- [14] Koyano K, Tatsumi T, Tanaka Y, *et al.* Stabilization of Mesoporous Molecular Sieves by Trimethylsilylation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(46): 9 436–9 440.
- [15] Maignan A, Martin C, Damay F, *et al.* Factors Governing the Magnetoresistance Properties of the Electron–Doped Manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ln}, \text{Th}$) [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(4): 950–954.
- [16] Shi J L, Hua Z L, Zhang L X. Nanocomposites from Ordered Mesoporous Materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(5): 795–806.
- [17] Zhang W H, Shi J L, Wang L Z, *et al.* Preparation and Characterization of ZnO Clusters Inside Mesoporous Silica [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(5): 1 408–1 413.
- [18] Zhang L X, Shi J L, Yu J, *et al.* A New In–Situ Reduction Route for the Synthesis of Pt Nanoclusters in the Channels of Mesoporous Silica SBA–15 [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(20): 1 510–1 513.
- [19] Chen H R, Shi J L, Li Y S, *et al.* A New Method for the Synthesis of Highly Dispersive and Catalytically Active Platinum Nanoparticles Confined in Mesoporous Zirconia [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(13): 1 078–1 081.
- [20] Li L, Shi J L, Zhang L X, *et al.* A Novel and Simple In–Situ Reduction Route for the Synthesis of an Ultra–thin Metal Nanocoating in the Channels of Mesoporous Silica Materials [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(13): 1 079–1 082.
- [21] Zhang W H, Shi J L, Chen H R, *et al.* Synthesis and Characterization of Nanosized ZnS Confined in Ordered Mesoporous Silica

- ca [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(2): 648–654.
- [22] Li L, Shi J L. A Highly Efficient Heterogeneous Catalytic System for Heck Reaction with Palladium Colloid Layer In-Situ Reduced in the Channel of Mesoporous Silica Materials [J]. *Chem Commun*, 2004, 1 991–1 994.
- [23] Chen H R, Gu J L, Shi J L, *et al.* A Composite Surfactant Route for the Synthesis of Thermally Stable and Hierarchically Porous Zirconia with a Nanocrystallized Framework [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17: 2 010–2 014.
- [24] Li L, Shi J L. A Highly Active and Reusable Heterogeneous Ruthenium Catalyst for Olefin Metathesis [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2005, 347: 1 745–1 749.
- [25] Lin W, Hhang Y W, Zhou X D, *et al.* In vitro Toxicity of Silica Nanoparticles in Human Lung Cancer Cells [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2006, 217 (3): 252–259.
- [26] Vallet-regi M, Ramila A, Real R P, *et al.* A New Property of MCM-41: Drug Delivery system [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13 (2): 308–311.
- [27] Mal N K, Fujiwara M, Tanaka Y. Photocontrolled Reversible Release of Guest Molecules from Coumarinmodified Modified Mesoporous Silica [J]. *Nature*, 2003, 421: 350–353.
- [28] Lai C Y, Trewyn B G, Jeftinija D M, *et al.* A Mesoporous Silica Nanosphere-Based Carrier System with Chemically Removable CdS Nanoparticle Caps for Stimuli-Responsive Controlled Release of Neurotransmitters and Drug Molecules [J]. *Journal of America Ceramics Society*, 2003, 125(15): 4 451–4 459.
- [29] Li Y S, Shi J L, Hua Z L, *et al.* Hollow Spheres of Mesoporous Aluminosilicate with a Three-Dimensional Pore Network and Extraordinarily High Hydrothermal Stability [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(5): 609–612.
- [30] Zhu Y F, Shi J L, Shen W H, *et al.* Stimuli-Responsive Controlled Drug Release from a Hollow Mesoporous Silica Sphere/Polyelectrolyte Multilayer Core-Shell Structure [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 5 083–5 087.
- [31] Zhao W R, Gu J L, Zhang L X, *et al.* Fabrication of Uniform Magnetic Nanocomposite Spheres with a Magnetic Core/Mesoporous Silica Shell Structure [J]. *Journal of America Ceramics Society*, 2005, 127 (25): 8 916–8 917.
- [32] Zhao W R, Chen H R, Li Y S, *et al.* Uniform Rattle-Type Hollow Magnetic Mesoporous Spheres as Drug Delivery Carriers and Their Sustained-Release Property [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(18): 2 780–2 788.