

树枝状介孔氧化硅纳米颗粒合成的研究进展

鲍 艳^{1,2}, 吴宇鹏^{1,3}, 高 璐¹

(1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 西安 710021;

3. 陕西科技大学, 轻化工程国家级实验教学示范中心, 西安 710021)

摘 要: 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒是硅基介孔材料中新兴的一个分支, 其特殊的中心径向介孔孔道结构使之被广泛应用于多个领域。本工作结合近年来树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的发展现状, 从树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的化学组成及形貌结构 2 个角度对其进行了分类, 综述了树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的现有合成方法, 并重点从影响树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构的因素方面进行了总结, 最后展望了树枝状介孔氧化硅纳米颗粒未来的发展趋势。

关键词: 树枝状介孔; 氧化硅; 纳米颗粒; 合成方法

中图分类号: TQ127.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2538-13

网络出版时间: 2022-08-12



Development on Synthesis of Dendritic Mesoporous Silica Nanoparticles

BAO Yan^{1,2}, WU Yupeng^{1,3}, GAO Lu¹

(1. College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Dendritic mesoporous silica nanoparticles are one of silicon-based mesoporous materials. This material is widely used in various fields due to the special central radial mesoporous channel structure. This review represented recent development on dendritic mesoporous silica nanoparticles, and described the dendritic mesoporous silica nanoparticles from chemical composition and morphology structure. The existing synthetic methods of dendritic mesoporous silica nanoparticles were introduced. The major factors of influencing the structure of dendritic mesoporous silica nanoparticles were mainly discussed. In addition, the future development on dendritic mesoporous silica nanoparticles was also prospected.

Keywords: dendritic mesopores; silica; nanoparticles; synthetic method

自 1992 年美孚公司报道硅质 MCM-41 系列以来, 介孔氧化硅材料已引起科学界的广泛关注^[1]。由于其具有形态明确、结构有序、比表面积大、孔体积可调、易利用的内部孔道、化学组成可变等优势, 在众多领域展现出诱人的应用前景^[2-5]。另外, 有关介孔氧化硅材料的功能化研究也层出不穷。如磁性功能化的介孔氧化硅材料不仅具有传统介孔氧化硅材料的特点, 还结合了磁性颗粒易分离回收的优势^[6], 因而在药物控释^[7]、生物催化^[8]等领

域展现出良好的前景。

树枝状介孔氧化硅纳米颗粒是指具有中心辐射状三维介孔孔道结构的一类硅材料, 由于孔道结构类似三维树枝状分布, 如图 1 所示, 因此, 被命名为树枝状介孔氧化硅纳米颗粒^[9-12]。与普通的介孔氧化硅材料相比, 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒具有孔隙率高、孔道结构大、比表面积大及形态丰富等特点^[13-15], 在医学^[2, 16-20]、催化^[21]、材料递送^[22]、分析检测及纳米加工等^[5, 23-24]领域展现出广阔的应用前景。

收稿日期: 2021-11-24。 修订日期: 2022-01-19。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078188, 21878181)。

第一作者: 鲍 艳(1981—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-24. Revised date: 2022-01-19.

First author: BAO Yan (1981—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: baoyan@sust.edu.cn

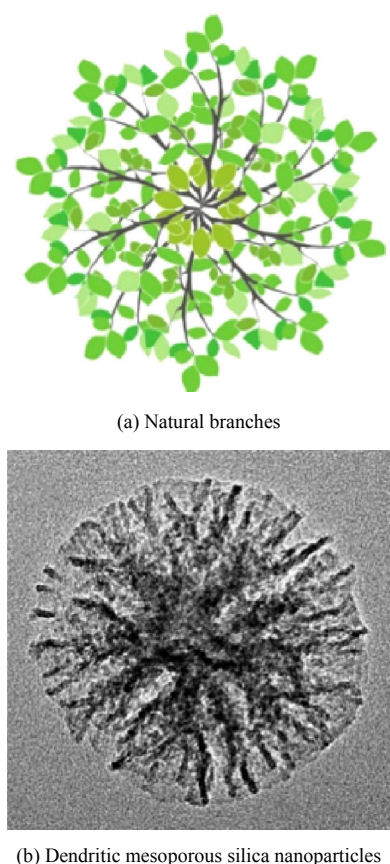


图 1 自然界树枝与树枝状介孔氧化硅纳米粒子

Fig. 1 Natural branches and dendritic mesoporous silica nanoparticles

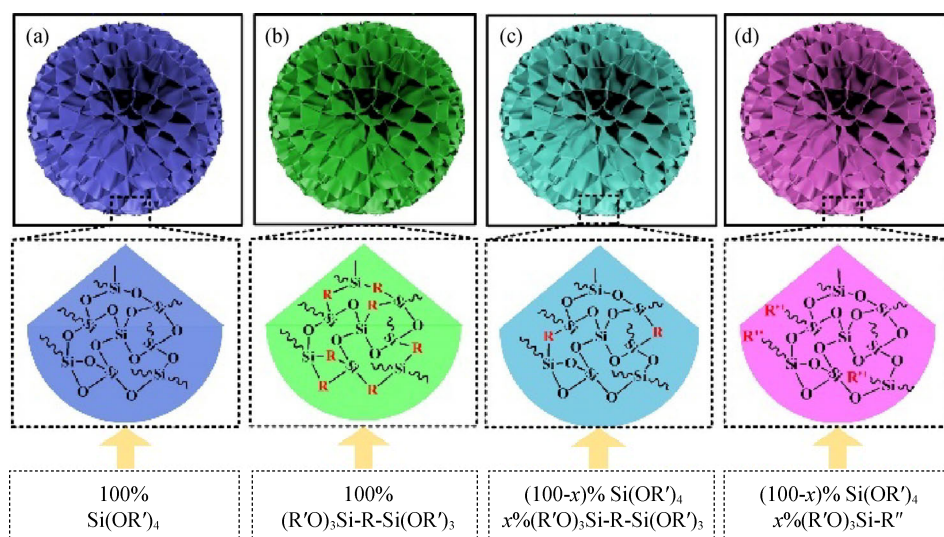
基于此,对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的研究进展进行了综述,重点从树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的分类、合成方法及影响树枝状介孔氧化硅纳米

颗粒结构的因素等方面进行了归纳总结,并展望了树枝状介孔氧化硅纳米颗粒今后的发展趋势,以期对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的发展及该领域相关研究人员提供些许参考。

1 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的分类

树枝状介孔氧化硅纳米颗粒由于制备时所采用的硅源种类繁多,且制备过程影响因素较多,因此其结构也纷繁多样。为分析树枝状介孔氧化硅纳米颗粒,根据其化学组成及形貌结构的不同对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒进行分类。

根据分子化学组分不同,树枝状介孔氧化硅纳米颗粒可以分为介孔无机氧化硅纳米颗粒、介孔有机氧化硅纳米颗粒、介孔无机-有机氧化硅纳米颗粒和有机改性介孔无机氧化硅纳米颗粒等 4 类^[25],如图 2 所示。介孔无机氧化硅纳米颗粒是指以 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ 作为唯一硅源,其中, R' 代表烷基,其最明显的结构特征是每个 Si 原子被 4 个 O 原子所包围,即分子结构中只含 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (图 2a);介孔有机氧化硅纳米颗粒是指以 $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ 作为唯一硅源,其中, R 代表有机官能团,从而实现分子中 $\text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R}$ 结构的均匀分布^[26],即每一个 Si 原子被 R 基团和最多 3 个 O 原子同时包围, R 基团在 Si 之间具有桥联作用(图 2b)。介孔无机-有机氧化硅纳米颗粒是指一定量的有机部分 $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ 作为前体被注入到 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ 中或其生成的无机 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 分子架构中,

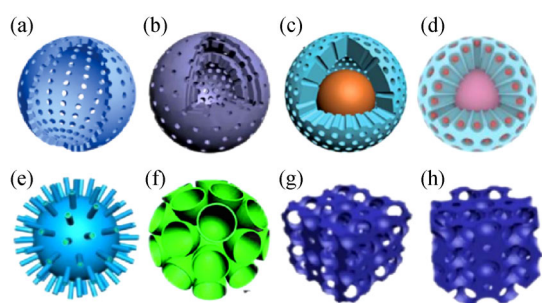


(a) Mesoporous silica nanoparticles (b) Mesoporous organosilica nanoparticles (c) Mesoporous silica-organosilica nanoparticles (d) Organic group modified mesoporous silica nanoparticles.

图 2 根据化学组成不同对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的分类^[25]Fig. 2 Classification of dendritic mesoporous silica nanoparticles according to their chemical composition^[25]

有机官能团 R 取代了介孔无机氧化硅纳米颗粒中部分的 O 原子,但保留了典型的 Si—O—Si 网络(图 2c)。因为有机 O—Si—R—Si—O 引入无机 Si—O—Si 分子架构中极大地增强了介孔氧化硅纳米颗粒的疏水性、生物相容性和生物降解行为,介孔无机-有机氧化硅纳米颗粒有利于生理条件下有机物的装载和输送。有机改性介孔无机氧化硅纳米颗粒是指采用 $(R'O)_3Si-R$ 改性介孔无机氧化硅纳米颗粒, R' 仅与一个 Si 原子相连,不具有桥联作用(图 2d)。

根据形貌结构的不同,目前树枝状介孔氧化硅纳米颗粒主要可分为实心结构、空心结构、多壳层结构、核壳结构、蛋黄结构、纤维状、花状、放射状、星形等^[9, 11, 27–29],如图 3 所示。Yang 等^[30]通过控制 2 种硅源的浓度梯度,使得无机二氧化硅集中于核心部位,而有机二氧化硅包覆成壳,最后用 Na_2CO_3 溶液选择性蚀刻掉无机二氧化硅核,制备了空心结构的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。Teng 等^[31]通过表面活性剂诱导溶胶-凝胶法和热水法制备了具有空心结构的多壳层树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。Wei 等^[32]先通过溶剂热法合成 Fe_3O_4 纳米球,然后用 Stöber 法包覆一层薄的无孔硅壳,随后生长树枝状介孔氧化硅壳并包覆在球体上,最后溶解掉无孔硅壳,制备了蛋黄结构的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。Wang 等^[33]通过新型单胶束外延生长法成功合成了病毒状介孔氧化硅纳米颗粒。该病毒状介孔氧化硅纳米颗粒由直径约为 110 nm 的内部球形介孔二氧化硅核和垂直于核表面的长度为约 35 nm、内径为 2.5 nm 的独立二氧化硅纳米管组成。Fu 等^[34]合成了粒径均匀的分形介孔二氧化硅纳米颗粒。



(a) Hollow mesoporous structure (b) Hollow multi-shell mesoporous structure (c) Egg yolk mesoporous structure (d) Core-shell mesoporous structure (e) Virus-like mesoporous structure (f) Flower-like mesoporous structure (g) Cubic mesoporous structure (h) Cubic cross-section mesoporous structure.

图 3 根据形貌结构对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的分类^[9, 11, 27–29]

Fig. 3 Classification of dendritic mesoporous silica nanoparticles according to their morphological structure^[9, 11, 27–29]

由于树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的化学组成及形貌结构不同时,其所展现的性能特点截然不同,应用领域也有较大差异,为了更进一步地开拓树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的应用领域,合成不同化学组成及不同形貌结构的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒依然是该领域目前的研究热点。

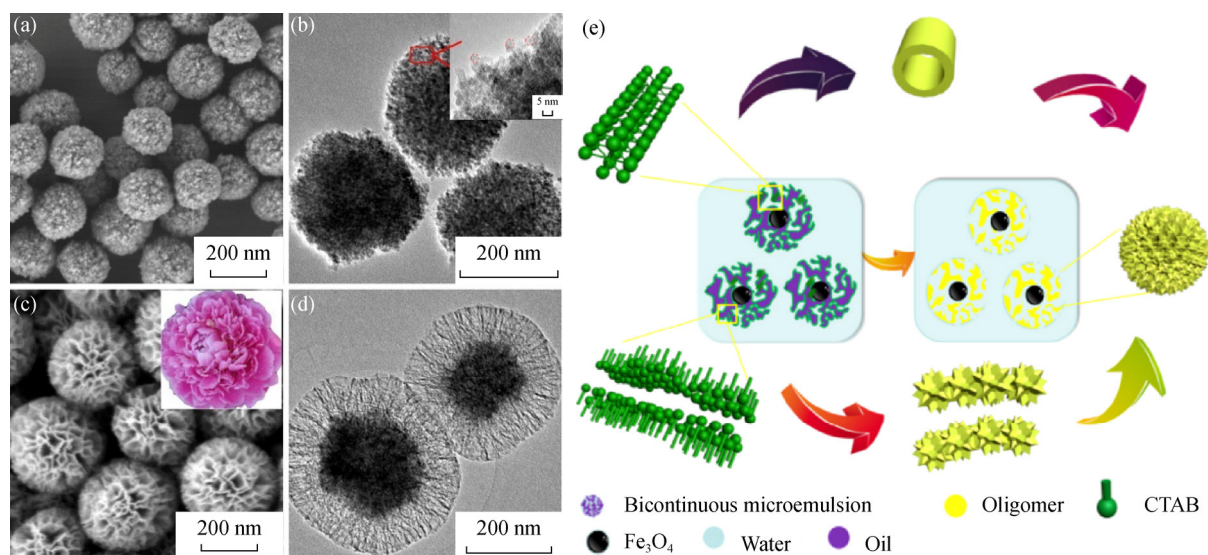
2 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的合成方法

树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的化学组成及形貌结构虽然千变万化,但其合成原理却基本相同,大多是在模板的存在下,硅源发生水解缩合形成初级颗粒,初级颗粒组装聚并,最终获得具有孔道结构的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。根据合成体系不同,树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的合成方法主要包括微乳液法、两相分层法、水相合成法等。

2.1 微乳液法

微乳液法是指以微乳液的亚结构为模板来控制树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的合成。在微乳液中,表面活性剂分子排列在连续相/分散相界面处形成球形聚集体,硅前驱体在碱性条件下水解缩合,并聚集到表面活性剂的表面形成初级颗粒,初级颗粒不断组装、生长,最后去除有机组分形成沿中心-径向生长的树枝状介孔结构。Gao 等^[35]基于双连续微乳液法合成了单分散性良好的核壳结构磁性 $Fe_3O_4@$ 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒(纳米花),如图 4 所示。首先,在体系中形成 Fe_3O_4 核的双连续微乳液液滴,然后十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)自组装成胶束并分布在水相和油相界面,带负电的 TEOS 和 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷(BTSE)包覆在带正电的 CTAB 胶束上,最后,CTAB/硅酸盐低聚物胶束和 Fe_3O_4 之间通过强静电作用附着在一起,在碱性溶液中原位聚合产生有机氧化硅壳。该磁性核壳 $Fe_3O_4@$ 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒包含双孔径分布,其中 3.2 nm 的孔来自 CTAB 胶束,14 nm 的孔来自树枝状大孔结构。

最近,有研究者在不添加表面活性剂的情况下采用硅源-水-乙醇自发形成微乳液^[36–37],然后以其为模板制备树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。Chen 等^[38]利用四乙氧基硅烷-水-乙醇自发形成的亚稳态微乳液作为自模板,在碱性条件下硅源水解缩合,随后通过水萃取未反应的硅源并采用氨水刻蚀,制备了树枝状介孔氧化硅纳米颗粒,如图 5 所示。本方法



SEM images of (a) Fe_3O_4 particles, (c) the nanoflowers and TEM images of (b) Fe_3O_4 particles (d) the nanoflowers. (e) synthetic mechanism of magnetic core-shell Fe_3O_4 @dendritic mesoporous silica nanoparticles.

图 4 磁性核壳 Fe_3O_4 @树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的 SEM/TEM 照片及合成机理^[35]

Fig. 4 SEM/TEM images and synthetic mechanism of magnetic core-shell Fe_3O_4 @dendritic mesoporous silica nanoparticles^[35]

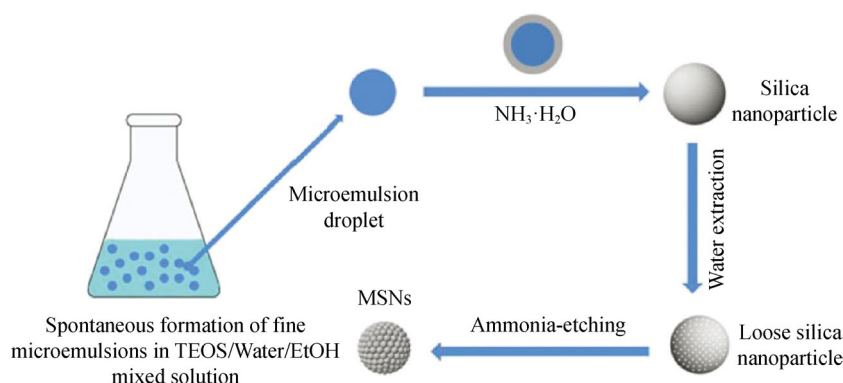


图 5 无表面活性剂微乳液法合成树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的示意图^[38]

Fig. 5 Schematic diagram of dendritic mesoporous silica nanoparticles prepared by surfactant-free method^[38]

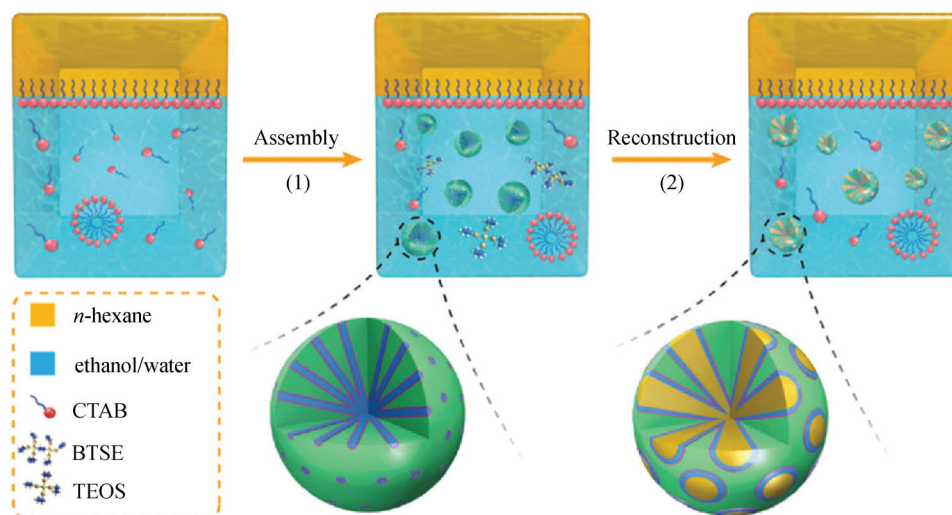
是依靠水萃取和氨水刻蚀来产生介孔孔道的, 因此保障体系中存在未反应的硅源是其成功合成的关键。

实验表明, 任何不混溶的水-油双相体系对于合成树枝状介孔氧化硅纳米颗粒都是有效的, 如水-甲苯^[39]、水-三烷基苯^[40]、水-乙酸乙酯^[41]、水-N,N-二甲基癸胺^[42]、水-乙酸苄酯^[43]、水-醛^[44]等, 这表明了微乳液法用于合成树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的普适性。另外, 由于微乳液液滴的特性, 采用该方法合成的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒具有孔结构和形态随着水油体积比、搅拌速度、反应温度等变化而变化的特点, 且孔径表现出双峰尺寸分布, 因此, 通过精确调控其反应条件可以制备出非对称结构、核壳结构等特殊结构的纳米颗粒。但这种方法也存在着生产成本低, 大量有机溶剂的使用对环境

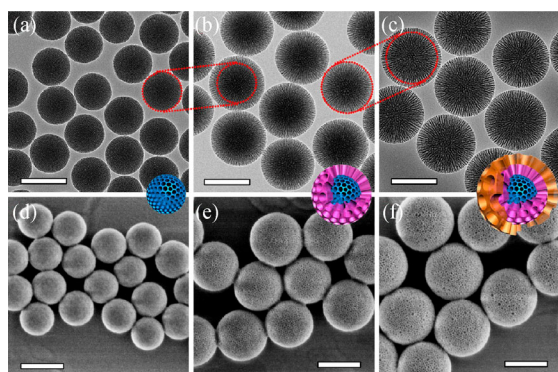
产生不利影响, 产品中的表面活性剂难以去除干净等缺点, 限制了树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的规模化生产。

2.2 双相分层法

双相分层法即化学反应发生在油水相界面处, 通常硅前驱体溶解在上层疏水性有机溶剂中, 表面活性剂模板分散在下层水相中。硅前驱体通过油相扩散到水相发生水解缩合, 生成的中间体通过静电作用与下层的表面活性剂共组装, 形成含有 $\text{Si}-\text{OH}$ 的胶束; 由于疏水作用, 疏水性有机溶剂被包覆在表面活性剂胶束中, 随后挥发产生径向的树枝状介孔结构; 随着反应的不进行, 表面活性剂胶束在疏水性有机溶剂的作用下膨胀, 诱导骨架重建并最终产生径向大孔^[45], 过程如图 6 所示。

图6 双相分层法制备树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的机理示意图^[45]Fig. 6 Schematic diagram of the mechanism of dendritic mesoporous silica nanoparticles prepared by two-phase layering method^[45]

双相分层法是通过连续的界面生长路线达到树枝状分级细观结构，可以通过改变不同疏水性有机溶剂来调节胶束的大小，如 Shen^[46]等将正硅酸乙酯 (TEOS) 分散于不同疏水性有机溶剂油相体系，去离子水为水相，十六烷基三甲基氯化铵为表面活性剂，通过双相分层法迭代合成了具有分层结构树枝状介孔孔道的氧化硅纳米颗粒，如图 7 所示。Wang 等^[33]采用双相分层法，将 TEOS 分散于上层环己烷中，CTAB 分散于下层水相中，反应物在油水界面发生协同共组装，控制生长位点使硅源连续生长，制备了病毒状树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。Chen^[47]等在油水 2 相反应体系制备了具有中心三维辐射树枝状孔道的介孔氧化硅颗粒，并利用正负电荷作用下的原位形核技术，得到了具有核壳包覆结构的 DMS/CeO₂ 复合颗粒，平均粒径约 106 nm。

图7 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的 TEM (a–c) 和 SEM (d–f) 照片：一代(蓝色)、二代(红色)和三代(橘色)^[46]Fig. 7 TEM (a–c) and SEM (d–f) photos of dendritic mesoporous silica nanoparticles: first generation (blue), second generation (red) and third generation (orange)^[46]

双相分层法在制备过程中上层油相疏水性有机溶剂通常同时起着分散硅源和扩充胶束的作用，但由于不同有机溶剂的疏水性质不同，与表面活性剂结合后会产生不同大小的胶束，可实现对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒孔径大小的调节。

另外，由于无机硅前驱体的水解缩合速度快于有机硅前驱体，对于同时含无机硅和有机硅参与的双相分层反应，因硅源水解前需要从油相扩散到水相，因此避免了无机硅和有机硅水解速率不同造成的成分分布不均的问题，且随着反应时间的增加，可以很好的维持树枝状结构。但本方法易受到搅拌速率的影响，制备过程中稳定性的控制较难，操作过程较为繁琐，且有机溶剂不利于环境友好。

2.3 水相合成法

水相合成法，即在不含有有机溶剂的水相体系中合成树枝状介孔氧化硅纳米颗粒，目前已有的研究中大多是使用辅助模板离子配合 CTAB 形成复合胶束，然后使硅前驱体在电荷作用下生长于胶束表面，最后形成树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。其形成过程为^[48]：1) 部分硅附着在单胶束表面；2) 胶束堆积形成胶束块或聚集体；3) 胶束块聚集成树枝状形态。如 Yang 等^[30]将水杨酸钠和 CTAB 配合形成复合胶束，一方面利用水杨酸根阴离子降低 CTAB 的胶束电荷，使之优先与无机硅组装^[49]，然后 TEOS 和 BTSE 共缩合再形成外层；另一方面利用水杨酸根阴离子优异的胶束渗透作用，使其插入到 CTAB 胶束的疏水部分，导致堆积参数增加，从而在外层形成大孔。最后，选择性刻蚀掉无机氧化硅部分，制备了中空结构的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。该

课题组^[19]还用七氟丁酸钠代替水杨酸钠, 成功制备了树枝状介孔氧化硅纳米颗粒, 这证明了水相合成法的普适性。同样地, Liu 等^[50]在 CTAB 的存在下引入十二烷基硫酸钠(SDS), 合成树枝状介孔氧化硅纳米颗粒, 如图 8 所示。由于 SDS 对 CTAB 正电荷的亲合力比 TEOS 阴离子要高得多, 因此二元复合胶束中 SDS 的存在极大地抵消了硅酸盐低聚物在该胶束上的竞争吸附, 最终获得了具有 4 nm 和 21 nm 双孔径分布的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。

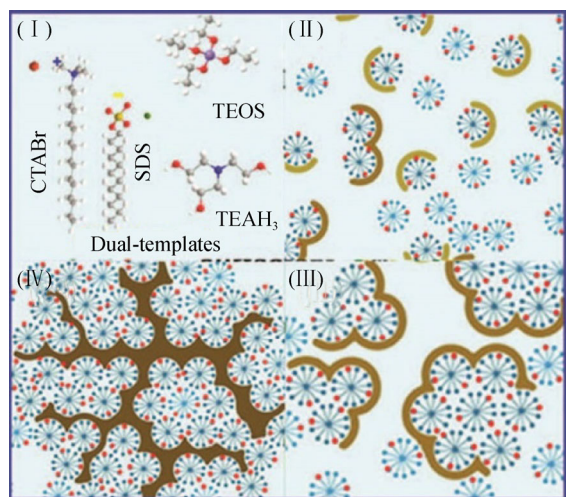


图 8 水相合成法制备树枝状介孔氧化硅的机理示意图^[50]
Fig. 8 Schematic diagram of the mechanism of dendritic mesoporous silica prepared by aqueous phase synthetic method^[50]

与双相分层法相比, 水相合成法的优势在于体系中避免了有机溶剂的使用, 而是利用电荷作用, 通过选择不同阴离子辅助模板剂代替传统的疏水性有机溶剂实现扩大胶束的作用, 其与阳离子表面活性剂共组装, 实现对胶束大小的控制, 从而调节树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的形貌。因此, 水相合成法在树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的合成中应用最为广泛。

由上可知, 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的合成方法各有利弊, 研究者在制备树枝状介孔氧化硅纳米颗粒时可根据具体需求选择合适的制备方法。

3 影响树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构的因素

树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的结构参数包括粒径、孔尺寸、孔分布等, 影响树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构的因素众多, 如硅源、有机溶剂、辅助

模板剂、扩孔剂、反应条件等, 通过精准控制这些影响因素, 可以实现树枝状介孔氧化硅纳米颗粒形貌结构的有效调节。

3.1 硅源的影响

硅源是形成介孔氧化硅的主要原料, 硅源的亲疏水性、分子结构及用量等对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的粒径和形貌均会产生重要影响。Kalantari 等^[51]以 TEOS 和十八烷基三甲氧基硅烷(ODMS)为混合硅源制备树枝状介孔氧化硅纳米颗粒, 发现随着 ODMS 用量的增加, 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的孔径、比表面积和孔体积均减小。除有机硅烷用量外, 有机硅烷的化学结构对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的形貌和粒径也会产生影响。Shan 等^[48]分别使用 BTSE、1,4-双(三乙氧基硅基)苯(BTSB)和 3-三乙氧基硅烷基丙腈(CTSE)作为有机硅源合成树枝状介孔氧化硅纳米颗粒, 发现疏水性双足有机硅烷 BTSE 和 BTSB 都可以制备出粒径均匀的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒, 但采用 BTSB 制备的粒径较小。另外, 采用亲水性单足有机硅烷 CTSE 制备的是粒径更小的树莓状介孔氧化硅纳米颗粒(图 9)。研究还发现, 在同等条件下引入有机硅烷共缩合所制备的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的粒径小于无机硅所制备的, 原因可能是有机硅烷水解产生的表面硅羟基会反应形成硅氧烷连接, 限制了颗粒的生长。此外, Chen 等^[52]和 Xia 等^[53-54]通过增加 TEOS 用量调节了树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的粒径及壳层厚度。

TEOS 多作为无机硅源, 随着其用量的增加, 纳米颗粒的粒径增加, 但是也会造成一定程度的孔道堵塞问题。另外, 无机硅纳米颗粒作为传统材料, 其应用领域难以发生大的突破, 而新兴的有机硅纳米颗粒正好可以弥补这一短板, 尤其在生物医药领域, 有机硅材料更易发挥优势。因此, 选择合适的硅源并调节硅源投料比例对于调控树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的结构具有重要意义。

3.2 辅助模板剂的影响

辅助模板剂主要是与阳离子表面活性剂 CTAB 形成复合胶束模板, 改变复合胶束表面的静电作用, 影响硅源水解产物在胶束表面的吸附, 从而对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的结构产生影响。因此, 辅助模板剂所带的电荷至关重要。Peng 等^[55]采用带有不同电荷的辅助模板剂制备树枝状介孔氧化硅纳米颗粒, 通过调整硅酸盐负电荷和胶束间的静电作用, 揭示了辅助模板剂在形成树枝状介孔氧化硅纳米颗粒中的作用机制, 如图 10 所示。作者发现当使用

CTAB 时(强静电作用),介孔氧化硅纳米颗粒的主要构建单元是球形胶束。当使用 CTAB 和阴离子表面活性剂时(中等静电作用),由于电荷屏蔽作用使得硅前体难以完全水解缩合包覆在球形胶束上,这些半包覆的胶束作为主要构建单元聚集成胶束块,合成了树枝状介孔氧化硅纳米颗粒。当使用 CTAB 和非离子表面活性剂时(弱静电作用),形成的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒仅有树枝状大孔而没有小中孔。这一结果表明,除阴离子表面活性剂有竞争吸附作用外^[56–59],非离子表面活性剂在树枝状介孔氧化硅的合成中也可以发挥相似的作用。同时,硅酸

盐负电荷和胶束间的静电作用决定了自组装过程中硅在胶束上的覆盖率,辅助模板剂是获得树枝状大孔结构的关键。类似地,Yu 等^[60]以阳离子表面活性剂咪唑离子液体、非离子表面活性剂 F127 分别作为辅助模板剂,发现咪唑的引入可形成大粒径树枝状介孔氧化硅,而 F127 的引入则形成小粒径树枝状介孔氧化硅。Guo 等^[61]研究了系列辅助模板剂对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构的影响,发现除电荷之外,辅助模板剂的亲水性、空间位阻和两亲性基团之间的相对位置也都会对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的形态和孔径产生影响,如图 11 所示。

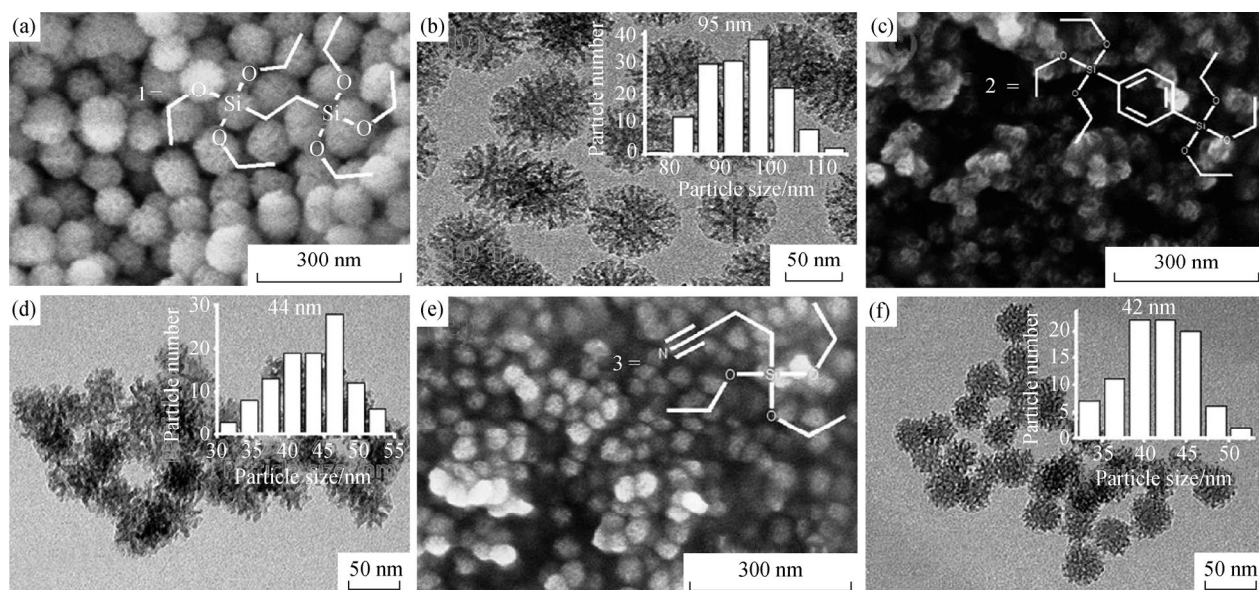


图 9 采用 BTSE、BTSB 和 CTSE 制备的介孔氧化硅纳米颗粒的 SEM 和 TEM 照片^[48]

Fig. 9 SEM and TEM images of mesoporous silica nanoparticles prepared with (a, b) BTSE, (c, d) BTSE and (e, f) CTSE^[48]

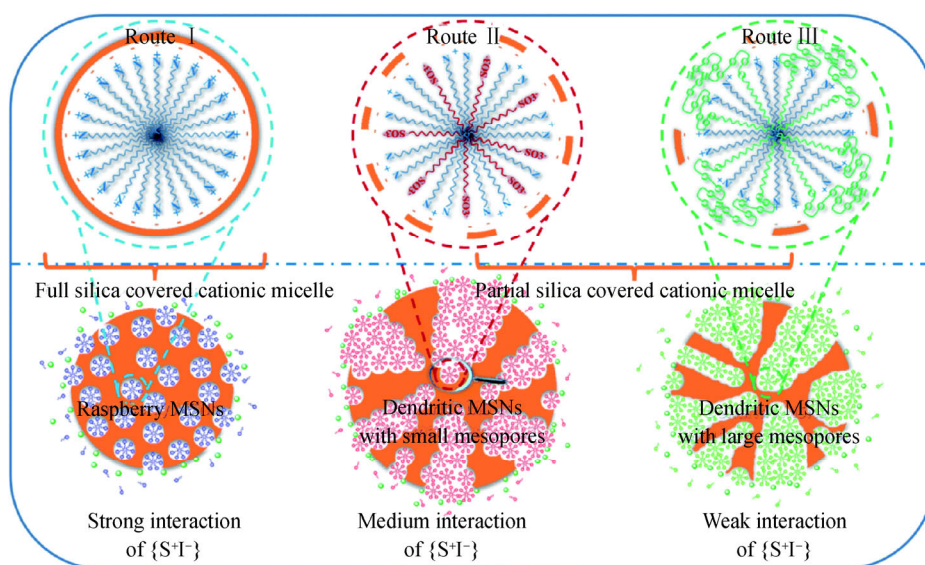


图 10 界面电荷对介孔氧化硅纳米颗粒形貌的影响^[55]

Fig. 10 Effect of interface charge on the morphology of mesoporous silica nanoparticles^[55]

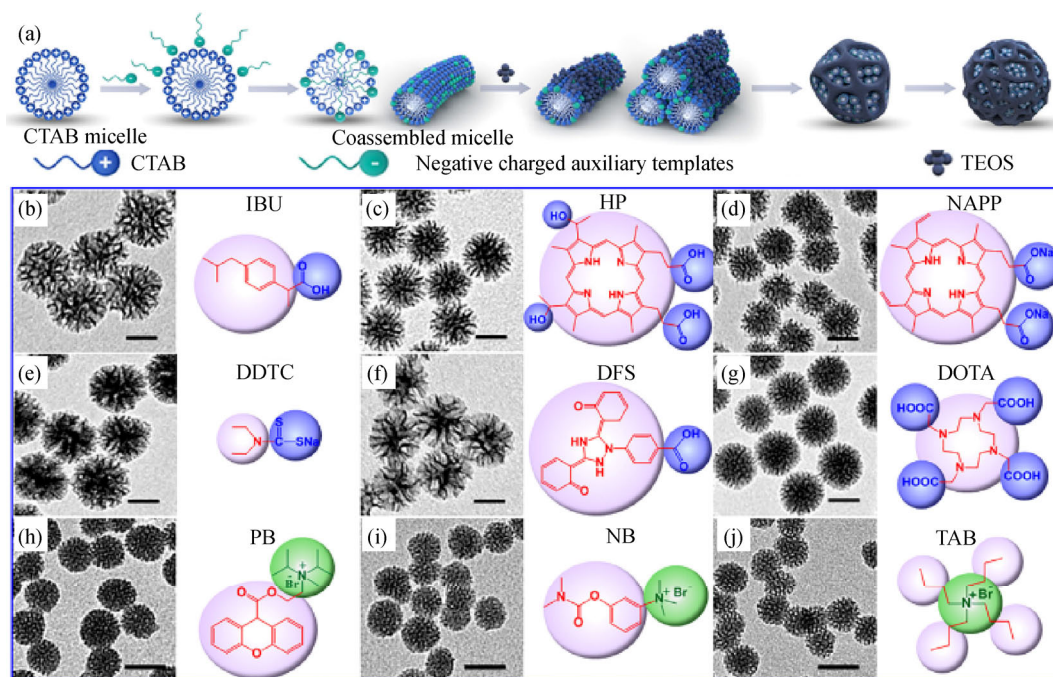


图 11 (a) CTAB 与带负电的辅助模板剂共组制备树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的机制; (b-j) 采用不同辅助模板剂制备的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的 TEM 照片^[61]

Fig. 11 (a) Mechanism of dendritic mesoporous silica nanoparticles prepared by the co-assembly of CTAB and negatively charged auxiliary template; (b-j) TEM images of dendritic mesoporous silica nanoparticles prepared with different auxiliary templates^[61]

Xia 等^[53-54]研究了辅助模板剂用量对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构的影响,发现调整辅助模板剂的比例,可扩大胶束尺寸,使树枝状介孔氧化硅的孔径从 2.6 nm 扩大到 10.6 nm。Liu 等^[50]通过调节 SDS 和 CTAB 的摩尔比,合成了树枝状、蚕茧状和单层囊泡状介孔氧化硅纳米颗粒,表明辅助模板剂的用量也是影响树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构及形成的关键。

3.3 扩孔剂的影响

扩孔剂的作用类似于辅助模板剂,都是穿插到阳离子胶束中起到扩大胶束的作用,不同的是扩孔剂很少有电荷作用,不会参与硅水解缩合后在胶束表面的沉积过程,仅对胶束体积产生作用。研究表明,扩孔剂的种类及其用量对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的孔径大小具有显著影响。如 Kwon 等^[62]发现以乙酸乙酯作为扩孔剂可促进树枝状介孔氧化硅纳米颗粒中超大介孔的产生。Ren 等^[63]以戊醇为扩孔剂,发现随着戊醇用量的增加,介孔氧化硅纳米球的结构从皱纹状依次转变为树枝状、核桃状和桑葚状。Yamamoto 等^[64]通过改变扩孔剂 1,3,5-三异丙基苯的用量成功地控制了介孔氧化硅纳米颗粒的孔径。Liu 等^[65]发现随着扩孔剂十三烷用量的增加,树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的孔径先增大后不再变

化,表明扩孔剂的用量会影响扩孔效果,但也并不是用量越大扩孔效果就越好。Sun 等^[66]将扩孔剂 1,3,5-三甲苯与 P123 联合使用,发现树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的孔径显著增加,表明扩孔剂的复配使用有利于扩孔效果。

3.4 溶剂的影响

采用微乳液法及双相分层法制备树枝状介孔氧化硅纳米颗粒时,由于硅源大多存在于溶剂相中,且溶剂对胶束具有溶胀作用,因此溶剂的变化通常会影响树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的形貌和介孔结构。另外,反应体系中添加的一些共溶剂^[63]也会对产物形貌带来影响。Dai 等^[67]发现改变共溶剂正丁醇用量可以调节树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的平均孔径,随着共溶剂用量的增加,二氧化硅的密度降低,二氧化硅纳米颗粒的褶皱间距增大,树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的孔径变大,如图 12 所示。Chen 等^[68]发现改变油相溶剂的碳链长度,树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的孔径可以在 3~9 nm 的范围内变化。

3.5 反应条件的影响

无论采用何种制备方法,反应时间、pH 值、搅拌速率、反应温度等反应条件对于树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的结构均会产生影响。反应时间通常会

影响树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的粒径均一性、介孔孔道的大小和分布等。如 Bayal 等^[69]发现随着反应时间的增加, 树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的粒径分布变窄。Wang 等^[57]发现随着反应时间的延长硅包覆的胶束可在预先形成的树枝状大孔内堆积, 从而形成单个球形胶束小介孔和树枝状大孔同时存在的石榴状介孔氧化硅纳米颗粒, 如图 13 所示。树枝

状大孔中胶束的填充程度决定了小介孔的最终分布, 硅在单个球形胶束上的覆盖率决定了小介孔的比例和通透性, 而这些又均受到反应时间的影响。Shi 等^[70]发现延长反应时间可以提高水相合成法中树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的有机含量, 但会引发孔隙率的损失, 而对双相分层法则有利于树枝状结构的发展, 但会导致有机含量下降。

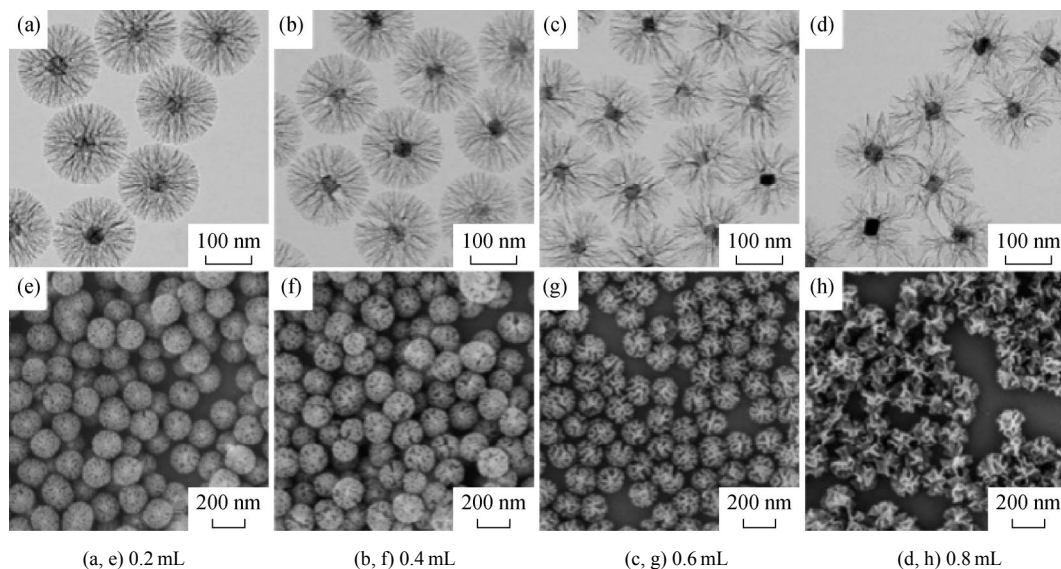


图 12 不同正丁醇用量下制备的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的 TEM 照片和 FE-SEM 照片^[67]

Fig. 12 TEM and FE-SEM images of dendritic mesoporous silica nanoparticles prepared under different dosages of *n*-butanol^[67]

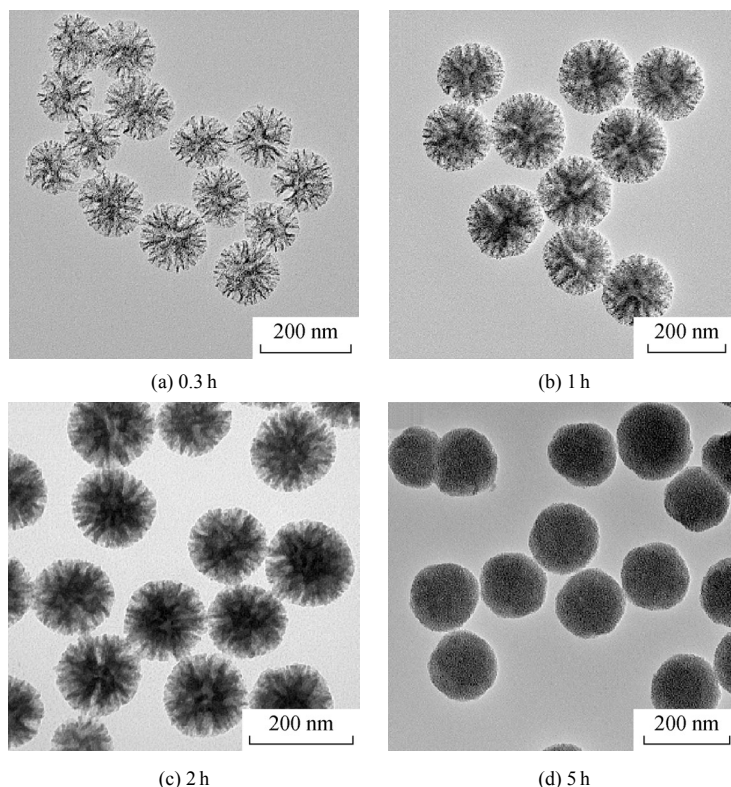


图 13 不同反应时间下树枝状介孔氧化硅的 TEM 照片^[57]

Fig. 13 TEM images of dendritic mesoporous silica under different reaction times^[57]

pH 值会影响硅源的水解缩合速率,因此对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的粒径及孔径也会产生影响。Sen 等^[71]采用尿素调节 pH 值,发现当尿素用量过多时,由于硅源的水解速率及成核过程加快,导致树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的粒径下降。Luo 等^[72]在 pH 值为 9.4 和 6.2 的条件下分别制备了树枝状介孔氧化硅纳米颗粒,发现在 pH 6.2 条件下制备的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒具有均匀的孔壁和接近中性的表面电荷,而在 pH 为 9.4 条件下制备的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒孔径略小,但比表面积和孔体积更高。另外 pH 值显著影响颗粒组成成分,反应时间相同条件下,碱性条件下制备的纳米颗粒

有机硅含量较高,接近中性的合成条件有利于组分相对均匀。

搅拌速率、反应温度也是影响树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构的主要因素。Du 等^[73]以乙醚乳液体系为基础制备 DMONs,随着搅拌速度增加,粒径有所减小但是孔径增加了,而且产率从 35% 增加到 75%,如图 14 所示。随着反应温度从 10 °C 提高到 35 °C,颗粒表面的孔径从 148 nm 减小到 36 nm,且孔隙形状由不规则的大孔隙变为狭缝状的小孔隙。此外,DMONs 的产率从 48% 增加到 74%。

上述反应条件对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的影响归纳如表 1 所示。

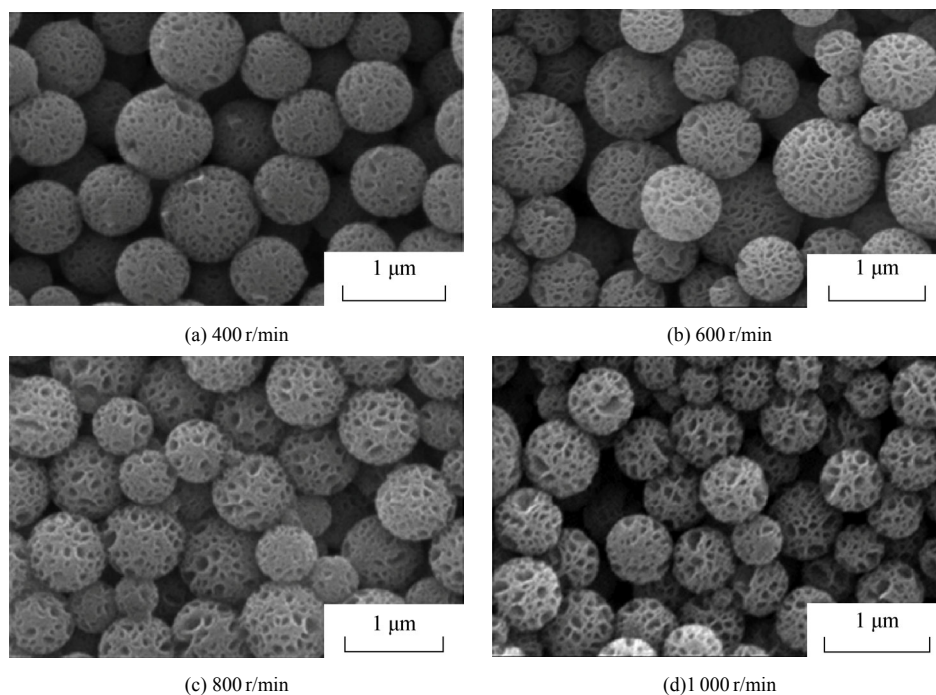


图 14 不同磁搅拌速率下制备的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的 SEM 照片^[73]

Fig. 14 SEM images of dendritic mesoporous silica nanoparticles prepared under different magnetic stirring rates^[73]

表 1 反应条件对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的影响

Table 1 Influence of reaction conditions on dendritic mesoporous silica nanoparticles

Reaction conditions	Influence of reaction conditions on dendritic mesoporous silica nanoparticles
Reaction time	With the increase of reaction time, the particle size and its uniformity increases, but the porosity decreases
pH value	With the increase of pH value, the particle size decreases, the pore size decreases, but the organic component increases
Stirring rates	With the increase of stirring rate, the particle size decreases, the pore size increases and the yield increases, but too high stirring rate will destroy the structure of particles
Reaction temperature	With the increase of reaction temperature, the pore size decreases and the yield increases

由表 1 可知,不同因素对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构的影响是比较复杂的,任何一个因素的变化都可能导致树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的形貌、粒径、孔径、孔分布等发生变化。从树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的合成过程分析,可知其反应主

要受到 3 大关键要素的影响: 1) 原料,特别是硅源前驱体,其投入量直接影响着纳米颗粒的形貌; 2) 模板,即形成胶束的表面活性剂,为原料提供包覆位点,其性质对胶束产生直接影响,从而影响硅源的包覆; 3) 反应相,即反应环境,合适的反应相

有利于前两类要素充分发挥作用,除了传统意义的油水相,还包括外部可控反应条件,如温度、时间、pH、搅拌速率等。上述三者共同发挥作用,最终实现对纳米颗粒结构的调控。因此,准确掌握树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构与上述3要素间的关系对于研究者而言是一大挑战。

4 结论及展望

综上所述,树枝状介孔氧化硅纳米颗粒具有各异的化学组分和形貌结构,目前无论是在合成方法还是影响因素的探究方面均已得到了充分的发展,但是树枝状介孔氧化硅纳米颗粒存在种类繁多、合成过程复杂、影响因素较多、产量较小等问题,这使得树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的产业化进程在很大程度上受到阻碍。因此认为树枝状介孔氧化硅纳米颗粒今后的发展将主要有以下几个方面:

1) 合成机理的深度探究

了解合成机理对树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的结构控制和精确合成非常重要。虽然目前已有许多研究提出了不同的形成机制,但仍有许多无法解释清楚的问题。例如,对于辅助模板剂制备树枝状介孔氧化硅纳米颗粒,辅助阴离子的与阳离子表面活性剂的相对位置还无法判断。关于层状胶束^[57]形成机理的解释中,还无法得知胶束是在何种驱动力下组装成花状大孔结构的。因此认为除了实验研究等传统手段外,此方面的研究还应结合新兴的计算模拟等手段来深入探究。

2) 孔道结构的精准调控

与结构简单的单分散介孔二氧化硅相比,树枝状介孔氧化硅纳米颗粒最大的优势在于其孔道结构。目前,在乳液合成体系和双相分层体系中已经获得了各种形态结构的树枝状介孔氧化硅纳米颗粒,但是关于多层级树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的报道还不多,且仍然很难精确控制树枝状孔道的厚度、长度、形状和密度。因此,如何更加精准的调控树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的孔道结构以满足定制化应用需求将是今后一段时期内关注的焦点。

3) 功能化改性的研究

为了扩展树状介孔氧化硅纳米颗粒的应用范围,通过原位合成或后修饰的方式在其框架中引入更多的功能性基团也是今后一个重要的发展方向。到目前为止,已有在二氧化硅框架中负载功能基团用于药物、基因蛋白运载的研究。然而,精确控制功能基团的分布位点、密度甚至可控性相对较难,

还需进一步的深入研究。

4) 产业化合成

推进树枝状介孔氧化硅纳米颗粒合成的产业化进程,提高其产率及产品稳定性,寻求更加简单环保的合成方法,以解决现有合成方法存在的不足,减少影响树枝状介孔氧化硅纳米颗粒结构的因素,并为树枝状介孔氧化硅纳米颗粒的产业化途径提供更多选择,也将是今后的主要发展趋势。

参考文献:

- [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(6397): 710–712.
- [2] GHAFERI M, ESFAHANI M K M, RAZA A, et al. Mesoporous silica nanoparticles: synthesis methods and their therapeutic use-recent advances[J]. *J Drug Targeting*, 2021, 29(2): 131–154.
- [3] BAO Y, WANG T, KANG Q L, et al. Micelle-template synthesis of hollow silica spheres for improving water vapor permeability of waterborne polyurethane membrane[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 1–14.
- [4] BAO Y, ZHANG Y X, LIU P, et al. Novel fabrication of stable Pickering emulsion and latex by hollow silica nanoparticles[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2019, 553: 83–90.
- [5] YANG B, CHEN Y, SHI J. Mesoporous silica/organosilica nanoparticles: synthesis, biological effect and biomedical application[J]. *Mater Sci Eng R*, 2019, 137: 66–105.
- [6] LIU J, QIAO S Z, HU Q H, et al. Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: synthesis and applications[J]. *Small*, 2011, 7(4): 425–443.
- [7] XUAN M, SHAO J, ZHAO J, et al. Magnetic mesoporous silica nanoparticles cloaked by red blood cell membranes: applications in cancer therapy[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(21): 6049–6053.
- [8] HE H, MENG X, YUE Q, et al. Thiol-ene click chemistry synthesis of a novel magnetic mesoporous silica/chitosan composite for selective Hg(II) capture and high catalytic activity of spent Hg(II) adsorbent[J]. *Chem Eng J*, 2021, 405: 126743.
- [9] WANG Y, DU X, LIU Z, et al. Dendritic fibrous nano-particles (DFNPs): rising stars of mesoporous materials[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(10): 5111–5152.
- [10] KNEZEVIC N Z, DURAND J O. Large pore mesoporous silica nanomaterials for application in delivery of biomolecules[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(6): 2199–2209.
- [11] DU X, QIAO S Z. Dendritic silica particles with center-radial pore channels: promising platforms for catalysis and biomedical applications[J]. *Small*, 2015, 11(4): 392–413.
- [12] DU X, HE J H. Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: Synthesis and applications[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 3984–4002.
- [13] MOLLER K, BEIN T. Talented mesoporous silica nanoparticles[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(1): 371–388.
- [14] PENG J, LIU J, LIU J, et al. Fabrication of core-shell structured mesoporous silica nanospheres with dually oriented mesochannels through pore engineering[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(21): 8118–8125.
- [15] YANG F, SKRIPKA A, TABATABAEI M S, et al. Magnetic

- photoluminescent nanoplatform built from large-pore mesoporous silica[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(9): 3201–3210.
- [16] SHABAN M, HASANZADEH M. Biomedical applications of dendritic fibrous nanosilica (DFNS): recent progress and challenges[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(61): 37116–37133.
- [17] SHAFIEI N, NASROLLAHZADEH M, IRAVANI S. Green synthesis of silica and silicon nanoparticles and their biomedical and catalytic applications[J]. *Comments Inorg Chem*, 2021, 41(6): 317–372.
- [18] CHENG Y, JIAO X, FAN W, et al. Controllable synthesis of versatile mesoporous organosilica nanoparticles as precision cancer theranostics[J]. *Biomaterials*, 2020, 256: 120191.
- [19] JAMBHRUNKAR M, YANG Y, YU M, et al. Pristine large pore benzene-bridged mesoporous organosilica nanoparticles as an adjuvant and co-delivery platform for eliciting potent antitumor immunity[J]. *Mater Today Adv*, 2020, 6: 100069.
- [20] YOU C, WU H, ZHANG R, et al. Dendritic mesoporous organosilica nanoparticles: A pH-triggered autocatalytic fenton reaction system with self-supplied H₂O₂ for generation of high levels of reactive oxygen species[J]. *Langmuir*, 2020, 36(19): 5262–5270.
- [21] KALANTARI M, YU M H, JAMBHRUNKAR M, et al. Designed synthesis of organosilica nanoparticles for enzymatic biodiesel production[J]. *Mater Chem Front*, 2018, 2(7): 1334–1342.
- [22] LIU Y, HUANG B, ZHU J, et al. Dual-generation dendritic mesoporous silica nanoparticles for co-delivery and kinetically sequential drug release[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(71): 40598–40610.
- [23] DAVIS M E. Ordered porous materials for emerging applications[J]. *Nature*, 2002, 417(6891): 813–821.
- [24] RYOO R. Birth of a class of nanomaterial[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 40–41.
- [25] WANG Y, ZHANG B, DING X, et al. Dendritic mesoporous organosilica nanoparticles (DMONs): Chemical composition, structural architecture, and promising applications[J]. *Nano Today*, 2021, 39: 101231.
- [26] TENG Z, LI W, TANG Y, et al. Mesoporous organosilica hollow nanoparticles: synthesis and applications[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(38): 1707612.
- [27] HAO P, PENG B, SHAN B, et al. Comprehensive understanding of the synthesis and formation mechanism of dendritic mesoporous silica nanospheres[J]. *Nanoscale Adv*, 2020, 2(5): 1792–1810.
- [28] MAITY A, POLSHETTIWAR V. Dendritic fibrous nanosilica for oatalysis, energy harvesting, carbon dioxide mitigation, drug delivery, and sensing[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(20): 3866–3913.
- [29] TENG Z, WANG S, SU X, et al. Facile synthesis of yolk-shell structured inorganic–organic hybrid spheres with ordered radial mesochannels[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(22): 3741–3747.
- [30] YANG Y, BERNARDI S, SONG H, et al. Anion assisted synthesis of large pore hollow dendritic mesoporous organosilica nanoparticles: understanding the composition gradient[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(3): 704–707.
- [31] TENG Z, SU X, ZHENG Y, et al. A facile multi-interface transformation approach to monodisperse multiple-shelled periodic mesoporous organosilica hollow spheres[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(24): 7935–7944.
- [32] WEI Y, LI X, ELZATAHRY A A, et al. A versatile *in situ* etching-growth strategy for synthesis of yolk-shell structured periodic mesoporous organosilica nanocomposites[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(56): 51470–51479.
- [33] WANG W, WANG P, TANG X, et al. Facile synthesis of uniform virus-like mesoporous silica nanoparticles for enhanced cellular Internalization[J]. *ACS Cent Sci*, 2017, 3(8): 839–846.
- [34] FU J, JIAO J, SONG H, et al. Fractal-in-a-sphere: confined self-assembly of fractal silica nanoparticles[J]. *Chem Mater*, 2019, 32(1): 341–347.
- [35] GAO J, KONG W, ZHOU L, et al. Monodisperse core-shell magnetic organosilica nanoflowers with radial wrinkle for lipase immobilization[J]. *Chem Eng J*, 2017, 309: 70–79.
- [36] LIU Y, XU J, DENG H H, et al. A surfactant-free microemulsion composed of isopentyl acetate, *n*-propanol, and water[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(3): 1371–1377.
- [37] ZEMB T N, KLOSSEK M, LOPIAN T, et al. How to explain microemulsions formed by solvent mixtures without conventional surfactants[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113(16): 4260–4265.
- [38] CHEN Z, PENG B, XU J Q, et al. A non-surfactant self-templating strategy for mesoporous silica nanospheres: beyond the Stober method[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(6): 3657–3662.
- [39] SHENG Y, ZENG H C. Monodisperse aluminosilicate spheres with tunable Al/Si ratio and hierarchical macro-meso-microporous structure[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(24): 13578–13589.
- [40] YAMADA H, UJIE H, URATA C, et al. A multifunctional role of trialkylbenzenes for the preparation of aqueous colloidal mesostructured/mesoporous silica nanoparticles with controlled pore size, particle diameter, and morphology[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(46): 19557–19567.
- [41] LIANG Q M, HU Q, MIAO G H, et al. A facile synthesis of novel mesoporous bioactive glass nanoparticles with various morphologies and tunable mesostructure by sacrificial liquid template method[J]. *Mater Lett*, 2015, 148: 45–49.
- [42] MIN Y, YANG K G, LIANG Z, et al. Dandelion-like core-shell silica microspheres with hierarchical pores[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(33): 26269–26272.
- [43] LIM S W, JANG H G, SIM H I, et al. Preparation of dandelion-type silica spheres and their application as catalyst supports[J]. *J Porous Mater*, 2014, 21(5): 797–809.
- [44] ZHANG A, GU L, HOU K, et al. Mesostructure-tunable and size-controllable hierarchical porous silica nanospheres synthesized by aldehyde-modified Stöber method[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(72): 58355–58362.
- [45] DANG M, LI W, ZHENG Y, et al. Mesoporous organosilica nanoparticles with large radial pores via an assembly-reconstruction process in bi-phase[J]. *J Mater Chem B*, 2017, 5(14): 2625–2634.
- [46] SHEN D, YANG J, LI X, et al. Biphasic stratification approach to three-dimensional dendritic biodegradable mesoporous silica nanospheres[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(2): 923–932.
- [47] 陈爱莲, 马翔宇, 王婉莹, 等. 树枝状介孔氧化硅及其复合颗粒的制备和压缩弹性模量[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(1): 65–72.
- CHEN A L, MA X Y, WANG W Y, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(1): 65–72.
- [48] SHAN B, XING J, YANG T, et al. One-pot co-condensation strategy for dendritic mesoporous organosilica nanospheres with fine size and morphology control[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(27): 4030–4035.
- [49] SAITO H, NISHIO Y, KOBAYASHI M, et al. Hydrolysis behavior of a precursor for bridged polysilsesquioxane 1,4-bis (triethoxysilyl) benzene: a ²⁹Si NMR study[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2011, 57(1): 51–56.

- [50] LIU P, YU Y, PENG B, et al. A dual-templating strategy for the scale-up synthesis of dendritic mesoporous silica nanospheres[J]. *Green Chem*, 2017, 19(23): 5575–5581.
- [51] KALANTARI M, LIU Y, STROUNINA E, et al. Superhydrophobic dendritic mesoporous organosilica nano-particles with ultrahigh-content of gradient organic moieties[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(36): 17579–17586.
- [52] CHEN H, LIU H, WANG R, et al. Size-controllable synthesis of dendritic porous silica as reinforcing fillers for dental composites[J]. *Dent Mater*, 2021, 37(6): 961–971.
- [53] XIA H, WANG J, CHEN G, et al. One-pot synthesis of $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ core-shell microspheres with controllable mesopore size as a new stationary phase for fast HPLC separation of alkyl benzenes and β -agonists[J]. *Microchim Acta*, 2019, 186(2): 125.
- [54] XIA H, WAN G, CHEN G, et al. Preparation of superficially porous core-shell silica particle with controllable mesopore by a dual-templating approach for fast HPLC of small molecules[J]. *Mater Lett*, 2017, 192: 5–8.
- [55] PENG B, ZONG Y, NIE M, et al. Interfacial charge shielding directs the synthesis of dendritic mesoporous silica nanospheres by a dual-templating approach[J]. *New J Chem*, 2019, 43(39): 15777–15784.
- [56] WANG Y, SONG H, YU M, et al. Room temperature synthesis of dendritic mesoporous silica nanoparticles with small sizes and enhanced mRNA delivery performance[J]. *J Mater Chem B*, 2018, 6(24): 4089–4095.
- [57] WANG Y, SONG H, YANG Y, et al. Kinetically controlled dendritic mesoporous silica nanoparticles: from dahlia-to pomegranate-like structures by micelle filling[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(16): 5770–5776.
- [58] HUANG M, LIU L, WANG S, et al. Dendritic mesoporous silica nanospheres synthesized by a novel dual-templating micelle system for the preparation of functional nanomaterials[J]. *Langmuir*, 2017, 33(2): 519–526.
- [59] WANG Y, NOR Y A, SONG H, et al. Small-sized and large-pore dendritic mesoporous silica nanoparticles enhance antimicrobial enzyme delivery[J]. *J Mater Chem B*, 2016, 4(15): 2646–2653.
- [60] YU Y J, XING J L, PANG J L, et al. Facile synthesis of size controllable dendritic mesoporous silica nanoparticles[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(24): 22655–22665.
- [61] GUO Z, WU L, WANG Y, et al. Design of dendritic large-pore mesoporous silica nanoparticles with controlled structure and formation mechanism in dual-templating strategy[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(16): 18823–18832.
- [62] KWON D, CHA B G, CHO Y, et al. Extra-large pore mesoporous silica nanoparticles for directing in vivo M_2 macrophage polarization by delivering IL-4[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(5): 2747–2756.
- [63] REN D, XU J, CHEN N, et al. Controlled synthesis of mesoporous silica nanoparticles with tunable architectures via oil-water microemulsion assembly process[J]. *Colloids Surf A*, 2021, 611: 125773.
- [64] YAMAMOTO E, MORI S, SHIMOJIMA A, et al. Fabrication of colloidal crystals composed of pore-expanded mesoporous silica nanoparticles prepared by a controlled growth method[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(7): 2464–2470.
- [65] LIU W, MA N, LI S, et al. A one-step method for pore expansion and enlargement of hollow cavity of hollow periodic mesoporous organosilica spheres[J]. *J Mater Sci*, 2016, 52(5): 2868–2878.
- [66] SUN Y, ZHANG C, MAO Y, et al. General microemulsion synthesis of organic-inorganic hybrid hollow mesoporous silica spheres with enlarged pore size[J]. *New J Chem*, 2019, 43(28): 11164–11170.
- [67] DAI Y, YANG D, YU D, et al. Engineering of monodisperse core-shell up-conversion dendritic mesoporous silica nanocomposites with a tunable pore size[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(8): 5075–5083.
- [68] CHEN A, MA X, CAI W, et al. Polystyrene-supported dendritic mesoporous silica hybrid core/shell particles: controlled synthesis and their pore size-dependent polishing behavior[J]. *J Mater Sci*, 2019, 55(2): 577–590.
- [69] BAYAL N, BALJEET S, SINGH R, et al. Size and fiber density controlled synthesis of fibrous nanosilica spheres (KCC-1)[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 1–11.
- [70] SHI Y, FU J, YANG Y. Effects of synthetic routes on the compositional and structural properties of dendritic mesoporous organosilica nanoparticles: The unexpected reversed “double-edged sword” role of reaction time[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 294: 109914.
- [71] SEN D, MAITY A, BAHADUR J, et al. Unravelling the structural hierarchy in microemulsion droplet templated dendritic fibrous nano silica[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 323: 111234.
- [72] LUO J, ZHANG M, YANG Y, et al. Synthesis of dendritic mesoporous organosilica nanoparticles under a mild acidic condition with homogeneous wall structure and near-neutral surface[J]. *Chem Commun*, 2021, 57(36): 4416–4419.
- [73] DU X, LI X, HUANG H, et al. Dendrimer-like hybrid particles with tunable hierarchical pores[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6173–6184.