中国科学: 化学 2015 年 第 45 卷 第 7 期: 703 ~ 709
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

基于中空介孔二氧化硅小球的 pH 响应性控制释放系统

桂万元[①], 王文谦[①], 焦翔宇[①], 陈林峰[②], 温永强[①*], 宋延林[②], 张学记[①]

① 生物工程与传感技术研究中心; 北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083
② 中国科学院化学研究所新材料实验室, 北京 100190
*通讯作者, E-mail: wyq_wen@iccas.ac.cn

收稿日期: 2014-12-25; 接受日期: 2015-03-06; 网络版发表日期: 2015-06-23
doi: 10.1360/N032014-00329

摘要 空心结构的介孔二氧化硅纳米材料具有较大的比表面积和孔容积, 相对于传统介孔氧化硅材料可以负载更多的药物分子, 在药物缓释领域具有广阔的应用前景. 本文利用改进的模板法制备了粒径与壳厚度可控的中空介孔二氧化硅纳米小球. 采用透射电镜(TEM)、小角X射线散射分析(SAXS)和氮气吸附-脱附等方法对合成的中空纳米二氧化硅小球进行了表征分析, 得出最佳制备工艺条件. 选择优化的制备条件得到的中空介孔二氧化硅与普通介孔二氧化硅对比, 将两者分别负载一定量的染料分子罗丹明 B (RhB), 接着在两者表面修饰溶菌酶分子作为开关分子, 构筑了两个 pH 响应的药物控制释放系统, 并对两者的装载量进行了评估, 通过观察在 575 nm (RhB)处荧光发射峰强度的变化来评估两者的控制释放效果. 在相同的时间内, 空心结构的介孔二氧化硅小球释放染料分子的量要明显多于普通介孔二氧化硅小球释放染料分子的量.

关键词
介孔材料
中空结构
药物释放
传感器

1 引言

介孔二氧化硅纳米颗粒具有许多独特的性质, 如孔道均匀、粒径与孔径尺寸可调、比表面积大、生物相容性好, 以及表面容易功能化, 使得介孔二氧化硅成为最具潜力的药物载体. 近年来, 基于介孔二氧化硅的控制释放系统广泛应用于药物控制释放[1,2]、催化[3]、生物成像[4]、生物传感[5], 以及癌症的治疗[6~8]等方面. 一些响应刺激的开关分子也被大量设计用于药物分子的控制释放, 这些刺激条件包括 pH[9]、温度[10]、光[11]、生物分子[12]、酶[13]和 DNA 分子[14]等. 然而, 传统的介孔二氧化硅小球具有孔容积小、孔道深等特点, 使得其负载药物量较少, 而且其负载的药物分子的扩散需要很长的时间, 因此需要研发提高载药量且利于药物释放的新型二氧化硅载体材料. 最近, 一些文献报道了采用模板法先制备核壳结构, 然后通过溶液刻蚀除去模板得到中空结构介孔二氧化硅小球. 然而, 这些合成方法不但费时费力, 而且刻蚀会对中空结构的二氧化硅小球形貌、孔径分布造成一定的影响[15~19]. 因此, 高效的合成方法有待进一步提出.

本文采用模板法, 如图 1(a)所示, 以聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球为模板, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为造孔剂, 通过加入适量的正硅酸四乙酯(TEOS), 在一定量的聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球外面生长介孔二氧化硅来合成聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球@SiO_2 核壳结构, 然后通过高温煅烧除去聚苯乙烯-

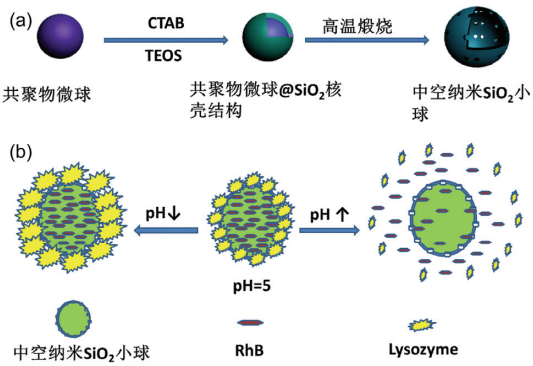


图 1 (a) 中空介孔二氧化硅制备过程图; (b) 基于中空介孔二氧化硅控制释放原理图

丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球模板, 得到粒径与壳厚度可控的中空介孔二氧化硅小球. 通过调节初始反应物的量来考察不同量的反应物对中空介孔二氧化硅的粒径与壳厚度的影响, 此方法简单实用, 适合大量合成中空的介孔二氧化硅小球. 通过透射电子显微镜(TEM)、小角 X 射线散射(SAXS)、氮气吸附-脱附等方法对产物进行了表征和分析, 并对影响聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球@SiO_2核壳结构的因素进行了探讨, 得出最佳制备条件. 结果表明, 加入聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球溶液为 1 mL, TEOS 的量为 2 mL 时, 600 r/min 转速条件下反应 8 h, 制备的中空介孔二氧化硅小球形貌好, 粒径均一、比表面积较大.

在此基础上, 我们进一步构筑了 pH 响应的控制释放系统, 通过装载罗丹明 B (RhB), 来评估中空介孔二氧化硅的载药量与释放量(图 1(b)), 4 h 的释放率达 8.2%. 此方法成功制备了大量粒径均一、形貌好、比表面积与孔体积都较大的中空介孔硅球, 为药物控制释放提供了一个重要的载药平台.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

十二烷基苯磺酸钠($C_{18}H_{29}SO_3Na$, 分析纯)、甲基丙烯酸甲酯(分析纯)、过硫酸铵(分析纯)、苯乙烯(分析纯)、丙烯酸(分析纯)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯)均购自 Sigma (美国); 正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯, Sigma-Aldrich, 美国); 氢氧化钠(NaOH, 分析纯)、磷酸钠(Na_3PO_4, 分析纯)、磷酸一氢钠(Na_2HPO_4, 分析纯)和磷酸二氢钠(NaH_2PO_4, 分析纯)购自国药集团(中国); 溶菌酶分子(100000 units/mg)购自百灵威科技(中国); 蒸馏水(Milli-Q 超纯水仪).

所用仪器包括: 机械搅拌器(上海申生科技有限公司, 中国), 扫描电镜(JEOL-6700FE, JEOL, 日本), pH 计(Oakton510, Oakton, 美国), 超声波清洗仪(KQ3200DE 型数控, 昆山仪器公司, 中国), 荧光分光光度仪(F-4500, Hitachi, 日本), 高分辨率透射电镜(JEM-2100F, JEOL, 日本), 马弗炉(ZSX1400, 北京西尼特有限公司, 中国), X 射线散射(D/max 2500, Rigaku, 日本), N_2 吸附-脱附分析仪(ASAP 2020, Micromeritics, 美国), 微电子天平(DCAT 11, Datephysics, 德国), 动态光散射仪(DynaPro NanoStar, Wyatt, 美国).

2.2 介孔二氧化硅小球的制备

采用改进的溶胶凝胶法合成介孔二氧化硅, 首先将 0.5 g CTAB, 0.6 mL NaOH (2 mol/L), 12 mL 乙醇与 48 mL 水共混于三颈烧瓶中, 600 r/min 转速下搅拌 1 h, 然后一次性加入 2.8 mL TEOS, 搅拌 8 h 离心分离, 沉淀物用水与乙醇各清洗 5 次, 真空干燥过夜. 所得粉末再分散于 100 mL 乙醇中, 加入 3 mL 浓盐酸, 80℃回流除模板, 离心分离, 乙醇与水各清洗 3 次, 真空干燥过夜得介孔二氧化硅小球.

2.3 单分散聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球的制备

首先, 将三颈烧瓶置于 60℃恒温水箱中, 依次加入 50 mL H_2O、1.92 mg (0.011 mmol/L)十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、249.04 mg NH_4HCO_3, 以 600 r/min 的转速搅拌 10 min. 然后, 依次加入 0.533 mL (5.00 mmol/L)甲基丙烯酸甲酯、0.475 mL (6.95 mmol/L)丙烯酸、10.496 mL (91.30 mmol/L)苯乙烯, 搅拌反应 10 min, 升温到 70℃后, 搅拌反应 20 min.

配制引发剂过硫酸铵(APS)溶液, 即将 241.89 mg (1.06 mmol/L) APS 固体颗粒(重结晶)超声分散于 15 mL H_2O 中, 第一次加入 10 mL APS 溶液, 30 min 后升温到 80℃, 2 h 后, 加入 2.5 mL APS 溶液, 再过 2 h, 加入剩余的 2.5 mL APS 溶液, 保温 2 h 后, 收集溶液备用.

2.4 中空结构介孔二氧化硅纳米小球的制备

在 100 mL 三颈烧瓶中, 一次加入 0.5 g CTAB,

55 mL 乙醇, 5 mL 水, 1 mL 上述溶液, 在 50℃水浴条件下, 以 600 r/min 的转速搅拌反应 1 h, 接着加入 1 mL TEOS, 保持温度不变, 混合溶液搅拌反应 8 h. 反应完成后, 9000 r/min 离心分离得沉淀, 水与乙醇各清洗 3 遍. 60℃真空干燥过夜. 将所得沉淀置于马弗炉中, 500℃高温 5 h 除去模板聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球, 得到中空的介孔二氧化硅小球. 通过调节 TEOS 的量与加入聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球溶液的量来控制合成壳厚度可控的核壳结构的中空纳米二氧化硅小球.

2.5 释放效果的评估

首先, 分别取 40 mg 的普通二氧化硅小球与 40 mg 中空结构的介孔二氧化硅小球, 分别溶解于 20 mL 含有 5 g RhB、pH 为 7.0 (50 mmol/L)的磷酸缓冲溶液中, 超声分散均匀后, 室温下通过涡旋振荡仪振荡 24 h 来进行载药, 即为 A 液. 然后, 取 100 mg 溶菌酶白色粉末加入到 8 mL (pH 7.0, 0.05 mol/L)磷酸缓冲溶液中, 即为 B 液. 将 B 液分散均匀后, 加入到 A 液中, 室温下通过涡旋振荡器振荡 24 h 修饰溶菌酶分子. 混合溶液室温下静置 24 h, 进行封堵两者表面的介孔孔道, 形成开关. 离心分离得沉淀, 反复清洗沉淀, 收集上清液, 测量其荧光强度, 直至上清液无荧光为止, 所得沉淀于真空干燥箱中 30℃干燥过夜.

最后, 将 2 mg 上述所得两种沉淀加入到比色皿中, 分别加入不同浓度的 pH 缓冲溶液, 通过测量两者的荧光强度来评估其释放效果.

3 结果与讨论

3.1 透射电子显微镜(TEM)表征

图 2 为所制备样品的 TEM 照片, 图 2(a)为介孔二氧化硅纳米小球的透射电镜图, 平均粒径约为 330 nm; 图 2(b)为单分散聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球的 TEM 图, 所制备得到的聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球为表面光滑的球形粒子, 平均粒径约为 350 nm; 图 2(c–h)为空心结构的二氧化硅纳米粒子 TEM 照片, 控制初始反应聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球溶液的量与 TEOS 的量, 可以控制所得中空介孔二氧化硅平均粒径与壳厚度. 在其他条件都不改变的条件下, 适当增加聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球溶液的量, 所制备的中空介孔二氧化硅小球粒径与壳厚度均有所减小(表 1); 在其他条件都不改变的条件下, 适当增加 TEOS 的量, 所制备的中空介孔二氧化硅小球粒径与壳厚度先有所增加, 当增加的 TEOS 的量是聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球溶液的量的 2 倍时, 得到表面形貌较好、粒径较小且分布均一、壳厚度较小的单分散中空介孔二氧化硅小球(如样品 6).

3.2 小角 X 射线散射(SAXS)表征

如图 3 所示, 样品 6 的 SAXS 谱图具有明显的一级峰, (100)晶面的散射峰出现在 2.1°附近, 很强但峰形较宽. 与传统的 MCM-41 介孔二氧化硅材料相比[20], 虽然一级散射峰的峰位相同, 但整体的有序性稍有降低, 未出现明显的二、三级散射峰, 说明其仍存在介孔结构, 但散射峰形较宽, 说明二氧化硅内部孔结构有序性降低. 根据文献报道[21], 此材料仍属于 MCM-41 材料.

3.3 N_2 吸附-脱附表征

图 4 是样品 6 经煅烧后的 N_2 吸附-脱附曲线和对应的 BJH 孔分布曲线(内插图). 测试结果显示, 样品 6 具有高的比表面积, 曲线属于 IUPAC 分类中非典型

表 1 初始反应物用量对中空介孔硅粒径大小与壳厚度的影响结果 a)

样品编号	CTAB (g)	TEOS (mL)	共聚物微球溶液(mL)	乙醇 (mL)	水 (mL)	浓氨水 (mL)	粒径大小 (nm)	壳厚度 (nm)
样品 1	0.5	1.0	0.1	55	5	3	671	119
样品 2	0.5	1.0	0.2	55	5	3	445	73
样品 3	0.5	1.0	0.5	55	5	3	380	60
样品 4	0.5	1.0	1.0	55	5	3	652	80
样品 5	0.5	1.5	1.0	55	5	3	684	116
样品 6	0.5	2.0	1.0	55	5	3	437	55

a) 反应条件: 反应过程中维持在室温条件下, 在 CTAB、乙醇、水、浓氨水等初始反应物的量都不改变的条件下, 只调节 TEOS 与共聚物微球溶液的量, 来控制所合成中空介孔二氧化硅小球的粒径与壳厚

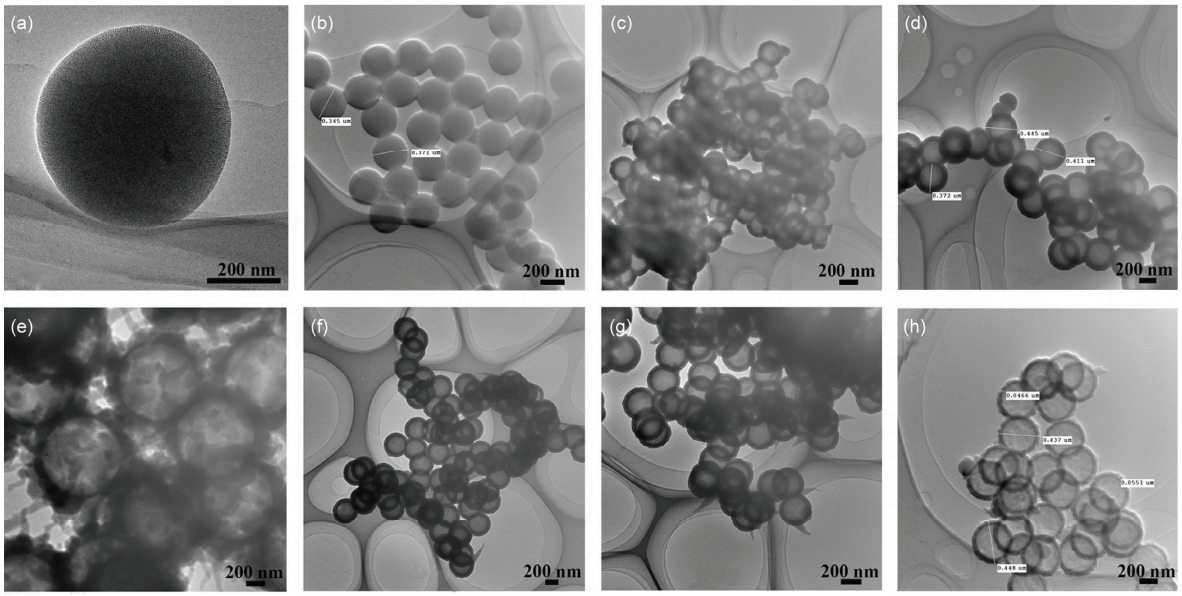


图 2 (a) 介孔二氧化硅纳米粒子的透射电镜照片; (b) 聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球的 TEM 照片; (c–h) 依次为中空介孔二氧化硅(样品 1–6)的 TEM 照片

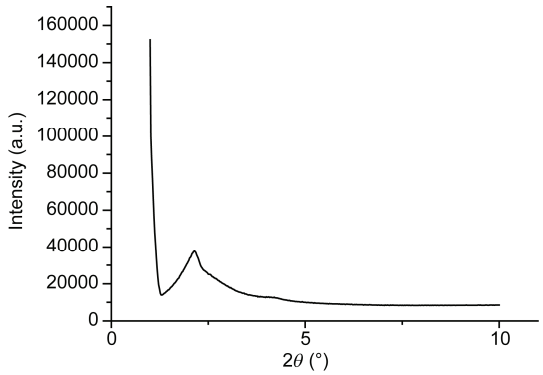


图 3 样品 6 的小角 X 射线散射表征图

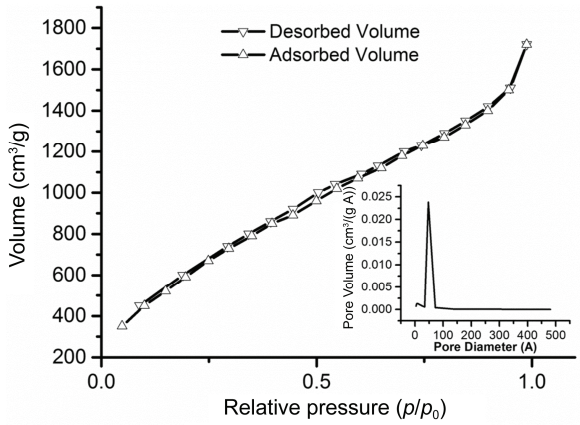


图 4 样品 6 的氮气吸附-脱附表征图

的 IV 型吸附-脱附等温线. 其 BET 比表面积为 940.26 m^2/g, 孔体积为 1704.066 m^3/g, 平均孔径大小为 3.371 nm.

3.4 动态光散射（DLS）表征

溶菌酶分子的有效尺寸随着磷酸缓冲溶液的 pH 与浓度变化而变化(图 5). 如图 5 所示, 不同条件下, 动态光散射表征所得溶菌酶的水合半径分别为 4.3 nm (0.5 mol/L, pH 2.0)、3.5 nm (0.5 mol/L, pH 5.0)和 1.8 nm (0.05 mol/L, pH 7.0).

3.5 负载量与释放量的评估

我们分别用介孔二氧化硅纳米小球与中空介孔二氧化硅小球(以样品 6 为例)负载荧光染料 RhB 分子, 然后用溶菌酶分子分别封堵介孔二氧化硅小球的孔道与中空介孔二氧化硅小球的孔道. 封堵后用磷酸缓冲溶液多次清洗, 以除去多余的染料分子与溶菌酶分子, 分别离心分离得沉淀, 干燥备用. 通过收集所有洗液, 真空干燥后称重以评估负载量, 两者负载量分别为 0.96 与 1.63 μg/mg (载药率=(总的 RhB 量－未装载进去的 RhB 量)/总的 RhB 量×100%). 分别将两种所得沉淀 5 mg 置于比色皿中, 分别加入 1 mL 不同浓度的磷酸缓冲溶液, 通过观察在 575 nm 处荧光强度的变化来评估释放各自释放染料分子的量, 4 h

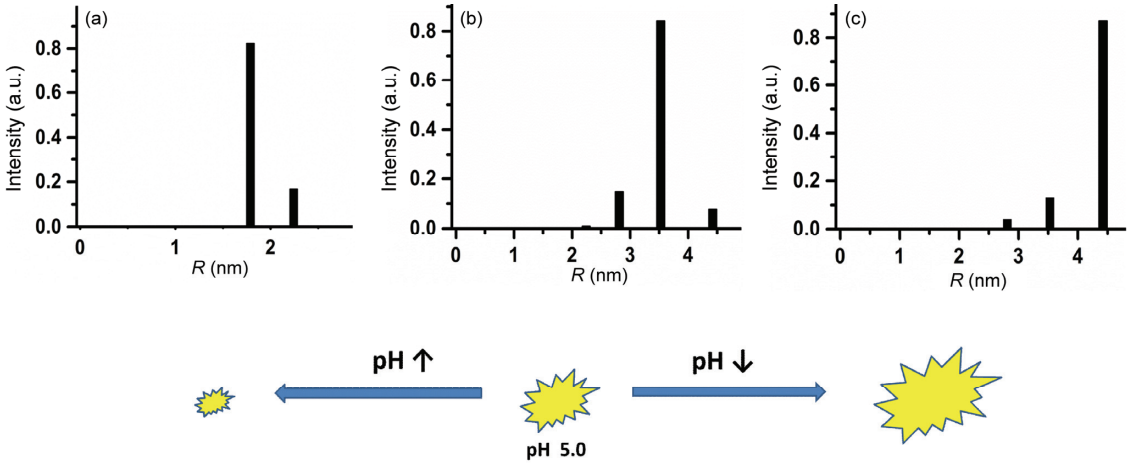


图 5　不同条件下溶菌酶分子的动态光散射表征. (a) pH 7.0 (0.05 mol/L); (b) pH 5.0 (0.5 mol/L); (c) pH 2.0 (0.5 mol/L)

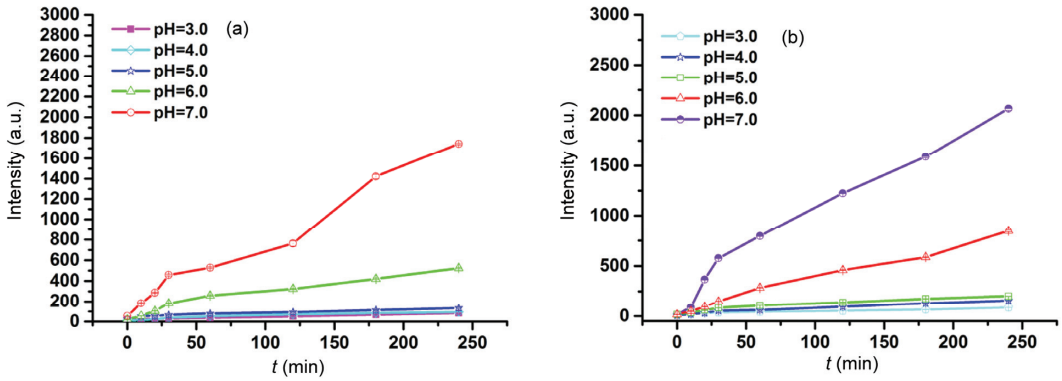


图 6　(a) 240 min 内不同 pH 条件下介孔二氧化硅小球相对应的控制释放曲线图; (b) 240 min 内不同 pH 条件下中空介孔二氧化硅小球相对应的控制释放曲线图

后两者释放量分别为 10%与 8.2%. 如图 6 所示, 当 pH 小于 5.0 时, 两者基本都没有染料分子释放出来, 当 pH 大于 5.0 时, 染料分子大量释放出来. 然而, 空心结构的介孔二氧化硅小球释放染料分子的量, 要明显多于普通介孔二氧化硅小球释放染料分子的量.

4　结论

本文可控地制备了中空二氧化硅小球, 通过 TEM 等技术对样品进行了表征. 结果表明, 合成的中空介孔二氧化硅粒径分布为 384~684 nm, 壳厚度分布为 55~119 nm, 球上存在约 3.371 nm 的放射状孔道结构, 样品 6 的 BET 比表面积约为 940.26 m^2/g, 孔体积为 1704.066 m^3/g. 用普通介孔二氧化硅小球与中空介孔二氧化硅纳米小球同时负载染料分子, 对比发现, 中空结构的介孔二氧化硅纳米小球负载量更大, 释放量也明显增多. 基于此, 中空结构的介孔二氧化硅小球有望作为重要的平台, 在载药、吸附和催化等领域开辟更广泛的应用.

致谢　本工作得到国家自然科学基金(21171019, 21073203)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-584), 以及中央高校基本科研业务费专项资金资助, 特此一并致谢.

参考文献

1　Liu J, Bu W, Pan L, Shi J. NIR-triggered anticancer drug delivery by upconverting nanoparticles with integrated azobenzene-modified

mesoporous silica. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4375–4379
2 Gui W, Wang W, Jiao X, Chen L, Wen Y, Zhang X. Dual-cargo selectively controlled release based on a pH responsive mesoporous silica system. *Chem Phys Chem*, 2015, 16: 607–613
3 Wu C, Lim ZY, Zhou C, Guo Wang W, Zhou S, Yin H, Zhu Y. A soft-templated method to synthesize sintering-resistant Au-mesoporous-silica core-shell nanocatalysts with sub-5 nm single-cores. *Chem Commun*, 2013, 49: 3215–3217
4 Fan W, Shen B, Bu W, Chen F, Zhao K, Zhang S, Zhou L, Peng W, Xiao Q, Xing H, Liu J, Ni D, He Q, Shi J. Rattle-structured multifunctional nanotheranostics for synergetic chemo-/radiotherapy and simultaneous magnetic/luminescent dual-mode imaging. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6494–6503
5 Lu L, Qian Y, Wang L, Ma K, Zhang Y. Metal-enhanced fluorescence-based core-shell Ag@SiO_2 nanoflares for affinity biosensing via target-induced structure switching of aptamer. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6: 1944–1950
6 Lee SJ, Huh MS, Lee SY, Min S, Lee S, Koo H, Chu JU, Lee KE, Jeon H, Choi Y, Choi K, Byun Y, Jeong SY, Park K, Kim K, Kwon IC. Tumor-homing poly-siRNA/glycol chitosan self-cross-linked nanoparticles for systemic siRNA delivery in cancer treatment. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 7203–7207
7 Wang W, Wen Y, Xu L, Du H, Zhou Y, Zhang X. A selective release system based on dual-drug-loaded mesoporous silica for nanoparticle-assisted combination therapy. *Chem Eur J*, 2014, 20: 7796–7802
8 Wang W, Chen L, Xu L, Du H, Wen Y, Song Y, Zhang X. A free-blockage controlled release system based on the hydrophobic/hydrophilic conversion of mesoporous silica nanopores. *Chem Eur J*, 2015, 21: 2680–2685
9 Xue M, Findenegg GH. Lysozyme as a pH-responsive valve for the controlled release of guest molecules from mesoporous silica. *Langmuir*, 2012, 28: 17578–17584
10 You YZ, Kalebaila KK, Brock SL, Oupický D. Temperature-controlled uptake and release in PNIPAM-modified porous silica nanoparticles. *Chem Mater*, 2008, 20: 3354–3359
11 Chen L, Wang W, Su B, Wen Y, Li C, Zhou Y, Li M, Shi X, Du H, Song Y, Jiang L. A light-responsive release platform by controlling the wetting behavior of hydrophobic surface. *ACS Nano*, 2014, 8: 744–751
12 Chen M, Huang C, He C, Zhu W, Xu Y, Lu Y. A glucose-responsive controlled release system using glucose oxidase-gated mesoporous silica nanocontainers. *Chem Commun*, 2012, 48: 9522–9524
13 Radhakrishnan K, Gupta S, Gnanadhas DP, Ramamurthy PC, Chakravortty D, Raichur AM. Protamine-capped mesoporous silica nanoparticles for biologically triggered drug release. *Part Part Syst Char*, 2014, 31: 449–458
14 Zhang Z, Balogh D, Wang F, Sung SY, Nechushtai R, Willner I. Biocatalytic release of an anticancer drug from nucleic-acids-capped mesoporous SiO_2 using dna or molecular biomarkers as triggering stimuli. *ACS Nano*, 2013, 7: 8455–8468
15 Niu D, Ma Z, Li Y, Shi J. Synthesis of core-shell structured dual-mesoporous silica spheres with tunable pore size and controllable shell thickness. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15144–15147
16 Teng Z, Su X, Zheng Y, Sun J, Chen G, Tian C, Wang J, Li H, Zhao Y, Lu G. Mesoporous silica hollow spheres with ordered radial mesochannels by a spontaneous self-transformation approach. *Chem Mater*, 2012, 25: 98–105
17 Böttger-Hiller F, Kempe P, Cox G, Panchenko A, Janssen N, Petzold A, Thurn-Albrecht T, Borchardt L, Rose M, Kaskel S, Georgi C, Lang H, Spange S. Twin polymerization at spherical hard templates: an approach to size-adjustable carbon hollow spheres with micro- or mesoporous shells. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 6088–6091
18 Cao S, Fang L, Zhao Z, Ge Y, Piletsky S, Turner APF. Hierachically structured hollow silica spheres for high efficiency immobilization of enzymes. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 2162–2167
19 Fang X, Zhao X, Fang W, Chen C, Zheng N. Self-templating synthesis of hollow mesoporous silica and their applications in catalysis and drug delivery. *Nanoscale*, 2013, 5: 2205–2218
20 Cai Q, Luo ZS, Pang WQ, Fan YW, Chen XH, Cui FZ. Dilute solution routes to various controllable morphologies of MCM-41 silica with a basic medium. *Chem Mater*, 2001, 13: 258–263
21 Pauwels B, van Tendeloo G, Thoelen C, van Rhijn W, Jacobs PA. Structure determination of spherical MCM-41 particles. *Adv Mater*, 2001, 13: 1317–1320

pH-Response controlled release system based on hollow mesoporous silica nanoparticles

Wanyuan Gui[1], Wenqian Wang[1], Xiangyu Jiao[1], Linfeng Chen[2], Yongqiang Wen[1*], Yanlin Song[2], Xueji Zhang[1]

1 Research Center for Bioengineering & Sensing Technology, School of Chemistry & Biological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China

2 New Materials Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: wyq_wen@iccas.ac.cn)

Abstract: Compared with the conventional mesoporous silica materials, hollow structured mesoporous silica materials can loaded more drug molecules due to the large surface area and the total pore volume, which have an extensive application prospect in the field of drug controlled release. In this paper, the hollow structured mesoporous silica nanoparticles with controllable particle size and shell thickness was successfully synthesized by a modified template method. The hollow structured mesoporous silica nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), small angle X-ray scattering analysis (SAXS), nitrogen adsorption-desorption analysis, and the optimum preparation conditions was obtained. Furthermore, it had a comparative study to evaluate the effects of the obtained hollow mesoporous silica and ordinary mesoporous silica on the ability of drug release. The two samples loaded a certain amount of dye molecules of rhodamine B (RhB), and then the modification lysozyme molecules in the surface designed as a molecular switch. The two pH-response controlled release system was constructed in order to evaluate the corresponding loading contents. The drug release rate was investigated by monitoring the changed of fluorescence intensity at 575 nm (RhB). During the same period, more dye molecules released from the hollow structured mesoporous silica materials than the conventional mesoporous silica materials.

Keywords: mesoporous materials, hollow nanostructures, drug delivery, sensors