高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

一步法制备金/介孔二氧化硅复合粒子

韩延东[1]，杨文胜[1,2]
（1. 河南大学纳米科学与工程研究院，开封 475000；
2. 吉林大学化学学院，无机合成与制备化学全国重点实验室，长春 130012）

摘要 以胆碱作为催化剂和还原剂，催化正硅酸四乙酯(TEOS)的水解/缩合反应并还原四氯金酸($HAuCl_4$)，经一步协同反应过程制备了金/介孔二氧化硅复合粒子. 通过透射电子显微镜和氮气吸附-脱附表征发现，加入胆碱后随着预处理时间由 4 min 分别延迟到 8 和 15 min，复合粒子的二氧化硅壳层厚度由 30 nm 递减到 20 和 8 nm；而随着反应介质中十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的浓度从 2.0 mmol/L 升高至 8.0 mmol/L，二氧化硅的介孔孔径由 2.0 nm 增大至 2.8 nm. 实验中还发现，随着反应介质中水与乙醇的体积比由 15∶1 降低至 13∶3，制得的复合粒子中金核数量增多，从单核包覆转变为多核包覆，且催化性能评价结果显示多核包覆的复合粒子具有更高的催化活性.

关键词 介孔二氧化硅；金粒子；复合粒子；催化性能
中图分类号 O648 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20250296

One-step Preparation of Au/Mesoporous Silica Composite Particles

HAN Yandong[1], YANG Wensheng[1,2*]
(*1. Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng* 475000, *China*;
2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, *China*)

Abstract In this work, choline was employed as both a catalyst and a reducing agent to catalyze the hydrolysis/condensation of tetraethyl orthosilicate and reduce chloroauric acid tetrahydrate. Through a one-step concerted reaction process, successfully prepared Au/mesoporous silica composite particles. Transmission electron microscopy (TEM) and nitrogen desorption characterization revealed that thickness of the mesoporous shell increased from 30 nm to 20 and 8 nm when the pre-treatment time after the addition of choline was delayed from 4 min to 8 and 15 min, respectively. Additionally, when the concentration of cetyltrimethylammonium bromide in the reaction medium increased from 2.0 mmol/L to 8.0 mmol/L, mesoporous pore diameter of the silica shell increased from 2.0 nm to 2.8 nm. Finally, as the volume ratio of water to ethanol decreased from 15∶1 to 13∶3, number of the Au particles encapsulated within the mesoporous silica shells could be further adjusted, transitioning from single-core to multi-core encapsulation, and the catalytic results showed that the multi-core encapsulated Au/mesoporous silica composite particles exhibited higher catalytic activity.

Keywords Mesoporous silica; Au particles; Composite particles; Catalytic performance

介孔二氧化硅粒子作为一类具有规整孔道结构、高比表面积、良好生物相容性及可修饰性的纳米

收稿日期：2025-10-15. 网络首发日期：2025-11-26.
联系人简介：杨文胜，男，博士，教授，主要从事水溶性纳米粒子的可控制备与应用方面的研究. E-mail：wsyang@jlu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：21773089)、河南省科技攻关项目(批准号：242102230100)和河南省高等学校重点科研项目(批准号：24B150005)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21773089), the Scientific and Technological Project in Henan Province, China(No.242102230100) and the Key Scientific Research Project of Henan Province, China(No.24B150005).

粒子受到广泛关注. 而金(Au)纳米粒子凭借其独特的光学、电学与催化性能, 成为当前的研究热点. 因此, 将金纳米粒子与介孔二氧化硅结合, 形成金/介孔二氧化硅复合粒子, 有望综合二者的优势, 进一步拓展其在生物医药[1~3]、催化[4~6]、吸附[7,8]、光电[9]和传感[10]等领域的应用. 金/介孔二氧化硅复合粒子的制备通常采用种子生长法[11~13], 即先将制备的金纳米粒子作为种子, 然后在其表面通过硅酸酯分子的水解/缩合反应形成介孔二氧化硅壳层. 如, Shi 等[13]利用柠檬酸钠在水相中还原四氯金酸($HAuCl_4$)制备了尺寸约20 nm的金粒子, 然后将其分散在含正硅酸四乙酯(TEOS)、十八烷基三甲基溴化铵和氨水的醇/水溶液中, 在氨水催化下TEOS分子在金纳米粒子表面经水解/缩合后形成金/介孔二氧化硅复合粒子. Jan 等[14]提出了层-层组装生长法, 首先利用聚碳酸酯膜静电吸附聚(*L*-赖氨酸)和聚(*L*-谷氨酸), 然后调节反应介质的pH, 诱导该复合膜吸附$HAuCl_4$并经还原形成金粒子层, 再将包覆金粒子层的复合膜沉浸在原硅酸溶液中进行硅的矿化处理, 最终制备出层/层包覆的金/介孔二氧化硅复合薄膜. 显然, 该方法也类似于种子生长法, 均采用了多步的反应过程. 近期, 有研究报道了一种更简便的一步制备方法[14~17]. 如, Zhao 等[17]发现, 在水相中以甲醛作为还原剂, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为金的配体和介孔模板剂, 加入$HAuCl_4$后预反应10 min再注入TEOS的乙醇溶液, 经一步反应过程即可制备出金/介孔二氧化硅复合粒子. 该研究还发现, 延长预反应时间可调节复合粒子中金粒子的尺寸. 然而, 由于该方法需要依赖两种前驱体试剂(TEOS与$HAuCl_4$)发生化学反应, 且二者反应条件差异显著, 因此在同一体系中难以有效调控复合粒子的尺寸、尺寸分布及壳层厚度. 此问题的关键是缺乏一种可同时适配两类反应的功能试剂, 从而实现对TEOS水解/缩合与$HAuCl_4$还原反应的协同调控.

研究发现, 胆碱分子中含有羟基基团, 其加热后具有较强的还原活性[18], 同时该分子还具有强碱性. 基于此, 本文将胆碱试剂既用于催化TEOS的水解/缩合反应, 又用于还原$HAuCl_4$; 同时, 通过调节加入胆碱后的预反应时间、CTAB的用量以及反应介质中水与乙醇的体积比等变量, 进一步控制金/介孔二氧化硅复合粒子的尺寸、尺寸分布、壳层厚度、介孔孔径及金粒子的包覆数量. 催化性能测试结果显示, 多核包覆的金/介孔二氧化硅复合粒子比单核包覆的复合粒子具有更出色的催化活性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四水合氯金酸($HAuCl_4\cdot 4H_2O$, 纯度99%)、胆碱(体积分数为50%的水溶液)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 纯度99%)、对-硝基苯胺(*p*-NA, 分析纯)和硼氢化钠($NaBH_4$, 分析纯)等, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇(EtOH)和正硅酸四乙酯(TEOS), 分析纯, 北京化工厂. 除正硅酸四乙酯在使用前进行减压蒸馏外, 其它化学试剂均为直接使用. 实验所用高纯水由德国Sartorius超纯水系统制备, 其电阻率为18.2 MΩ/cm.

InLab710型电导率仪和FE20/EL20型pH计, 瑞士梅特勒(Mettler-Toledo)公司; JEM-2010型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社(JEOL), 成像工作电压为200 kV, 测试时将样品溶液滴涂在覆有碳膜的铜网上, 并用滤纸吸干后进行观察, 其中粒子的尺寸及壳层厚度通过在显微镜视野中选取至少100个粒子统计得出; Invenio型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国Bruker公司, 扫描范围400~4000 cm^{-1}; Cary-100型紫外-可见吸收光谱仪, 美国Varian公司; ASAP 2460型表面分析仪, 美国Micromeritics仪器公司, 测试前样品在150 ℃下脱气10 h, 粒子的比表面积通过BET算法计算, 孔径分布利用BJH算法由吸附-脱附等温线的吸附分支推导得出, 总孔体积则通过粒子样品在相对压力为0.995时的吸附量估算得出.

1.2 实验过程

1.2.1 *不同壳层厚度的复合粒子的制备* 向含41 mL水和3 mL乙醇的混合溶剂中加入35 mg CTAB(终浓度为2.0 mmol/L), 搅拌均匀后依次加入2 mL 1.0%(质量分数)胆碱溶液和2 mL 8.0 mmol/L $HAuCl_4$溶液; 将该混合溶液加热到80 ℃, 并在250 r/min转速搅拌下分别预反应4, 8和15 min, 然后注入0.1 mL TEOS, 继续反应3 h. 将制得的复合粒子离心水洗3次后, 于60 ℃干燥12 h, 最后经550 ℃煅烧6 h去除表面活性剂等杂质, 得到不同壳层厚度的金/介孔二氧化硅复合粒子.

1.2.2 不同孔径的复合粒子的制备 向含41 mL水和3 mL乙醇的混合溶剂中加入140 mg CTAB(终浓度为8.0 mmol/L)，搅拌均匀后依次加入2 mL 1.0%胆碱溶液和2 mL 8.0 mmol/L $HAuCl_4$溶液；将该混合溶液加热到80 ℃，并在250 r/min转速搅拌下预反应4 min，然后注入0.1 mL TEOS，继续反应3 h. 将制得的复合粒子离心水洗3次后，于0 ℃燥12 h，最后经550 ℃煅烧6 h去除表面活性剂等杂质，得到更大介孔孔径的金/介孔二氧化硅复合粒子.

1.2.3 不同金粒子包覆数量的复合粒子的制备 在含不同水与乙醇比例(体积比15∶1，14∶2，13∶3和12∶4)的混合溶剂中，分别加入35 mg CTAB(终浓度为2.0 mmol/L)，搅拌均匀后依次加入2 mL 1.0%胆碱溶液和2 mL 8.0 mmol/L $HAuCl_4$溶液；将该混合溶液加热到80 ℃，并在250 r/min转速下预反应4 min，然后注入0.1 mL TEOS，继续反应3 h. 将制得的复合粒子经离心水洗3次后，于60 ℃干燥12 h，最后经550 ℃煅烧6 h去除表面活性剂等杂质，得到不同金粒子包覆数量的金/介孔二氧化硅复合粒子.

1.2.4 催化性能测试 依次向4.56 mL 10 mg/mL复合粒子催化剂的水分散液中加入40 μL 20 mmol/L *p*-NA乙醇溶液和400 μL 0.1 mol/L $NaBH_4$水溶液，于室温下以100 r/min转速搅拌不同时间，利用紫外-可见吸收光谱考察了催化剂催化对硝基苯胺还原为对苯二胺的反应效率.

2 结果与讨论

2.1 复合粒子的制备机理

胆碱是人体中一种重要的季铵碱，具备多种生理功能. 其不仅呈碱性，而且分子中含有的羟基基团(—OH)加热后还具有较强的还原活性. 因此，利用胆碱试剂不仅能够催化TEOS的水解/缩合反应制备出二氧化硅粒子，而且还能加热还原$HAuCl_4$形成金粒子，其制备过程如图1(A)所示. 当以

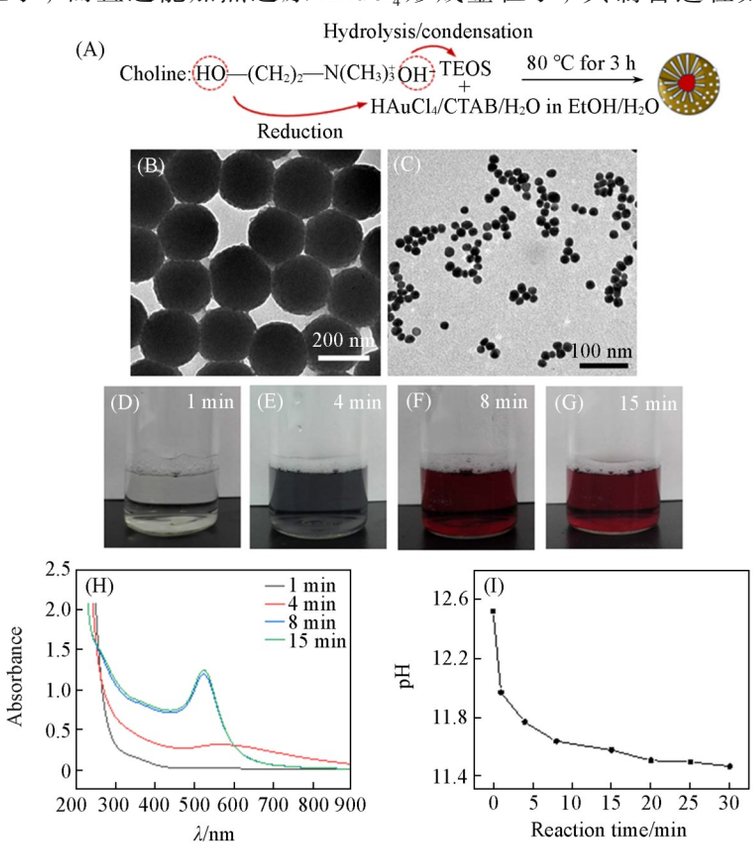


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of Au/mesoporous silica composite particles using choline as both catalyst and reducing agent(A), TEM images of silica particles prepared by 2.0 mmol/L choline as catalysts(B) and Au particles prepared by reducing $HAuCl_4$ with 2.0 mmol/L choline(C), digital photographs of Au particles captured at different stages of growth(D—G), and the corresponding UV-Vis absorption spectra(H), graph of pH monitoring during the growth process of Au particles(I)

2.0 mmol/L的胆碱溶液作为催化剂时，其可促使TEOS在醇/水溶剂中快速水解/缩合，经3 h反应即可制备出约200 nm的二氧化硅粒子. TEM照片[图1(B)]显示，制备的二氧化硅粒子表面光滑、尺寸均一，其多分散度约为5.0%；而以2.0 mmol/L胆碱作为还原剂时，又可在80 ℃下较快地还原四氯金酸制备出约20 nm的金粒子，其尺寸也非常均一，多分散度低于5%[图1(C)].

通过观察金粒子的制备过程发现，反应至1 min时，反应溶液基本呈无色透明[图1(D)]，表明此时尚未生成任何金粒子或前体产物；反应至4 min时，溶液开始呈紫黑色[图1(E)]，说明金初级粒子的聚集物已形成[19]；反应持续至8 min后，溶液进一步转变为酒红色，且产生明显的丁达尔效应[图1(F)]，表明金纳米粒子已经生成. 此外，由紫外-可见吸收光谱[图1(H)]可见，反应8 min时，在520 nm处出现等离子共振吸收峰，结合文献[20]报道可推断，此时形成的金粒子尺寸约为20 nm；继续加热反应至15 min后，溶液的酒红色更加纯正[图1(G)]，其等离子共振吸收峰的峰形也更尖锐[图1(H)]，说明体系中已制备出大量形貌与尺寸都更均一的金纳米粒子.

通过pH计监测胆碱还原$HAuCl_4$的反应过程发现，在金纳米粒子的生长过程中，胆碱被氯金酸持续消耗，进而引发反应介质中pH的动态变化. 具体而言，反应4 min时体系pH由初始的12.5快速下降至11.7；反应8 min时pH进一步下降至11.6；反应15 min后则降至11.5[图1(I)]. 研究表明，在Stöber法制备二氧化硅粒子的过程中，碱浓度是调控TEOS水解/缩合速率及粒子尺寸的关键参数[21,22]. 结合上述pH值的变化规律可推断，当以胆碱作为双功能试剂制备金/介孔二氧化硅复合粒子时，通过调节胆碱加入后的预反应时间，可进一步调控复合粒子的二氧化硅壳层厚度.

2.2 复合粒子的尺寸/结构调控与性能

当加入胆碱后的预反应时间分别为4，8和15 min时，反应介质中胆碱的浓度随预反应时间的延长而降低，导致反应体系的pH值从初始的12.5逐步下降至11.7，11.6和11.5. pH值的变化直接影响了复合粒子中二氧化硅壳层的生长过程，使得其厚度呈现明显递减趋势：由预反应4 min时的30 nm，依次减小至8 min时的20 nm和15 min时的8 nm[图2(A)~(C)]. 从TEM照片还可观察到，尽管反应体系pH值持续下降，但制备的复合粒子中金粒子的尺寸始终保持稳定，均维持在约20 nm. 这一结果表明，反应体系pH值的降低并未对胆碱分子中羟基的还原活性产生影响，即金粒子的成核与生长过程未受pH变化干扰，仅二氧化硅壳层的生长过程对pH更为敏感.

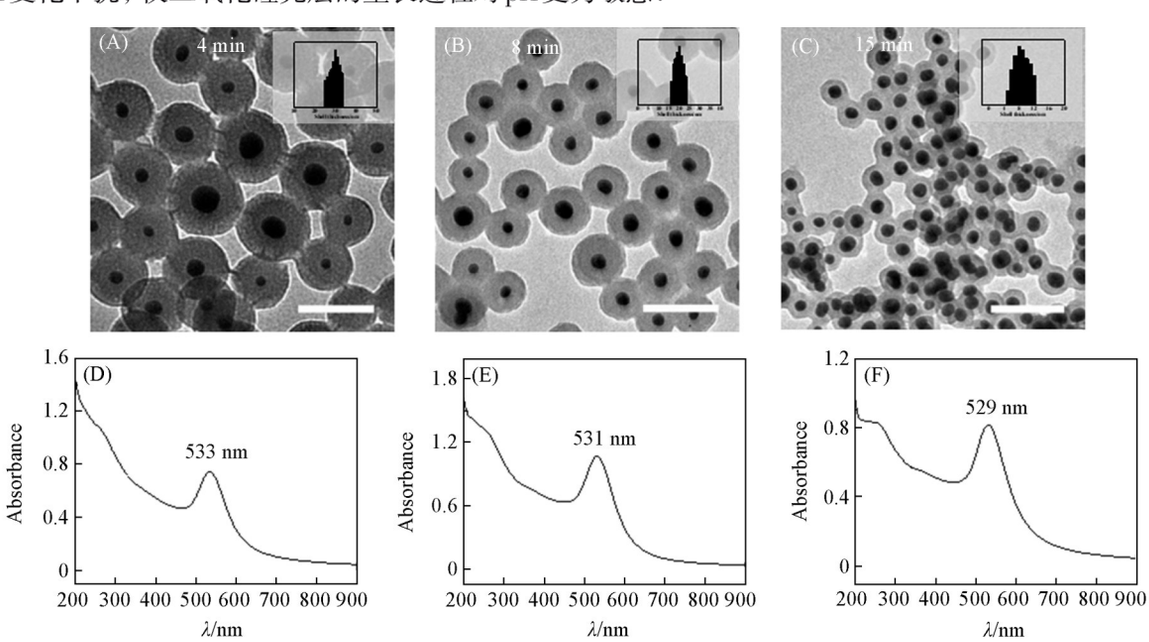


Fig. 2 TEM images of Au/mesoporous silica composite particles prepared at 4, 8 and 15 min(A—C) after the addition of choline, and the corresponding UV-Vis absorption spectra(D—F)

Insets of (A)—(C): shell thickness distribution histograms of these particles, all scale bars were 100 nm.

此外，据文献[23]报道，金粒子被二氧化硅包覆后，其表面折射率会显著提升，且二氧化硅壳层厚度越大，金粒子的表面折射率越高．基于此特性，通过紫外-可见吸收光谱[图2(D)~(F)]表征发现，随着预反应时间的延长，金/介孔二氧化硅复合粒子的表面等离子体共振(SPR)峰呈现红移现象，由裸金粒子的520 nm分别红移至预反应4 min时的533 nm，8 min时的531 nm和15 min时的529 nm．这一光谱特征的变化与TEM结果一致，证实了预反应时间延长会导致金粒子表面二氧化硅壳层包覆厚度逐渐变薄的结论．

自1992年Mobil公司开发出MCM-41型介孔二氧化硅以来[24]，介孔二氧化硅粒子，尤其是复合结构的介孔二氧化硅粒子，其壳层孔径的调控一直是该领域的研究重点．本研究以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为金溶胶的稳定剂以及二氧化硅介孔的模板剂，通过调控其浓度实现了对金/介孔二氧化硅复合粒子中孔径的可控调节．

当CTAB浓度为2.0 mmol/L时，制得约70 nm的金/介孔二氧化硅复合粒子，该粒子具备良好的尺寸均一性[图3(A)]．由该复合粒子的TEM照片可见，二氧化硅壳层中存在清晰的六方有序排列的介孔结构，其孔径约为2.0 nm[图3(B)]．氮气吸附-脱附测试结果证实，以2.0 mmol/L CTAB制备的金/介孔二氧化硅复合粒子的吸附-脱附等温线呈现IV型特征，在相对压力p/p_0=0.7~0.9范围出现滞后环，表明该粒子的介孔孔径较小[25,26][图3(E)中黑色谱线]．此外，基于Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型计算得出该粒子的比表面积为942.5 m^2/g，孔容为1.008 cm^3/g，而BJH算法统计得出的介孔孔径为约2.0 nm[图3(F)中黑色谱线]．

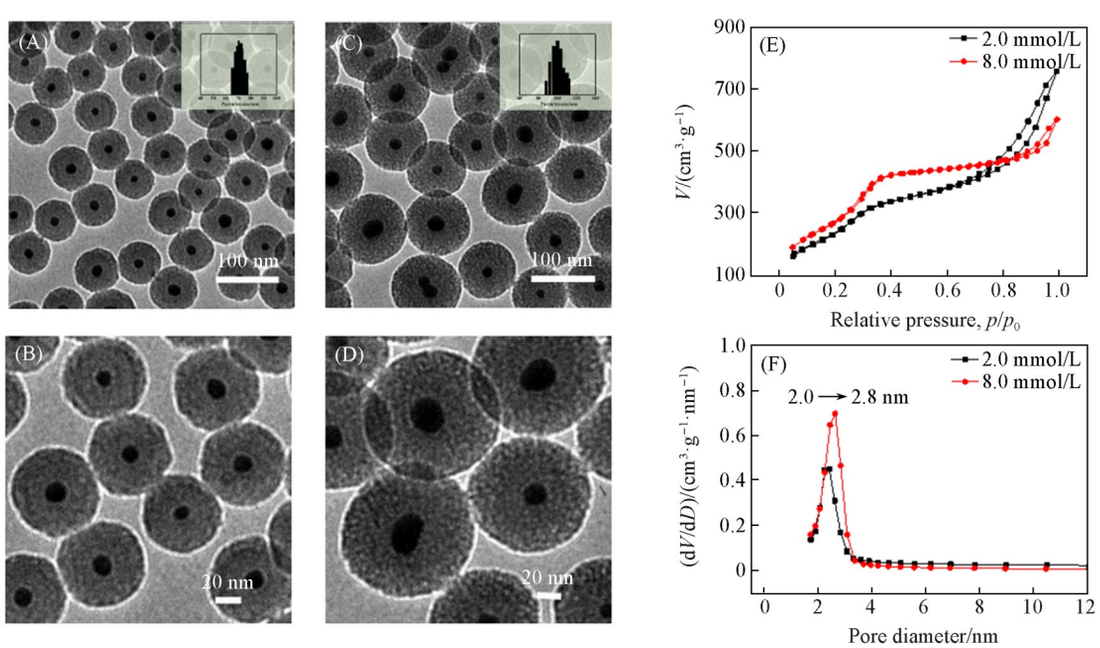


Fig. 3　TEM images(A, C) and magnified images(B, D) of Au/mesoporous silica composite particles prepared with 2.0(A, B) and 8.0 mmol/L CTAB(C, D), nitrogen adsorption-desorption isotherms of the two types of particles(E) and pore size distribution curves calculated by the BJH method(F)

当CTAB浓度提升至8.0 mmol/L后，制备的金/介孔二氧化硅复合粒子的粒径由70 nm增至约100 nm，粒径的均一性仍保持良好，其多分散度为5%[图3(C)]．放大的TEM照片[图3(D)]显示，二氧化硅壳层中的介孔结构更为清晰，且仍维持六方有序排列，但其孔径增大至约3.0 nm．氮气吸附-脱附表征结果显示，以8.0 mmol/L CTAB制备的金/介孔二氧化硅复合粒子的吸附-脱附等温线同样呈现IV型特征，但滞后环提前至相对压力p/p_0=0.4附近出现[图3(E)中红色谱线]．此变化不仅证实该复合粒子的介孔孔径增大，也表明其形成了有序度更高的MCM-41型介孔二氧化硅粒子[25]．通过进一步分析发现，扩孔后复合粒子的BET比表面积提升至1083.3 m^2/g，孔容达0.809 cm^3/g，由BJH算法统计的孔尺寸分布仍较窄，平均孔径增至约2.8 nm[图3(F)中红色谱线]．上述实验结果表明，尽管该二元反应体

系相对复杂，但通过调控CTAB的使用浓度，仍可实现对金/介孔二氧化硅复合粒子中介孔孔径的可控调节.

为进一步拓展金/介孔二氧化硅复合粒子的应用场景，尝试对复合粒子中金粒子的包覆数量进行调控. 据文献[27]报道，在水/醇混合溶剂体系中，随着乙醇含量的增加，水对金粒子的溶剂化作用会显著减弱. 这一变化不仅会破坏金粒子表面的溶剂化层，还会削弱金粒子间的排斥屏障，进而促使金粒子发生聚集生长. 基于此原理，实验通过设置不同体积比的水/乙醇混合溶剂，考察了溶剂组成对金粒子包覆数量的影响.

实验结果表明，当水/乙醇体积比分别为15∶1和14∶2时，以2.0 mmol/L CTAB制备的金/介孔二氧化硅复合粒子均呈现单核包覆特征，即单个二氧化硅粒子中仅包覆1个金粒子，且复合粒子单分散性良好，粒径维持在约70 nm[图4(A)和(B)]. 紫外-可见吸收光谱[图4(E)和(F)]显示，在2种溶剂条件下制备的复合粒子在533 nm附近均出现窄的表面等离子体共振吸收峰，这进一步证实了复合粒子壳层内金粒子的单分散状态.

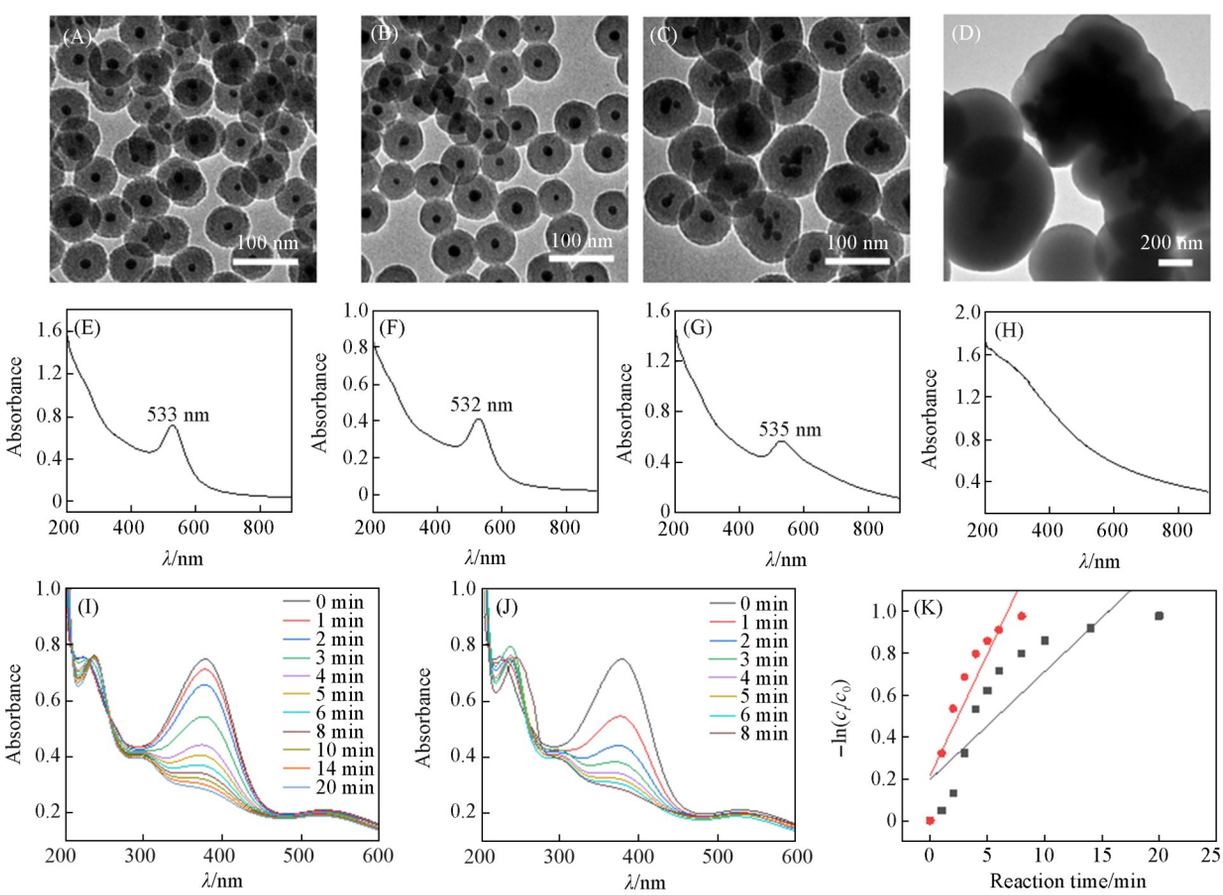


Fig. 4 TEM images of Au/mesoporous silica composite particles prepared in different water/ethanol solvents(A—D) and the corresponding UV-Visible absorption spectra(E—H), UV-Vis absorption spectra of *p*-nitroaniline reduction catalyzed by the single-core Au/mesoporous silica particles(I) and the multi-core Au/mesoporous silica particles(J), fitted curves of the concentration $-\ln(c/c_0)$ of *p*-nitroaniline reduced by the two types of particles *vs.* reaction time(K)

Volume ratio of water to ethanol: (A, E) 15∶1; (B, F) 14∶2; (C, G) 13∶3; (D, H) 12∶4.

当水/乙醇体积比降至13∶3时，金/介孔二氧化硅复合粒子的结构与形貌发生明显变化：二氧化硅壳层内出现多个金粒子聚集的现象，复合粒子的整体粒径增至约100 nm，且形貌由规则的球形转变为不规则球形[图4(C)]. 对应的紫外-可见吸收光谱[图4(G)]显示，该复合粒子的等离子体共振峰半峰宽明显变宽. 这一光谱特征说明二氧化硅粒子内包覆了多个金粒子，即实现了从“单核”到“多核”的结

构转变[19].

若进一步提高反应介质中乙醇的含量，如水/乙醇体积比降低至12∶4时，金粒子会发生过度聚集. 由于静电屏蔽作用的失衡[22]，该聚集可导致形成非规则球形的金/介孔二氧化硅复合粒子[图4(D)]. 紫外-可见吸收光谱则完全检测不到金纳米粒子的等离子体共振特征峰[图4(H)]. 由于等离子体共振吸收是金粒子纳米尺度的典型光学响应，这一结果表明此时的金粒子已完全脱离纳米尺度，形成了宏观聚集的大颗粒.

为探究金/介孔二氧化硅复合粒子的催化性能，选择硼氢化钠还原对-硝基苯胺生成对苯二胺的反应作为模型反应进行实验. 结果表明，当以单核包覆的金/介孔二氧化硅复合粒子作为催化剂时，将硼氢化钠加入到对-硝基苯胺溶液中后，溶液的黄色经20 min会全部蜕变为无色. 紫外-可见吸收光谱表征结果显示，由于对-硝基苯胺分子在380 nm处存在硝基苯的共轭双键吸收带，其吸收强度较高. 因此伴随硝基还原反应的进行，硝基苯胺在20 min内会全部还原为苯二胺[图4(I)]. 当以多核包覆的金/介孔二氧化硅复合粒子作为催化剂时，对-硝基苯胺的还原速率明显加快. 将硼氢化钠加入到催化体系中后，仅反应8 min溶液的黄色就全部褪为无色，同时在380 nm处的特征吸收峰也全部消失[图4(J)]. 图4(K)示出了$\ln(c_t/c_0)$与反应时间之间的线性关系，其中c_t和c_0分别为t和0时刻对-硝基苯胺的浓度，可分别从吸光度A_t和A_0的相对强度测得. 可见，该反应遵循一级动力学模式，经线性拟合后单核和多核包覆的金/介孔二氧化硅复合粒子的催化速率常数k分别为0.05和0.11 min^{-1}，说明多核包覆的金/介孔二氧化硅复合粒子具有相对更高的催化活性. 这主要是因为壳层内金粒子数目的增多可显著增加金表面活性位点的数量，进而提高单位时间内的反应效率；同时，更多数目的金粒子分布在介孔表面，也可能进一步缩短反应物的扩散路径，加速其与金活性位点间的相互作用，最终实现催化效率的提升.

3 结　论

以胆碱作为催化剂和还原剂，通过一锅法一步协同反应即制备出金/介孔二氧化硅复合粒子. 该反应体系具备高度的可控性，如通过延长胆碱加入后的预反应时间，可实现对复合粒子二氧化硅壳层厚度的精准控制；通过改变十六烷基三甲基溴化铵的用量，可在2.0~3.0 nm范围内精确调节二氧化硅壳层的介孔孔径；而通过增加反应体系中乙醇的含量，又可进一步实现对复合粒子中金粒子包覆数量的控制，促使其从单核转变为多核包覆结构. 催化性能测试结果表明，多核包覆的金/介孔二氧化硅复合粒子展现出更高的催化活性. 该方法不仅为复合纳米材料的结构设计提供了新思路，还有望进一步拓展其在催化、碳中和及精准医疗等领域的应用，为纳米技术的发展提供支撑.

参　考　文　献

[1] Zhang Z. J., Wang L. M., Wang J., Jiang X. M., Li X. H., Hu Z. J., Ji Y. L., Wu X. C., Chen C. Y., *Adv. Mater.*, **2012**, *24*(11), 1418—1423
[2] Koosha F., Farsangi Z. J., Samadian H., Amini S. M., *J. Porous Mat.*, **2021**, *28*(6), 1961—1968
[3] Park S. M., Kim D. Y., Lee K. H., Shin Y. I., Han S. C., Kwon S. M., *Int. J. Nanomed.*, **2024**, *19*, 26758—2690
[4] Pak J., Yoo H., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2014**, *185*, 107—112
[5] Peng Y. S., Leng W. G., Dong B., Ge R. L., Duan H. D., Gao Y. A., *Chin. J. Catal.*, **2015**, *36*(7), 1117—1123
[6] Meng C. C., Huang M., Li Y. C., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(4), 697—704
[7] Ma Y. Z., Nagy G., Siebenbürger M., Kaur R., Dooley K. M., Bharti B., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*(5), 2531—2541
[8] Kankala R. K., Zhang H. B., Liu C. G., Kanubaddi K. R., Lee C. H., Wang S. B., Cui W. G., Santos H. A., Lin K. L., Chen A. Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *29*(43), 1902652
[9] Lu Q., Cui F. M., Dong C. Q., Hua Z. L., Shi J. L., *Opt. Mater.*, **2011**, *33*(8), 1266—1271
[10] Kumari S., Ankush, Kaur A., Rohilla R., Prabhakar N., *Talanta*, **2026**, *298*, 128964
[11] Xu G. J., Liu S. J., Peng J. X., Lv W. P., Wu R. A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*(3), 2032—2038
[12] Cheng S., Wei Y., Feng Q. W., Qiu K. Y., Pang J. B., Jansen S. A., Yin R., Ong K., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*(7), 1560—1566
[13] Chen Y., Chen H. R., Guo L. M., He Q. J., Chen F., Zhou J., Feng J. W., Shi J. L., *ACS Nano*, **2010**, *4*(1), 529—539
[14] Jan J. S., Chuang T. H., Chen P. J., Teng H. S., *Langmuir*, **2011**, *27*(6), 2834—2843
[15] Du X., Yao L., He J. H., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*(25), 7878—7885

[16] Veneziano R., Derrien G., Tan S., Brisson A., Devoisselle J. M., Chopineau J., Charnay C., *Small*, **2012**, *8*(23), 3674—3682
[17] Chen J. C., Zhang R. Y., Han L., Tu B., Zhao D. Y., *Nano Res.*, **2013**, *6*(12), 871—879
[18] Bartosewicz B., Bujno K., Liszewska M., Budner B., Bazarnik P., Płociński T., Jankiewicz B. J., *Colloids Surface A*, **2018**, *549*, 25—33
[19] Ji X. H., Song X. N., Li J., Bai Y. B., Yang W. S., Peng X. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(45), 13939—13948
[20] Ji X. H., Yang W. S., *Chem. Sci.*, **2014**, *5*(1), 311—323
[21] Han Y. D., Lu Z. Y., Teng Z. G., Liang J. L., Guo Z. L., Wang D. Y., Han M. Y., Yang W. S., *Langmuir*, **2017**, *33*(23), 5879—5890
[22] Wei L. L., Fan Y. Q., Lin H. F., Che S. N., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 1220—1226
[23] Wong Y. J., Zhu L. F., Teo W. S., Tan Y. W., Yang Y. H., Wang C., Chen H. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(30), 11422—11425
[24] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature*, **1992**, *359*, 710—712
[25] Han Y. D., Yang W. S., *Langmuir*, **2024**, *40*(4), 2352—2361
[26] Hu C., Fu W. H., Yuan Z. Q., Liu C., Wang Z. D., Yang W. M., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(1), 113—120
[27] Grueso E., Perez-Tejeda P., Giráldez-Pérez R. M., Prado-Gotor R., Muriel-Delgado F., *J. Colloid Interface. Sci.*, **2018**, *529*, 65—76

(Ed.: L, V, K)