

Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子的制备及催化特性研究

韦伟 张权 郑行望*

(陕西师范大学化学化工学院 历史文化保护教育部工程研究中心
陕西省生命分析化学重点实验室 西安 710062)

摘要 功能型复合纳米材料的设计与合成具有重要的意义. 基于反相微乳液法, 合成了 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子, 并应用 TEM、磁滞回线、SEM 能谱、XRD 和 zeta 电位等方法表征了复合纳米粒子. 此外, 还研究了复合纳米粒子的电化学发光催化特性, 研究结果显示: 包埋于 SiO₂ 壳层中的 Fe₃O₄ 可基于复合于其中的 Chitosan 凝胶所提供的纳米通道, 而展现出一定的催化过氧化氢氧化鲁米诺的特性.

关键词 复合纳米材料; Fe₃O₄ 纳米粒子; 化学发光; 纳米通道

Synthesis of Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ Nanocomposites and Investigation into Their Catalysis Properties

Wei, Wei Zhang, Quan Zheng, Xingwang*

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Engineering Research Center of Historical and Cultural Heritage Protection, Ministry of Education, Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science of Shaanxi Province, Xi'an 710062)

Abstract The design and synthesis of functional nanocomposites are very important since these materials have been widely used in different fields such as catalytic chemical reaction, the fabrication of chemical sensors or biosensor as well as the design of the nanodrug delivery systems. Herein, a new method for preparing the Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nanocomposites by the reverse microemulsion route was developed. The magnetic fluid, which was consisted of the chitosan and Fe₃O₄ nanoparticles, was firstly prepared based on the strong supra-molecules interaction between chitosan and Fe₃O₄ nanoparticles. Then, due to the better and stronger affinity of the silica to chitosan, the chitosan modified magnetic fluids was successfully doped into the silica nanoparticles while the silica nanoparticles was being formed in the reverse microemulsion system. In this case, the magnetic chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites was successfully synthesized. Thereafter, the magnetic nanocomposites were characterized by transmission electron microscopy (TEM), magnetization curve, SEM energy spectrum, X-ray diffraction (XRD) and zeta potential of the nanoparticles surface techniques, respectively. Our results showed that the as-prepared Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nanocomposites were spherical shape with core-shell structure apparently and their size is about 60 nm. More importantly, it was also found that there were lots of nanochannels inside the as-prepared Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nanocomposites due to the porous hydrogel structural property of the chitosan. At the same time, the nanochannel behavior of the nanocomposites was further investigated by using the Luminol-H₂O₂ chemiluminescence reaction based on the catalytic effect of magnetic Fe₃O₄ particles towards the chemiluminescence reaction. The chemiluminescence investigating results showed that the 60 nm Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nanocomposites offered a lot of nanochannels, which allowed both the luminol and H₂O₂ to be diffused into the inner part of the nanocomposites to react with Fe₃O₄ particles in the core part of the nanocomposites and produce the catalytic chemiluminescence signals. This behavior of the as-prepared magnetic nanocomposites may pave way to design the chemiluminescence-based sensor or biosensor.

Keywords nanocomposites; Fe₃O₄ nanoparticles; chemiluminescence; nanochannel

1 引言

近年来, 功能型复合纳米材料的设计与合成在生物传感、纳米载药、生物分离等领域展现出诱人的发

展^[1~4]. 其中, 以 Fe₃O₄ 为核、SiO₂ 为壳的复合纳米材料由于具有 Fe₃O₄ 的超顺磁性、SiO₂ 壳层易于修饰等优点, 被广泛应用于生物活性成分的分离富集、细胞内活性成分的原位传感^[5~7].

在这些应用中, 分散 Fe₃O₄ 的磁流体的分散剂的研

* E-mail: zhengxw@snnu.edu.cn

Received November 7, 2012; published January 21, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Cultural Heritage Conservation Science and Technology Research Foundation (No. 20090106) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (GK201001007).

项目受国家文物局(No. 20090106)和中央高校基金(GK201001007)资助.

究是其关键^[8~10]。例如, Zhi 等^[11]在包含 Chitosan 和亚铁盐的微乳液中, 增加体系的 pH 使 Fe_3O_4 纳米粒子和 Chitosan 依次析出, 利用 Chitosan 与 Fe_3O_4 纳米粒子的静电作用, 形成 Fe_3O_4 为核、Chitosan 为壳的磁性 Chitosan 纳米粒子, 该纳米粒子生物相容性好, 拓宽了磁性纳米粒子的应用范围; Jiang 等^[12]将 Fe_3O_4 纳米粒子直接分散在异丙醇与水的混合溶液中, 并利用 Fe_3O_4 纳米粒子的成核效应, 采用 Stöber 方法制备了以 Fe_3O_4 为核、 SiO_2 为壳的复合纳米粒子, 基于 SiO_2 壳的化学活性, 为 Fe_3O_4 纳米粒子的功能化提供了新思路; 然而, 该方法所制备的复合纳米材料中, Fe_3O_4 分布不均。为此, Fu 等^[13]基于 Fe_3O_4 纳米粒子的亲水性和十二烷基硫酸钠的乳化剂性质, 采用乳液滴溶剂蒸发法制备了十二烷基硫酸钠修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子, 制备了核内 Fe_3O_4 包埋量均一的复合纳米粒子; 此外, 为了克服 Stöber 方法制备 SiO_2 纳米粒子粒径不均、难以控制的问题, Wang 等^[14]以阳离子型高分子材料聚乙烯吡咯烷酮为分散剂, 通过与 Fe_3O_4 纳米粒子发生静电作用制得稳定的水溶性磁流体, 并采用反相乳液法制得粒径均一、核内 Fe_3O_4 分布均匀的核壳型 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性复合纳米粒子。综观上述研究成果, 虽然已经建立的方法能将 Fe_3O_4 纳米粒子包埋于刚性、结构致密的 SiO_2 壳层中, 提高其稳定性, 又便于实现复合纳米材料的化学修饰, 但包埋其中的 Fe_3O_4 纳米粒子由于 SiO_2 壳层的传质阻力问题, 很难发挥其催化活性^[15,16]。

本文发现: Fe_3O_4 纳米粒子可以均匀地分散在 Chitosan 溶液中, 并基于 Chitosan 与硅醇分子之间的超分子作用, 可将磁流体包埋于 SiO_2 之中, 形成 Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 复合纳米粒子。我们用 TEM、SEM 能谱、zeta 电位量测方法以及化学发光方法等研究了复合纳米粒子的结构、组成和性质。研究结果表明: 粒径约 60 nm 的复合纳米粒子中所包含的 Chitosan 不但可均匀的将 Fe_3O_4 分散于纳米粒子之中, 而且还可基于复合于 SiO_2 纳米粒子之中的壳聚糖的凝胶结构提供 Fe_3O_4 核与外部溶液分子相互反应的纳米通道, 这一发现为拓宽复合纳米核内 Fe_3O_4 的应用范围提供了新思路。

2 结果与讨论

2.1 Chitosan 对 Fe_3O_4 的分散特性研究

Fe_3O_4 纳米粒子具有顺磁性、比表面积大的特点, 但极易发生团聚。我们研究了以 Chitosan 为分散剂制备的 Fe_3O_4 磁流体的分散效果。将等量的 Fe_3O_4 纳米粒子分别分散于等体积的 0.5% 的 Chitosan 溶液和水中, 超声分散, 过夜放置后, 分散于 0.5% 的 Chitosan 溶液的 Fe_3O_4 纳米粒子不但未被溶解, 而且还未出现聚沉现象, 形成了稳定的磁流体; 而分散于水中的 Fe_3O_4 纳米粒子则完全聚沉。对此, 我们用 TEM 方法对磁流体的分散性进行了表征(结果如图 1 所示)。由图 1 可知, 与水分散的

Fe_3O_4 纳米粒子相比, 分散于 Chitosan 溶液中的 Fe_3O_4 纳米粒子的分散性得到了很大的提高。主要原因是 Chitosan 为阳离子型水溶性高分子材料, 具有丰富的氨基和羟基, 在 $\text{pH} < 6.3$ 时, 带正电, 容易与 Fe_3O_4 纳米粒子表面的羟基形成氢键而发生静电作用, 防止其团聚, 同时又增强了 Fe_3O_4 纳米粒子的亲水性, 因此能够很好地修饰纳米粒子表面, 从而达到了均匀分散纳米粒子的目的。

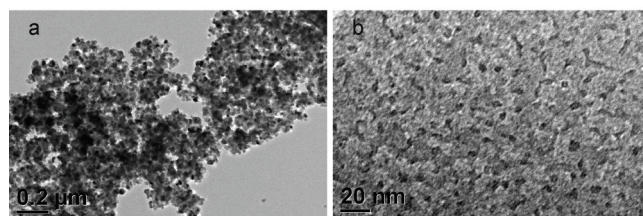


图 1 Chitosan (0.5%) 分散磁性 Fe_3O_4 纳米粒子前(a)后(b)TEM 图
Figure 1 TEM images of magnetic nanoparticles (a) before and (b) after treated with Chitosan solution (0.5%)

2.2 Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 复合纳米粒子的合成方法设计

由上述研究结果可知, Chitosan 为阳离子型高分子聚合物, 具有良好的水溶性, 可以达到均匀分散 Fe_3O_4 纳米粒子的目的。而且, 我们和前人的研究^[17]表明 TEOS 的水解产物硅醇与 Chitosan 有强烈的亲和作用。基于此, 本文探讨了将 Chitosan/ Fe_3O_4 磁流体包埋于 SiO_2 纳米粒子中的可行性。我们设计的合成原理如图 2 所示。

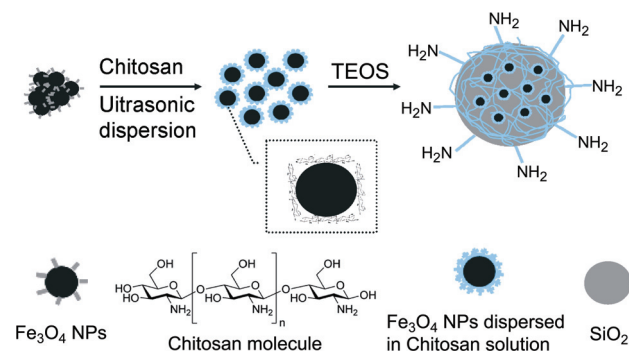


图 2 Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 复合纳米粒子合成原理示意图
Figure 2 The proposed scheme for synthesizing the Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 nanocomposites

2.3 Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 复合纳米粒子的表征

在反相微乳液体系中, 水核被表面活性剂和助表面活性剂组成的单分子层包围, 形成“纳米反应池”, 在一定条件下, 可通过改变水核的大小达到控制纳米粒子粒径的目的^[18]。

我们采用 TEM 对 Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 复合纳米粒子的形貌、粒径进行了表征。由图 3a 可见, 复合纳米粒

子呈球形, 平均粒径在 60~70 nm. 更为重要的是, 在水核尺寸及其他合成条件完全相同的条件下, Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子与纯的 SiO₂ 纳米粒子(图 3c)相比, 粒径由 40~50 nm 增加到 60~70 nm, 且 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子表面疏松, 有明显的微孔结构. 这一现象说明, Chitosan 能诱导纳米粒子形成微孔结构.

虽然在图 3a 中, 复合纳米粒子的核壳结构并不明显, 但是当将复合纳米粒子滴于电子束更易穿透的微栅表面、在高分辨条件下进行表征时, 结果(图 3b)显示, 包埋于 SiO₂ 内部的 Fe₃O₄ 纳米粒子清晰可见, 且复合纳米粒子呈现明显的核壳结构.

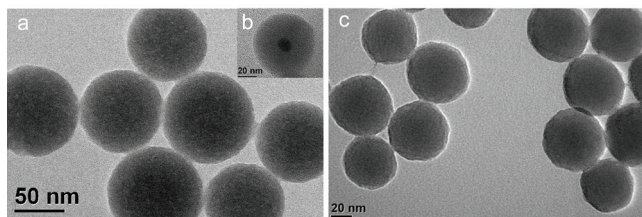


图 3 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子的 TEM 图(a); HRTEM 图(b); SiO₂ 纳米粒子的 TEM 图(c). (将 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子分别滴于纯碳膜(a)和微栅膜(b)后测试; 将 SiO₂ 纳米粒子滴于纯碳膜(c)后测试)

Figure 3 TEM (a) and HRTEM (b) images of Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites; TEM images of SiO₂ nanocomposites (c). (A drop of Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites was placed on the copper grid with carbon plated (a) and micro-grid (b) respectively; A drop of SiO₂ nanoparticles was placed on the copper grid with carbon plated (c).)

为了确证 Chitosan 是否被成功掺杂在 SiO₂ 中, 我们测定了 SiO₂ 纳米粒子和 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 纳米粒子的 zeta 电位, 测定结果见表 1. 研究结果显示: 在 pH=5 (小于 Chitosan 的氨基质子化 pH=6.3 酸度)的 0.1 mol/L PBS 缓冲溶液中, SiO₂ 纳米粒子表面带负电, 电位值为 -14.99 mV, 而复合纳米粒子表面则带正电, 电位值为 10.27 mV. 这一研究结果说明 Chitosan 被成功掺杂在纳米 SiO₂ 中, 且有很多 Chitosan 聚合物分布在纳米粒子表面.

表 1 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子 Zeta 电位的测定
Table 1 Zeta potential of Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites

Entry	Type of nanoparticles	Dosage of chitosan/ μ L	Zeta/mV
1	Pure Silica	0	-14.99
2	Chitosan/Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	150	+10.27

为了进一步研究包埋于 SiO₂ 中 Fe₃O₄ 纳米粒子的晶型结构是否被破坏, 我们采用 X-射线衍射仪对 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子、Fe₃O₄ 纳米粒子和 Chitosan/SiO₂ 纳米粒子等分别进行了表征, 结果见图 4. XRD 图谱显示, 纯的 Fe₃O₄ 纳米粒子在 $2\theta=30.2^\circ, 35.5^\circ, 43.1^\circ, 53.4^\circ, 57.1^\circ$ 和 62.8° 具有特征吸收峰; Chitosan/

SiO₂ 纳米粒子在 $2\theta=22^\circ\sim 26^\circ$ 范围内具有宽吸收峰, 该吸收峰为 SiO₂ 的无定形结构所致; 而 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子同时具有 Fe₃O₄ 纳米粒子及 SiO₂ 纳米粒子的特征吸收峰. 这一研究结果说明包埋于 SiO₂ 中的 Fe₃O₄ 纳米粒子的晶型结构并未改变.

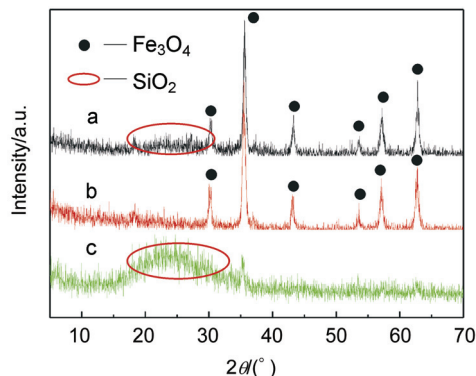


图 4 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子(a), Fe₃O₄ 纳米粒子(b)和 Chitosan/SiO₂ 纳米粒子(c)的 XRD 图谱

Figure 4 XRD patterns of (a) Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites, (b) Fe₃O₄ nanoparticles and (c) Chitosan/SiO₂ nanoparticles

在复合纳米粒子的合成过程中, Chitosan 的作用至关重要. 若无 Chitosan 作为分散剂, 表面带负电的 Fe₃O₄ 无法与 SiO₂ 发生亲和作用, 无法形成 Fe₃O₄/SiO₂ 纳米粒子; 当 Chitosan 与 Fe₃O₄ 的比例过高 ($V/V > 4:1$) 时, 包埋入 SiO₂ 内部的 Fe₃O₄ 含量太少, 其饱和磁化强度只有 0.47 ($A\cdot m^2/kg$), 如图 5 插图所示; 当 Chitosan 与 Fe₃O₄ 的比例过低 ($V/V < 1:3$) 时, 磁流体不稳定, 大量的 Fe₃O₄ 纳米粒子团聚, 使反相微乳液体系的“纳米反应池”胀破, 无法形成复合纳米粒子; 本文选用的 Chitosan 与 Fe₃O₄ 的最佳比例 (V/V) 为 1:1, 此时, 反相微乳液体系保持稳定, 且制得的复合纳米粒子的饱和磁化强度 M_s 为 19.40 ($A\cdot m^2/kg$) (如图 5 所示), 且包裹后矫顽力不变, 仍具有良好的超顺磁性, 说明包埋入 SiO₂ 中的 Fe₃O₄ 的磁性特征未发生变化.

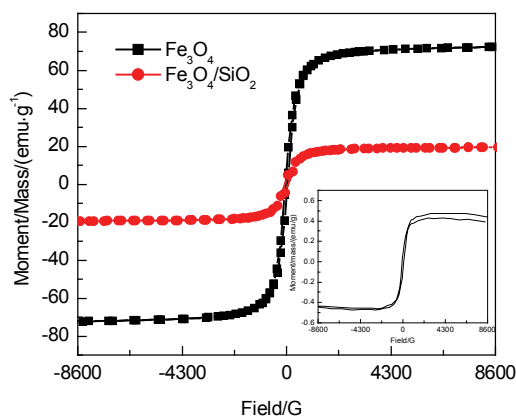


图 5 Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ 复合纳米粒子的磁性特征

Figure 5 Magnetization curve of Chitosan/Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites

为了表征复合纳米粒子的元素组成,我们采用 SEM 能谱对复合纳米粒子的元素成分进行了表征. 结果(图 6 所示)表明,复合纳米粒子中含有铁元素,且其质量分数为 20.46%(见表 2),充分证明 Fe_3O_4 存在于复合纳米粒子中.

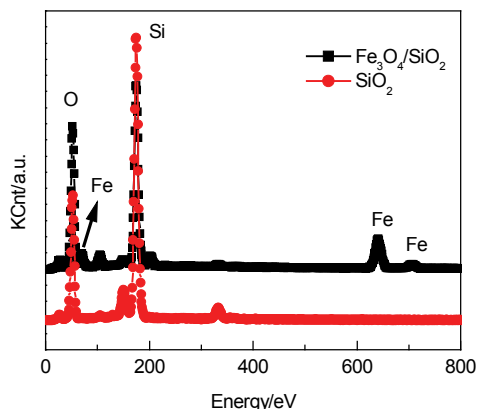


图 6 SEM 能谱分析结果

Figure 6 SEM energy spectrum diagram and analytical results

表 2 复合纳米粒子的元素含量

Table 2 Content of elements included in nanocomposites

Element	Wt%	At%
N	2.50	3.90
O	47.50	65.01
Si	29.54	23.09
Fe	20.46	8.00

2.4 Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 复合纳米粒子孔道特性研究

为了研究包埋于 SiO_2 内的 Chitosan 是否可基于它的凝胶结构特征,在纳米粒子中形成纳米通道,我们应用 Fe_3O_4 催化过氧化氢氧化鲁米诺的化学发光特性进行了验证. 具体方法为,将纳米粒子修饰于电极表面,并基于电化学还原溶解氧在电极表面原位产生过氧化氢,研究纳米粒子是否提供了通道催化过氧化氢氧化鲁米诺的化学发光反应(结果如图 7 所示).

结果表明,与 Chitosan/ SiO_2 纳米粒子相比,Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 纳米粒子的化学发光信号明显高于前者. 这一现象说明包埋于 SiO_2 内的 Fe_3O_4 发挥了催化作用,而该作用的核心是包埋于复合纳米粒子内部的 Fe_3O_4 在空间上与过氧化氢、鲁米诺相互接触、发生了化学反应. 因此,复合纳米粒子中的 Chitosan 分子基于其凝胶特征,形成了微通道.

3 结论

以 Chitosan 为分散剂制备的 Fe_3O_4 磁流体不但能将 Fe_3O_4 包埋于 SiO_2 纳米粒子之中,而且还基于壳聚糖的

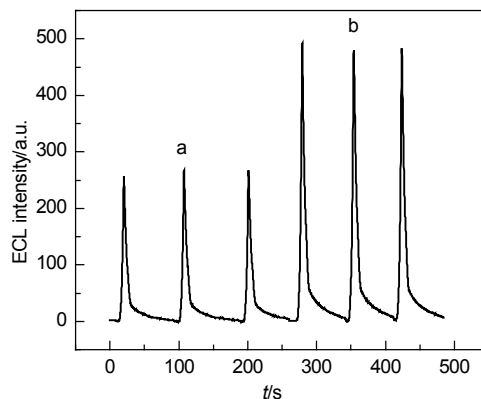


图 7 修饰 Chitosan/ SiO_2 纳米粒子的玻碳电极(a)和修饰 Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 纳米粒子的玻碳电极(b)的电化学发光信号强度

Figure 7 ECL intensity on glassy carbon electrode modified by Chitosan/ SiO_2 nanoparticles (a) and Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 nanoparticles (b)

凝胶结构特征形成了 Fe_3O_4 核与外部溶液传质、反应的纳米通道. 这一研究结果拓宽了复合纳米粒子核内 Fe_3O_4 的应用范围,为设计新的生物、化学传感提供了新的材料和思路.

4 实验部分

4.1 Fe_3O_4 纳米粒子的制备

采用共沉淀法^[19,20]制备 Fe_3O_4 纳米粒子. 常温下,将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均用去氧二次水配制为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,在氮气保护下,分别加入 FeSO_4 溶液 10 mL 和 FeCl_3 溶液 15 mL (Fe^{2+} 易被氧化为 Fe^{3+} 而使实际比例与理论比例不同)至三口烧瓶中,以 450 r/min 的转速搅拌 10 min,逐滴加入浓氨水调节至 $\text{pH} \geq 10$, 70 $^\circ\text{C}$ 恒温搅拌 1 h,此后将温度升至 90 $^\circ\text{C}$,陈化 30 min,磁铁分离产物,并用去离子水反复洗涤数次后,分散于 10 mL 水中,得到稳定的 Fe_3O_4 纳米粒子.

4.2 Fe_3O_4 磁流体的制备

将一定质量的 Chitosan 溶于 1% 的 CH_3COOH 溶液中,制得 0.5% (W/V) 的 Chitosan 溶液. 取上述 Fe_3O_4 纳米粒子适量,分散于 Chitosan 溶液中,超声 1 h,即得稳定的 Fe_3O_4 磁流体.

4.3 Chitosan/ Fe_3O_4 / SiO_2 复合纳米粒子的合成

室温下,向干燥的三口烧瓶中加入 7.5 mL 环己烷、1.8 mL 正己醇和 1.8 mL Triton X-100,持续搅拌 10 min,而后滴加适量的 H_2O ,搅拌 30 min 后,向体系中加入 Fe_3O_4 磁流体,形成稳定透明的 W/O 型反相微乳液体系,搅拌 1 h 后,加入 30 μL TEOS 和 25 μL 浓氨水,反应 24 h 后,加入丙酮破乳,离心得到纳米粒子(8000 r/min),分别用无水乙醇、水洗涤纳米颗粒数次后,将制得的复合纳米粒子分散在 3 mL 水中于室温下储存备用.

4.4 纳米粒子核内 Fe_3O_4 催化活性的化学发光分析方法研究

分别将等浓度的 Chitosan/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米粒子、Chitosan/ SiO_2 纳米粒子与 1% 的 Chitosan 溶液按体积比 1 : 1 混合, 超声分散后, 各取 10 μL 滴在玻碳电极表面, 室温下自然晾干, 待用. 将玻碳电极插入含有鲁米诺碱性溶液的电解池中, 施加 0 ~ -1 V 阶跃电位于工作电极, 记录体系的电化学发光信号.

References

- [1] Jeong, J. Y.; Cho, M. Y.; Lim, Y. T.; Song, N. W.; Chung, B. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5296.
- [2] Liu, J. P.; Zhang, L. L.; Wang, C.; Xu, H. Y.; Zhao, X. J. *Mol. Bio-Syst.* **2010**, *6*, 954.
- [3] Shan, Y.; Xu, J. J.; Chen, H. Y. *Nanoscale* **2011**, *3*, 2916.
- [4] Wu, W. T.; Shen, J.; Gai, Z.; Hong, K. L.; Banerjee, P.; Zhou, S. Q. *Biomaterials* **2011**, *32*, 9876.
- [5] Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222.
- [6] Selvan, S. T.; Patra, P. K.; Chung, Y. A.; Ying, J. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2448.
- [7] Du, X. Y.; He, J.; Zhu, J.; Sun, L. J.; An, S. S. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 2717.
- [8] Ma, M.; Chen, H. R.; Chen, Y.; Wang, X.; Chen, F.; Cui, X. Z.; Shi, J. L. *Biomaterials* **2012**, *33*, 989.
- [9] Insin, N.; Tracy, J. B.; Lee, H.; Zimmer, J. P.; Westervelt, R. M.; Bawendi, M. G. *ACS nano* **2008**, *2*(2), 197.
- [10] Zou, X.; Huang, H.; Gao, Y.; Su, X. G. *Analyst* **2012**, *137*, 648.
- [11] Zhi, J.; Wang, Y. J.; Lu, Y. C.; Ma, J. Y.; Luo, G. S. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 1552.
- [12] Jiang, C. Z.; Sun, Y.; Yu, X.; Zhang, L.; Sun, X. M.; Gao, Y.; Zhang, H. Q.; Song, D. Q. *Talanta* **2012**, *89*, 38.
- [13] Fu, R.; Jin, X. M.; Liang, J. L.; Zheng, W. S.; Zhuang, J. Q.; Yang, W. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15352.
- [14] Wang, R.; Han, H. Z.; Zheng, X. W.; Li, Y. H. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*(17), 1726. (汪绒, 韩海洲, 郑行望, 李玉虎, 化学学报, **2010**, *68*(17), 1726.)
- [15] Triantis, T. M.; Papadopoulos, K.; Yannakopoulou, E.; Dimotikali, D.; Hrbáč, J.; Zbořil, R. *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 483.
- [16] Wei, H.; Wang, E. K. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 2250.
- [17] Zhang, L. N.; Guo, Z. H.; Zheng, X. W. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*(20), 2486. (张李娜, 郭志慧, 郑行望, 化学学报, **2011**, *69*(20), 2486.)
- [18] He, X. X.; Shi, B. H.; Wang, K. M.; Chen, M.; Tan, W. H. *J. Hunan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2010**, *37*(4), 62. (何晓晓, 石碧华, 王柯敏, 陈冕, 谭蔚泓, 湖南大学学报(自然科学版), **2010**, *37*(4), 62.)
- [19] Xia, H. B.; Foo, P.; Yi, J. B. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2442.
- [20] Zhang, W. J.; Zhang, Y. X.; Shi, X. H.; Liang, C.; Xian, Y. Z. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16177.

(Cheng, B.; Lu, Z.)