催化学报

Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 3

文章编号: 0253-9837(2010)03-0295-07

DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.90914

研究论文: 295~301

高比表面积蠕虫状介孔 SnO₂的合成与表征

蒋海燕,戴洪兴,夏云生,何 洪

北京工业大学环境与能源工程学院化学化工系,北京100124

摘要: 以聚乙二醇(PEG)为模板剂,氯化锡为锡源,尿素为沉淀剂,采用水热法合成出高比表面积的蠕虫状介孔四方相金红石型 SnO₂.考察了PEG分子量及其浓度、水热温度和焙烧温度对SnO₂孔结构和形貌的影响.采用X射线衍射、N₂吸附-脱附、透射 电镜、红外光谱和紫外-可见光谱等技术对样品进行了表征.结果表明,模板剂可被水洗除去,PEG分子量对介孔SnO₂的比表面 积影响不大,而PEG浓度、水热温度和焙烧温度的影响较大.在以分子量为6000的PEG与Sn的摩尔比为0.01的条件下,于120 °C水热处理29h后可合成出比表面积高达161m²/g和平均孔径为2.6nm的蠕虫状介孔SnO₂.所制得样品具有较好的紫外光吸 收性能,适宜用作催化剂、载体和气体传感器等.

关键词:水热合成法; 蠕虫状介孔二氧化锡; 聚乙二醇; 吸光性能

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Wormhole-Like Mesoporous SnO₂ with High Surface Area

JIANG Haiyan, DAI Hongxing^{*}, XIA Yunsheng, HE Hong

Department of Chemistry and Chemical Engineering, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract: High-surface-area wormhole-like mesoporous SnO_2 with a tetragonal rutile-type structure was fabricated adopting the hydrothermal strategy using poly(ethylene glycol) (PEG) as the template, tin chloride as the tin source, and urea as the precipitating agent. The effects of PEG with different molecular weights and its concentration, hydrothermal temperature, and calcination temperature on the pore structure and morphology of SnO_2 were examined. The physical properties of these materials were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption, transmission electron microscopy, selected-area electron diffraction, infrared spectroscopy, and ultraviolet-visible diffuse reflection spectroscopy. It is shown that the PEG template could be removed by washing, no significant impact of PEG molecular weight was observed on the surface area of the mesoporous SnO_2 samples, but the factors such as PEG concentration, hydrothermal temperature, and calcination temperature exerted considerable influence on the pore structure of the SnO_2 samples. After the hydrothermal treatment at 120 °C for 29 h with the molar ratio of PEG (with a molecular weight of 6 000 g/mol) to Sn of 0.01, a wormhole-like mesoporous SnO_2 sample with a high surface area of 161 m²/g and an average pore size of 2.6 nm was generated. The SnO_2 samples exhibited good behavior in UV-light absorption. These porous materials are suitable for use as catalysts, supports, and gas sensors.

Key words: hydrothermal synthesis; wormhole-like mesoporous tin dioxide; poly(ethylene glycol); light absorption property

二氧化锡 (SnO₂) 为 n 型宽带半导体氧化物,因 其具有良好的气敏性和耐腐蚀性而被广泛应用于气 敏传感器^[1]及锂电池的阳极材料^[2].同时它也是一种 性能优良的催化剂,不仅能催化正丁醇缩合生成辛 酮反应^[3]和一氧化碳或丙烷氧化反应^[4],还可与 Sb 构成复合氧化物 (Sb-Sn-O) 催化丙烯氧化生成丙烯 醛的反应^[5]; SnO₂ 也可用作载体担载 Au^[6], Pt^[7], SO₄^{2-[8]}或四磺基酞菁铜^[9]等活性组分,制成负载型

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067).

收稿日期: 2009-09-04.

联系人: 戴洪兴. Tel: (010)67396588; Fax: (010)67391983; E-mail: hxdai@bjut.edu.cn

基金来源:北京市教委创新团队 (PHR200907105) 和北京市教委科技发展计划重点项目暨北京市自然科学基金 (B 类)重点项目 (KZ200610005004).

催化剂,分别用于催化一氧化碳氧化、巴豆醛选择加 氢、对苯二酚烷基化和罗丹明 B 的可见光催化降解. 大量研究表明,催化剂或载体的比表面积对催化剂 活性影响很大.大多数已研究的 SnO₂催化剂或载体 是采用传统方法制备的块体材料,比表面积较低,而 介孔 SnO₂具有高的比表面积和优异的物理化学性 质^[10].因此,研究高比表面积的介孔 SnO₂的合成具 有重要意义.

目前,介孔 SnO₂的合成主要采用模板法^[11~18]、 溶胶-凝胶法^[19]和沉淀法^[20]等. Ulagappan 等^[11]利用 二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠为模板剂合成出介孔 SnO₂,但去除模板剂后产物的介孔结构坍塌. Yang 等^[12] 以氯化锡为锡源, 三嵌段共聚物 P123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀)为模板剂,利用溶剂蒸发诱导自 组装法制备出无机前驱体,并在350℃焙烧后合成 了介孔 SnO₂,其比表面积为 180 m²/g,平均孔径为 6.8 nm. Wang 等^[13]则以十六烷基三甲基溴化铵为模板 剂,氯化锡为锡源,氨水为碱源,于室温下水解、陈化 并经350°C 焙烧后制得了介孔 SnO₂,其比表面积为 343 m²/g, 平均孔径为 2.4 nm. 但该产物中仍残留少 量的表面活性剂且结晶度较低. 尽管介孔结构的稳 定性可以通过用磷酸处理介孔 SnO2 前驱体^[21]或掺 杂其它元素(如 Si^[22], Zn^[23]和 Sb^[24]等)等方法进行改 善,但方法繁琐且所得产物不纯.近年来,人们报道 了以聚乙二醇 (PEG) 为表面活性剂来合成 SnO2 纳 米晶体^[25-27]. 例如, Shen 等^[26]采用 PEG 辅助的水热 法获得了平均粒径为 50 nm 的 SnO2 晶体. Li 等^[27]采 用 PEG 和柠檬酸辅助的水热法制备了 SnO₂纳米晶 体,粒径为6nm,比表面积为206m²/g.

本文采用价廉且环保的 PEG 为模板剂,以氯化 锡为锡源,以尿素为碱源,经水热处理后制得了蠕虫 状介孔 SnO₂,利用多种技术表征了所得产物的物化 性质,考察了 PEG 分子量及浓度、水热温度和焙烧温 度对 SnO₂介孔结构的影响.

1 实验部分

1.1 介孔 SnO₂ 的制备

将一定量的 PEG (分子量分别为 4 000, 6 000 和 10 000) 溶于去离子水中, 加入适量 SnCl₄·5H₂O (AR), 于室温搅拌 2 h, 再加入尿素, 继续搅拌 0.5 h. 其中 SnCl₄:PEG:CO(NH₂)₂:H₂O 的摩尔比为 1:(0.01~0.06):

2:120. 将上述混合液转移至 100 ml 的自压釜中,体 积填充率为 80%. 将密封后的反应釜置于恒温箱中, 分别在 100, 120 和 160 °C 水热处理 29 h,然后让其自 然冷却至室温. 产物经过滤及去离子水洗涤(直至无 Cl⁻检出为止)后,再在 100 °C 干燥 24 h,得到的目标 产物记为 *x*SP(*y*)-*T*₁,其中 *x* 为 PEG 与 Sn 的摩尔比,*y* 为 PEG 的分子量,*T*₁为水热温度,S 为 SnO₂,P 为 PEG. 进一步考察介孔 SnO₂的热稳定性,将目标产物分别 于 350 和 450 °C 焙烧 2 h (升温速率 1 °C/min),所得产 物记为 *x*SP(*y*)-*T*₁-*T*₂,其中 *T*₂ 为焙烧温度.

1.2 介孔 SnO₂的表征

利用 Bruker/AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD)测定样品的晶相结构, Cu K_a辐射源, 电压 40 kV, 电流 35 mA, 扫描范围 10°~80°, 采用 (110) 晶面衍 射峰的半峰宽并由 Scherrer 公式计算晶粒粒径.利 用 Micromeritics ASAP 2020型比表面仪测定经 200 °C 脱气 5 h 所得样品的 N₂吸附-脱附等温线, 由 BET 法计算样品的比表面积, 根据脱附支数据并由 BJH 法计算样品的孔容和孔径分布.利用 JEOL-2010 型 透射电子显微镜 (TEM) 以及选区电子衍射 (SAED) 分别测定样品的孔结构和晶态.利用 Bruker TEN-SOR27 型红外光谱 (FT-IR) 仪测定样品的红外吸收 谱.利用 Shimadzu UV-2450 型紫外-可见光漫反射 光谱 (UV-Vis DRS) 仪测定样品的吸光性能, 扫描范 围为 200~500 nm.

2 结果与讨论

2.1 合成条件对 SnO₂介孔结构的影响

2.1.1 PEG 分子量的影响

图 1 为以不同分子量的 PEG 为模板剂所制得的 SnO₂ 样品的 XRD 谱. 与标准 SnO₂ 样品的 XRD 谱 (JCPDS 41-1445) 对照可知,所得样品均为金红石型 四方相 SnO₂. 图中 2*θ*=26.7°,33.9°和 52.0°处的峰分 别对应于 (110),(101) 和 (211) 晶面. 各样品的 XRD 峰强度略有不同,说明它们的结晶度有所差异. 制得 样品的衍射峰较宽,说明样品的粒径较小. 所得样品 的小角度 XRD 谱在 2*θ*=2° 左右的衍射峰较宽且强 度较弱,说明这些样品具有蠕虫状介孔结构.

表1列出了所合成SnO₂样品的织构参数.由表可知,以不同分子量的PEG为模板剂所得SnO₂样品的粒径均为4.5nm左右,表明PEG分子量对SnO₂产



图 1 SnO₂样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different SnO₂ samples. (1) 0.04SP(4000)-120; (2) 0.04SP(6000)-120; (3) 0.04SP(10000)-120; (4) 0.01SP(6000)-120; (5) 0.04SP(6000)-100; (6) 0.04SP(6000)-160; (7) 0.04SP(6000)-120-350; (8) 0.04SP(6000)-120-450. In the SnO₂ sample name *x*SP(*y*)- T_1 - T_2 , *x*, *y*, T_1 , and T_2 represent the PEG/Sn molar ratio, PEG molecular weight, hydrothermal temperature, and calcination temperature, respectively.

| Table 1 Structural parameters of unterent ShO ₂ samples | | | | |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------------|----------|
| | Surface | Average | Pore | Particle |
| Sample | area | pore size | volume | size* |
| | (m ² /g) | (nm) | (cm ³ /g) | (nm) |
| 0.04SP(4000)-120 | 100 | 2.6 | 0.06 | 4.5 |
| 0.04SP(6000)-120 | 142 | 3.6 | 0.13 | 4.6 |
| 0.04SP(10000)-120 | 147 | 3.1 | 0.11 | 4.5 |
| 0.01SP(6000)-120 | 161 | 2.6 | 0.07 | 4.2 |
| 0.02SP(6000)-120 | 145 | 3.1 | 0.12 | _ |
| 0.06SP(6000)-120 | 150 | 2.7 | 0.09 | _ |
| 0.04SP(6000)-100 | 161 | 2.6 | 0.04 | 3.3 |
| 0.04SP(6000)-160 | 85 | 5.4 | 0.15 | 10.3 |
| 0.04SP(6000)-120-350 | 89 | 3.5 | 0.10 | 6.6 |
| 0.04SP(6000)-120-450 | 56 | 5.4 | 0.11 | 9.7 |

表 1 SnO₂样品的织构参数

^{*}The particle size was calculated according to the Scherrer equation using the full width at half maximum intensity (FWHM) of the (110) plane.

物的晶粒尺寸影响较小. 这与 Devi 等^[28]报道的结论 类似.

图 2 为不同的 SnO₂样品的 N₂吸附-脱附等温线. 由图可知,在相对压力 *p*/*p*₀ = 0.4~0.8 范围, 0.04SP(6000)-120 和 0.04SP(10000)-120 样品的吸附-脱附等温线出现小滞后环,属于畸形的第 IV 型等温 线,表明这两个样品具有蠕虫状介孔结构^[29,30]. 0.04SP(6000)-120 样品的吸附-脱附等温线在 *p*/*p*₀ =



图 2 SnO₂样品的 N₂吸附-脱附等温线

0.9~1.0范围内还有一个窄的滞后环,表明该样品还存在少量大孔,可能是不同尺寸的介孔聚结体之间的空隙.0.04SP(4000)-120样品的曲线形状特征表明该样品可能兼有介孔和微孔结构.由表1可知,0.04SP(6000)-120和0.04SP(10000)-120样品的比表面积和孔容明显高于0.04SP(4000)-120样品的,说明采用具有较长乙氧基链的PEG为模板剂有利于获得较高比表面积的SnO₂. Devi等^[28]研究了以溶胶-凝胶法合成介孔TiO₂的影响因素,认为利用不同分子量的PEG所制得的TiO₂介孔结构的差异与PEG的次乙基链的构象不同有关.

图 3 给出了 0.04SP(6000)-120 和 0.04SP(10000)-120 样品的 TEM 照片及 SAED 图. 由图可清晰地观 察到由均匀纳米粒子聚结而成的蠕虫状介孔结构.





该孔结构与文献[23] 报道的介孔 SnO₂的相似. 在水 热条件下, Sn⁴⁺与尿素水解生成的氨水反应形成氢 氧化锡,或者 Sn⁴⁺直接水解生成 α-锡酸,再经脱水后 生成 SnO₂. PEG 分子能与氢氧化锡 (α-锡酸)或 SnO₂ 作用,以较弱的配位键方式吸附在氢氧化锡或 SnO₂ 的表面,形成类似冠醚状络合物,抑制了粒子的生长, 从而得到较为均匀的 SnO₂纳米粒子. SAED 图案中 出现多个清晰的电子衍射环,说明该样品呈多晶态. 由高分辨 TEM 照片可观察到若干 SnO₂纳米粒子的 晶格条纹,其(110) 晶面间距约为 0.33 nm, 与标准二 氧化锡样品的 XRD 谱 (JCPDS 41-1445) 中相同晶面 的晶面间距值 (0.34 nm) 相吻合.

为了考察模板剂 PEG 是否在所得介孔 SnO₂样 品中还有残留,本文测定了 0.04SP(6000)-120 样品的 FT-IR 谱,结果见图 4. 由图可知,位于 3 392 和 1 630 cm⁻¹的吸收峰分别归属为样品表面吸附水的-OH伸 缩振动和弯曲振动,位于 653 和 522 cm⁻¹的吸收峰归 属为 SnO₂ 的骨架振动^[31],除此之外,没有检测到可



归属为 PEG 的-CH₂和 C-O 键的特征吸收峰 (分别 位于 2874 和 1099 cm⁻¹附近). 这表明 PEG 模板剂已 完全被移除.

2.1.2 PEG 浓度的影响

由图1(4)可知,所得0.01SP(6000)-120样品具有 金红石型四方相结构(JCPDS 41-1445),其粒径为 4.2 nm(见表1),表明PEG浓度对SnO2晶粒粒径影响较 小. 但随着 PEG 浓度的增加,所制得 SnO₂的 XRD 峰 强度则显著增大,即结晶度明显提高.由图2可知, 0.01SP(6000)-120样品的 N2吸附-脱附等温线介于 I 型和 IV 型之间,表明该样品中既有介孔又有微孔. 0.02SP(6000)-120, 0.04SP(6000)-120 和 0.06SP-(6000)-120样品的N2吸附-脱附等温线为IV型,表明这三个 样品均为介孔材料.由表1可见,以不同浓度的PEG 为模板剂均可合成出比表面积较大的 SnO₂,其中 0.01SP(6000)-120样品的比表面积高达161 m²/g. 显 然,提高PEG浓度有助于降低产物的比表面积以及 增加孔径和孔容.这可能是由于 PEG 浓度的升高导 致所形成的胶束数目减少造成的^[32].图 5 为 0.01SP(6000)-120样品的TEM照片,由图可见,该样 品的孔结构与0.04SP(6000)-120样品的相似,仍呈蠕 虫状介孔结构.

2.1.3 水热温度的影响

在以 PEG(6000) 为模板剂和 PEG 和 Sn 摩尔比 为 0.04 的条件下,在不同水热温度下所制得 SnO₂样 品的 XRD 谱示于图 1 (2), (5) 和 (6) 中. 由图可见,该 三个样品皆表现为金红石型四方相晶体结构. XRD 峰强度随着水热温度的上升而增强,表明 SnO₂的结 晶度改善且粒径变大. 这一变化趋势符合 Ostwald



图 5 0.01SP(6000)-120 的 TEM 照片 Fig. 5. TEM images of the 0.01SP(6000)-120 sample.

熟化机制.由 Scherrer 公式计算出 0.04SP(6000)-100, 0.04SP(6000)-120 和 0.04SP(6000)-160 样品的晶粒 尺寸分别为 3.3, 4.6 和 10.3 nm (见表 1).

由图 2 (2), (7) 和 (8) 可知,由不同水热温度所制 得的 SnO₂样品的 N₂吸附-脱附等温线差别较大. 0.04SP(6000)-100样品显示出典型的 I型吸附等温线, 即当*p/p*₀小于 0.2 时, N₂吸附量迅速上升并趋于饱和, 说明该样品为微孔结构. 0.04SP(6000)-120 和 0.04SP(6000)-160样品的 N₂吸附-脱附曲线均为 IV 型,但滞后环由 H2 型转向 H3 型,表明孔道结构由蠕 虫状介孔转变为狭缝形孔^[33].由表 1 可知, 0.04SP(6000)-160 样品的比表面积远小于 0.04SP(6000)-160 样品的比表面积远小于 0.04SP(6000)-100和 0.04SP(6000)-100样品的,这可 能是因为在160[°]C水热处理时PEG 易与水分离所致^[34]. 由 0.04SP(6000)-100和 0.04SP(6000)-160样品的 TEM 照片和 SAED 图 (图 6) 可知,前者为孔度发达的 多晶蠕虫状介孔结构,而后者则主要由较大粒径的 粒子构成多晶粒间孔结构.这与 XRD 和 N₂吸附结 果一致.

2.1.4 焙烧温度的影响

图 1 (7) 和 (8) 给出了 0.04SP(6000)-120 样品于 350 和 450 °C 焙烧后的 XRD 谱. 由图可见, 焙烧后所 得 SnO₂ 产物均为金红石型四方相结构 (JCPDS 41-1445), 升高焙烧温度有助于改善样品的结晶度. 0.04SP(6000)-120-350 和 0.04SP(6000)-120-450 的粒 径分别为 6.6 和 9.7 nm (表 1), 小于文献[35]报道的介 孔 SnO₂ 晶粒的粒径.

在不同温度焙烧后所得 SnO₂样品的 N₂吸附-脱 附 等 温 线 如 图 2 (9) 和 (10) 所示. 由 图 可 知, 0.04SP(6000)-120-350 和 0.04SP(6000)-120-450 的吸 附-脱附等温线皆为 IV 型,具有不规则介孔结构特征. 当焙烧温度由 350 °C 升至 450 °C 时, SnO₂样品的比 表面积由 89 m²/g 降为 56 m²/g,平均孔径则由 3.5 nm 增至 5.4 nm (表 1),表明粒子长大后导致部分孔道消 失. 从焙烧后所得样品的 TEM 照片 (图 7)可观察到, 随着焙烧温度的升高, SnO₂粒子长大较为显著, 粒子



图 6 0.04SP(6000)-100 和 0.04SP(6000)-160 的 TEM 照片及 SAED 图 Fig. 6. TEM images and SAED patterns (insets) of 0.04SP(6000)-100 (a, b) and 0.04SP(6000)-160 (c).





聚集形成粒间孔. SAED 图中出现的多个清晰电子 衍射环进一步证实了焙烧过程可提高 SnO₂ 的结晶 度. 从高分辨 TEM 照片可估算出 SnO₂ 纳米粒子 (110) 晶面间距约为 0.32 nm, 接近于标准二氧化锡样品 (JCPDS 41-1445) 对应晶面的晶面间距值 (0.34 nm).

2.2 吸光性能

UV-Vis 谱是研究固体粉末吸光性能的有效技术.图 8 为 0.04SP(6000)-120 和 0.04SP(6000)-120-350 样品的UV-Vis 吸收谱.由图可见,这两个样品在200~400 nm 的紫外光区内有较强的吸收,且焙烧后样品的吸收强度高于焙烧前的,这是因为焙烧后样品的晶粒尺寸和粗糙度有所增大的缘故^[36].根据文献[37]报道的求算吸收边的方法,可得出0.04SP(6000)-120和0.04SP(6000)-120-350样品的吸收边分别位于343 和 383 nm,表明焙烧后的样品的



图 8 0.04SP(6000)-120 和 0.04SP(6000)-120-350 样品的 UV-Vis 谱

Fig. 8. UV-Vis spectra of 0.04SP(6000)-120 (1) and 0.04SP(6000)-120-350 (2).

光吸收发生了红移现象,这也与 SnO₂的粒径增大有 关^[38]. 值得注意的是,体相 SnO₂的吸收边 (350 nm) 介于以上两个介孔样品的吸收边之间.

3 结论

采用以聚乙二醇 (PEG) 为模板剂、氯化锡为锡 源、尿素为沉淀剂的水热法可直接合成出蠕虫状介 孔结构的四方相金红石型 SnO₂.该方法以水洗涤去 除模板剂,是一种简便的合成高比表面积的介孔氧 化物的新途径.蠕虫状介孔 SnO₂的适宜合成条件是 PEG 的分子量为 6 000, PEG 和 Sn 的摩尔比为 0.01, 水热温度为 120°C.在该条件下合成出的介孔结构 的 SnO₂ 的比表面积可达 161 m²/g,平均孔径为 2.6 nm; 450°C 焙烧后所得样品仍具有一定的介孔结构, 比表面积降至 56 m²/g. 焙烧前后所制得的 SnO₂样品 皆在紫外光区具有较强的吸收,且焙烧后样品的吸 收带红移.

参考文献

- Khodadadi A, Mohajerzadeh S S, Mortazavi Y, Miri A M. Sens Actuat B, 2001, 80: 267
- 2 Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, Maekawa Y, Miyasaka T. Science, 1997, **276**: 1395
- 3 Teterycz H, Klimkiewicz R, Łaniecki M. Appl Catal A, 2004, 274: 49
- 4 Harrison P G, Bailey C, Azelee W. J Catal, 1999, 186: 147
- 5 Caldararu M, Thomas M F, Bland J, Spranceana D. *Appl Catal A*, 2001, **209**: 383
- 6 Wang S, Huang J, Zhao Y, Wang S, Wang X, Zhang T, Wu S, Zhang S, Huang W. J Mol Catal A, 2006, 259: 245
- 7 Liberková K, Touroude R. J Mol Catal A, 2002, 180: 221
- 8 Zhou L, Xu B, Hua W, Yue Y, Gao Z. Catal Commun, 2008, 9: 2274

- 9 郭龙发, 潘海波, 沈水发, 黄金陵. 催化学报 (Guo L F, Pan H B, Shen Sh F, Huang J L. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 53
- 10 Zhao Q, Zhang Z, Dong T, Xie Y. J Phys Chem B, 2006, 110: 15152
- 11 Ulagappan N, Rao C N R. Chem Commun, 1996: 1685
- 12 Yang P D, Zhao D Y, Margolese D I, Chmelka B F, Stucky G D. *Nature*, 1998, **396**: 152
- 13 Wang Y D, Ma C L, Sun X D, Li H D. Mater Lett, 2001, 51:
 285
- 14 Qi L, Ma J, Cheng H, Zhao Z. Langmuir, 1998, 14: 2579
- 15 Ba J H, Polleux J, Antonietti M, Niederberger M. Adv Mater, 2005, 17: 2509
- 16 Wen Z H, Wang Q, Zhang Q, Li J H. Adv Funct Mater, 2007, 17: 2772
- 17 Chandra D, Mukherjee N, Mondal A, Bhaumik A. J Phys Chem C, 2008, 112: 8668
- 18 Che H W, Han S H , Hou W G, Liu A F, Yu X J, Sun Y Y, Wang S S. Microporous Mesoporous Mater, 2010, 130: 1
- 19 Toupance T, Babot O, Jousseaume B, Vilaça G. Chem Mater, 2003, 15: 4691
- 20 Gutiérrez-Báez R, Toledo-Antonio J A, Cortes-Jácome M A, Sebastian P J, Vzáquez A. *Langmuir*, 2004, 20: 4265
- 21 Shimizu Y, Jono A, Hyodo T, Egashira M. Sens Actuat B, 2005, **108**: 56
- 22 Zhu J, Tay B Y, Ma J. J Mater Process Technol, 2007, 192: 561
- 23 Wen Z H, Wang G, Lu W, Wang Q, Zhang Q, Li J H. Cryst Growth Des, 2007, 7: 1722
- 24 Hou K, Puzzo D, Helander M G, Lo S S, Bonifacio L D, Wang W D, Lu Z H, Scholes G D, Ozin G A. *Adv Mater*,

2009, **21**: 2492

- 25 Shoyama M, Hashimoto N. Sens Actuat B, 2003, 93: 585
- 26 Shen E, Wang C, Wang E , Kang Z, Gao L, Hu C, Xu L. Mater Lett, 2004, 58: 3761
- 27 Li Z, Shen W, Zhang X, Fang L, Zu X. Colloids Surf A, 2008, **327**: 17
- 28 Devi G S, Hyodo T, Shimizu Y, Egashira M. Sens Actuat B, 2002, 87: 122
- 29 Mamak M, Coombs N, Ozin G A. Chem Mater, 2001, 13: 3564
- 30 Blin J L, Lesieur P, Stébé J M. Langmuir, 2004, 20: 491
- 31 Sun S H, Meng G W, Zhang G X, Gao T, Geng B Y, Zhang L D, Zuo J. Chem Phys Lett, 2003, 376: 103
- 32 Guo W, Luo G S, Wang Y J. J Colloid Interface Sci, 2004, 271: 400
- Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquérol J, Siemieniewska T. *Pure Appl Chem*, 1985, 57: 603
- 34 Gu Y Y, Feng S S, Li J L, Gu X K, Wang M J. J Rare Earths, 2007, 25: 710
- 35 Toupance T, Hamzaoui H E, Jousseaume B, Riague H, Saadeddin I, Campet G, Brotz J. Chem Mater, 2006, 18: 6364
- 36 Zhou M, Yu J, Liu S, Zhai P, Jiang L. J Hazard Mater, 2008, 154: 1141
- 37 Provenzano P L, Jindal G R, Sweet J R, White W B. J Luminescence, 2001, 92: 297
- 38 Korosi L, Papp S, Meynen V, Cool P, Vansant E F, Dekany I. Colloids Surf A, 2005, 268: 147