

• 研究论文 •

甲醇重整反应中 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂纳米 Pt 粒径与催化性能关系研究

毕迎普^{a,b} 吕功煊^{*a} 耿东生^a 毕玉水^a

(^a中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

(^b中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 利用硝基甲烷还原法在室温条件下得到了纳米 Pt 粒径可控的负载 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 并利用甲醇重整反应为反应探针考察了 Pt 粒径与催化反应性能之间的关系, 发现催化反应的性能与负载贵金属颗粒粒径之间存在明显的相关性. 通过透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、程序升温还原(TPR)等测试手段对催化剂进行表征, 发现纳米 Pt 的粒径大小不但影响甲醇重整反应的活性, 同时也影响反应的选择性, 即催化剂的催化性能与负载贵金属粒径之间存在明显的尺度效应.

关键词 pH 值; 硝基甲烷; Pt/ γ -Al₂O₃; 粒径; 甲醇重整

Correlation of Activity and Size of Pt Nanoparticles for Methanol Steam Reforming over Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts

BI, Ying-Pu^{a,b} LÜ, Gong-Xuan^{*a} GENG, Dong-Sheng^a BI, Yu-Shui^a

(^a State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(^b Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract γ -Al₂O₃ supported size controlled platinum nanoparticle catalysts synthesized by reduction of H₂PtCl₆ solution with nitromethane at room temperature have been investigated for steam reforming of methanol as a reaction probe. Experimental results indicated that the activities and selectivities of the Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts are dependent on size of Pt nanoparticles. The catalysts were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction and temperature programmed reduction. The results of characterization and catalytic reaction confirmed the size dependence of Pt nanoparticles for methanol reforming.

Keywords pH; nitromethane; Pt/ γ -Al₂O₃; nanoparticle size; steam reforming of methanol

尺寸介于 1~100 nm 范围的纳米金属粒子具有许多独特的催化性能^[2~7], 特别是负载了纳米尺度的贵金属颗粒的催化剂表现出很强的尺度依赖性质(*particle size dependent properties*), 如负载纳米金催化剂对一氧化碳的氧化活性与纳米金颗粒尺寸之间就存在明显的对应关系^[8,9]. 贵金属催化剂在催化工业中占有非常重要的地位, 如在重整、裂解、加氢和异构化等工艺中都大量使用贵金属负载催化剂. 因此研究尺度依赖的催化性质

是否具有普遍性, 对于贵金属的催化剂设计和制备具有重要意义.

目前, 研究者已用多种方法制备金属纳米粒子催化剂, 如还原合成 Au, Pt, Pd, Ru, Co, Ni 以及多种双金属催化剂^[1,10~17]. 最普遍的方法是利用 H₂ 还原负载了金属盐的催化剂前驱体或利用具有还原性的有机物还原溶液中金属盐离子. 氢气还原法虽然能够获得分散度很高的负载贵金属纳米颗粒, 但是很难在贵金属负载量相同

* E-mail: gxlu@ns.lzb.ac.cn; Tel: 0931-4968178.

Received July 1, 2004; revised November 2, 2004; accepted January 1, 2005.

国家重点基础研究发展规划 973 (No. G20000264) 资助项目.

的条件下获得不同粒径及粒径可控的担载催化剂. 同样, 甲醛还原法虽然可以得到担载在活性碳上纳米级的金属粒子^[18], 也无法做到粒径可控. 近年来的研究发现, 加入一些稳定剂如有机配合物^[19]、壳聚糖^[20,21]、表面活性剂^[22~26]等有助于合成粒径小的纳米贵金属粒子.

影响纳米金属形状控制合成的因素比较复杂, 目前普遍认为, 纳米粒径的特定形状是由于晶体生长过程中的表面晶面淘汰所致^[27], 添加的稳定剂可防止纳米 Pt 晶粒聚沉以及在特定晶面上发生选择性吸附. El-Sayed 等^[28]认为聚合物在纳米粒子合成过程存在两种作用: 抑制金属纳米粒子进一步生长, 使之保持较小的粒径; 阻止粒子间由于晶核的范德华力造成的聚集, 有利于形成单层分布.

由于用聚合物、配合物或表面活性剂作稳定剂还原合成纳米 Pt 过程中, 加入的大量有机化合物在焙烧过程中较易发生积碳, 致使其催化活性降低, 因此去除这些大分子有机化合物同时又保持原合成的纳米粒子的尺寸、形貌和晶面特征一直是阻碍纳米离子催化性能研究的核心问题. 若在焙烧前去除稳定剂, 则需要多个步骤, 非常烦琐^[29]. 有实验证明, 通过调控溶液的 pH 值, 用硝基甲烷还原贵金属盐溶液, 可以方便地得到粒径可控的贵金属纳米粒子^[30]. 我们参照文献方法, 通过控制溶液 pH, 用硝基甲烷还原 H₂PtCl₆ 溶液中的金属 Pt 离子, 得到了不同粒径的金属纳米 Pt 粒子, 可以方便地制成可控粒径的 Pt 纳米粒子.

本文利用甲醇重整反应为反应探针, 发现催化剂的反应活性和产物选择性与担载在催化剂上的 Pt 金属颗粒粒径有显著的对应关系. 同一担载量情况下, 粒径越小, 催化活性越高, 表明担载在 γ -Al₂O₃ 上的金属 Pt 具有明显的粒径控制性质行为, 即当 Pt 的担载量相同条件下, Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂甲醇重整性能依赖于 Pt 纳米粒子的尺寸, 这个结果对于贵金属催化剂制备化学研究具有重要意义.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂用还原浸渍法制备. 在适宜浓度的 H₂PtCl₆ 溶液中添加稍过量的硝基甲烷, 然后将溶液的 pH 分别调节至 8, 10, 13, 搅拌 24 h, 溶液颜色分别为浅黄、深红、金黄. 然后取适量溶液与 γ -Al₂O₃ 浸渍, 过滤、烘干, 然后 350 °C 焙烧活化 3 h 时备用, 即得担载量为 0.05 % Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂. 根据还原时的 pH 不同, 在 pH 8, 10, 13 条件下得到的催化剂编号分别为 Pt-8, Pt-10, Pt-13.

1.2 催化剂表征

用 JEM1200EX 型透射电子显微镜(日本电子光学公司)测定样品的局部形貌, 加速电压为 80 kV. 在 D/max-RB 型 X 射线衍射仪上测定催化剂 XRD 谱图, 采用 Cu K α 射线(0.15418 nm), 管压为 50 kV, 电流为 60 mA, 2 θ 为 10°~80°. 程序升温还原 H₂-TPR 步骤如下: 将 0.5 g 催化剂, 通入 5% H₂ (99.99%) 和 95% Ar (99.99%) 的混合气还原, 流量 40 mL/min, 由室温升至 650 °C (10 °C/min), 利用自改装气相色谱仪进行在线检测, 得 H₂-TPR 图谱.

1.3 催化剂评价

催化反应在微型固定床反应装置进行, 催化剂用量为 10 g, 用玻璃球分散催化剂, 通入 H₂ (40 mL/min) 和 N₂ (40 mL/min) 于 350 °C 还原催化剂 2 h, 然后于设定温度下, 通 CH₃OH 和 H₂O 的混合物(100/62, V/V), 流量 0.25 mL/min, 进行催化活性评测, 测定温度范围为 250~400 °C. 利用气相色谱仪分析产物: 13X 分子筛填充柱分离 H₂, N₂, O₂, CO(热导检测); Porapark Q 填充柱分离 N₂, O₂, CO₂(热导检测); Porapark Q 毛细管柱分离(CH₃O)₂O, HCOOCH₃, CH₃OH(氢火焰检测); 以 N₂ 为外标物标定 CH₃OH 及反应生成的(CH₃O)₂O, HCOOCH₃, H₂, N₂, O₂, CO, CO₂ 等物质.

2 结果与讨论

2.1 通过调节体系 pH 值还原制备不同粒径的 Pt 纳米颗粒

本文分别在溶液 pH 值为 8, 10, 13 条件下用硝基甲烷还原 H₂PtCl₆ 溶液, 得到 Pt 纳米颗粒. 室温条件下 H₂PtCl₆ 溶液很容易被还原, 溶液的颜色发生明显变化. 溶液的颜色从金黄色转变为褐色、黑色等颜色. 还原反应通常在几小时内即可完成, 为便于比较, 本文将还原反应时间统一为 24 h. 反应完成后, 得到的金属纳米颗粒溶胶非常稳定, 在实验的时间范围内, 未观察到颗粒聚集及沉淀现象. 笔者利用透射电镜(TEM)对合成 Pt 纳米粒子粒径进行了测定, 结果如图 1a, 1b, 1c 所示. 由图可见, 当 pH 值为 8 时, 得到的 Pt 颗粒的粒径分布范围 42~56 nm 之间, 以 46~52 nm 范围内的颗粒为多; 当 pH 值为 10 时, 颗粒的粒径分布范围介于 18~30 nm 之间, 但以 24~26 nm 之间的颗粒为多; 当 pH 为 13 时, 颗粒粒径分布范围介于 1~6 nm 之间, 以 3~4 nm 的颗粒较多. 在 pH 从 8 到 13 范围内, 随着 pH 值的增加, 得到的金属纳米 Pt 粒径由 50 nm 左右降至 3 nm 左右, 这表明可以通过调节溶液的 pH 值, 得到不同粒径的金属纳米颗粒, pH 值越大, 得到的 Pt 粒径越小. Pt 纳米粒子

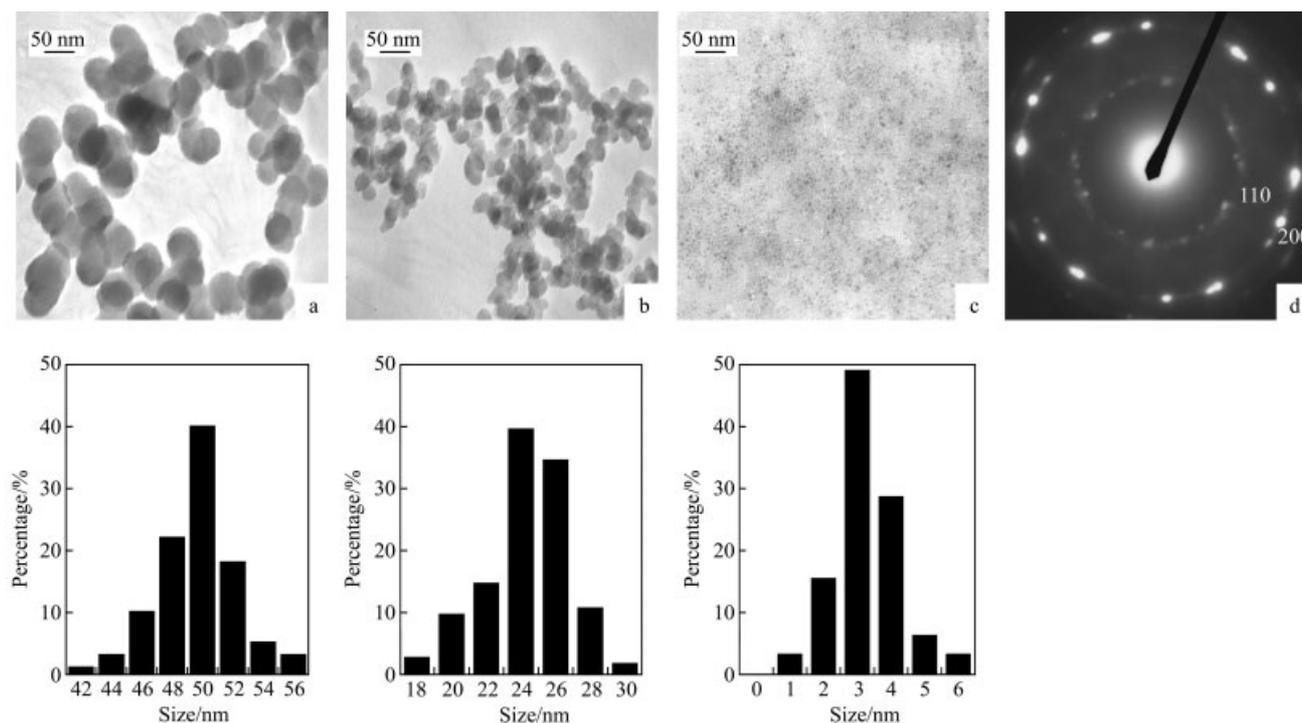


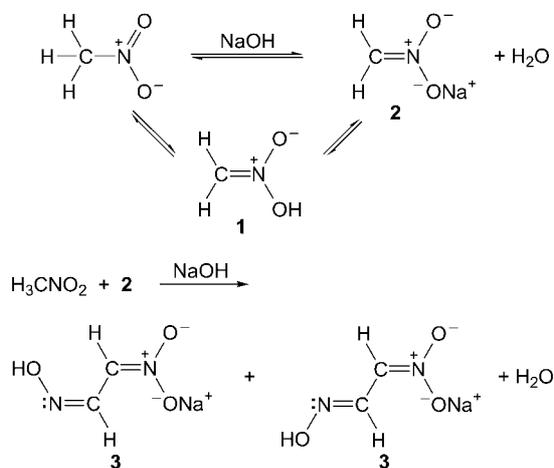
图1 不同 pH 值还原合成 Pt 粒子的 TEM 照片

Figure 1 TEM images of Pt nanoparticles at different pH conditions

(a) pH=8, (b) pH=10, (c) pH=13 and (d) SAED pattern of the Pt nanoparticles (pH 13)

粒径由小到大的顺序依次为: 3~4 nm (pH=13) < 24~26 nm (pH=10) < 46~52 nm (pH=8).

已有文献表明^[31], 硝基甲烷与不同浓度 NaOH 反应生成不同中间物, 其平衡浓度受溶液 pH 值控制. 当 pH 值较低时, 中间物种主要以 **2** 形式存在, 当 pH 值较高时, 中间产物主要以 **3** 形式存在 (Scheme 1). 物种 **3** 有一对孤对电子, 因而具有较强的还原性, 而物种 **1** 还原性较弱, 不同还原能力的物种可得到不同粒径的金属纳米颗粒. 笔者推测在 pH 值较低时, 由于 **1** 的还原性较弱, 还原反应初期所得 Pt 晶核较少, 晶体主要在较少的晶核



Scheme 1

上生长, 易生成较大颗粒. 而 pH 值较高时, 反应速度较快, 所得晶核较多, 晶体生长的晶核点大大增加, 所得 Pt 纳米粒子较小.

笔者还发现还原反应温度升高可加快还原反应速率, 与室温还原相比, 40 °C 反应时溶液颜色在短时间内即转变为黑色. 但与室温条件下还原得到的金属纳米颗粒粒径相比, 并未观察到明显的不同. 本文还考察了不同反应气氛对还原反应的影响, 发现在无氧条件下还原的催化剂的活性与有氧还原的催化剂有很大差异. 有氧还原的催化剂活性要明显高于无氧条件下还原的催化剂, 但 O₂ 作用机理目前尚不清楚.

延长还原反应时间, 并未导致明显的颗粒粒径变化, 图 2 给出 pH 为 8 时不同反应时间段得到的 Pt 粒径大小, 发现在不同的时间段得到的粒径差别不大. pH 为 10 和 13 也得到同样的结果. 说明一旦金属纳米颗粒被还原, 就可以稳定存在, 纳米 Pt 晶核在搅拌过程中不随搅拌时间的增加而发生聚积.

2.2 担载金属纳米颗粒的催化剂的透射电镜结果 (TEM)

金属纳米颗粒溶胶合成后, 即与计算量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体混合浸渍, 待浸渍完成后, 经过干燥、焙烧得到担载了纳米金属粒子的 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 为考察在浸渍过程、干燥过程和焙烧过程中金属颗粒的粒径变化, 作

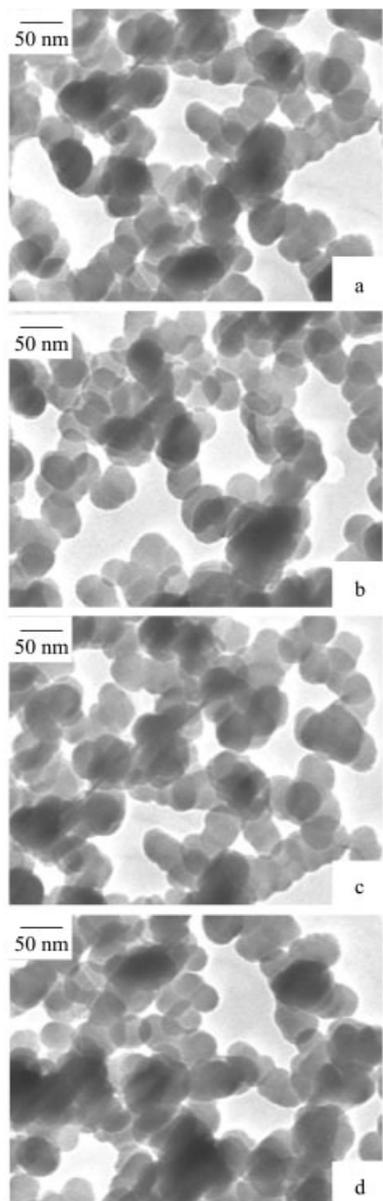


图2 不同搅拌时间还原合成 Pt 粒子的 TEM 照片

Figure 2 TEM images of Pt particle in different stirring time

(a) 24 h, (b) 16 h, (c) 10 h, (d) 1 h

者取不同阶段的催化剂进行了 TEM 观察, 结果如图 3 所示. 图为 Pt/ γ -Al₂O₃ 于 350 °C 空气中焙烧 3 h 和 350 °C 条件下 H₂ 还原 2 h 后 TEM 图. 由图 3 我们可看出, pH 为 8, 10, 13 时催化剂在焙烧和还原后在表面负载的催化活性中心分散度依次增加, 而 Pt 粒径与金属纳米颗粒溶胶相比, 负载于 γ -Al₂O₃ 上的纳米 Pt 粒径稍大于纳米 Pt 颗粒溶胶, 可能是由于焙烧等原因引起金属纳米 Pt 颗粒烧结与增长. 由图 3 说明 pH 增加, 分散度增加, 这可能是该催化剂具有较高的催化活性的原因之一.

2.3 负载不同 pH 值条件下还原的金属纳米颗粒的催化剂 TPR 结果

负载不同条件下还原的 Pt 金属纳米颗粒的催化剂

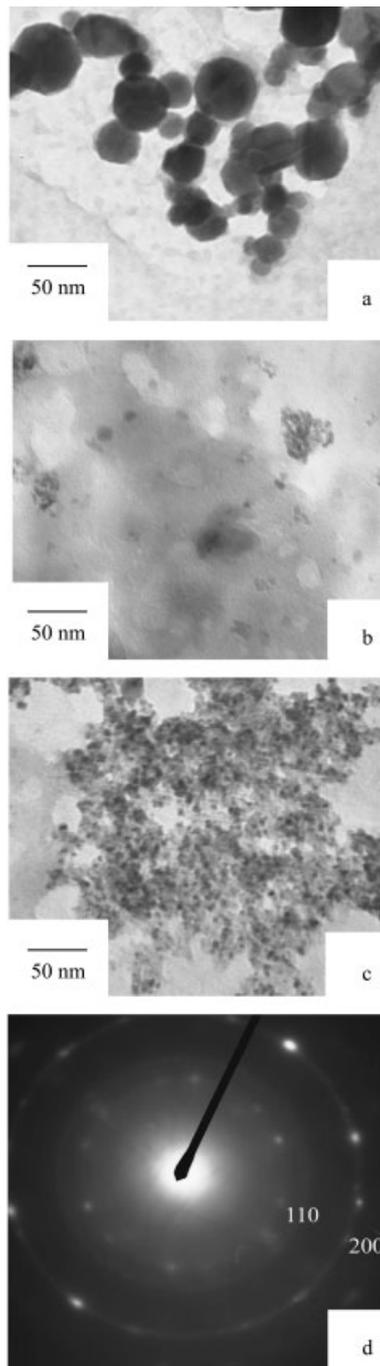


图3 负载不同纳米 Pt 颗粒 Al₂O₃ 催化剂浸渍焙烧后还原的 TEM 结果

Figure 3 TEM images of Pt/Al₂O₃ catalysts deposited with different diameter Pt nanoparticles

(a) pH=8, (b) pH=10, (c) pH=13 and (d) SAED pattern of the Pt/Al₂O₃ (pH=13)

TPR 结果如图 4 所示. 由图 4 可看到, pH 值为 13 时还原得到的 Pt 并经浸渍制得的 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂还原温度最大值在 400 °C 左右, 呈现为一强而尖锐峰; pH 为 10 还原得到的纳米 Pt 金属颗粒浸渍得到的 Pt/Al₂O₃ 催化剂的 TPR 为一宽而低矮的峰, 还原峰位于温度 360~380 °C 之间; pH 为 8 条件下还原得到的 Pt 纳米颗粒制备的 Pt/ γ -Al₂O₃ 其 TPR 峰宽化更为严重, 氢的还原峰起始于

200 °C左右, 逐渐开始增加, 至 300 °C左右出现一个最大值, 而后逐渐下降. 从 TPR 图还可以看出, 不同 pH 值条件下得到的担载 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂还原峰值有很大的差别, TPR 峰面积也有较大差异, 催化剂中 Pt 纳米颗粒的大小和分布不同, 形成 PtO_xCl_y 物种不同, 由于其中氧和氯都能被 H₂ 还原, 消耗氢总量不同, 故还原峰面积有较大差异. 图 4 结果同时说明, 不同 pH 下制备的催化剂, 粒径越大, 越较易还原, 这与前人所得结果相符^[32].

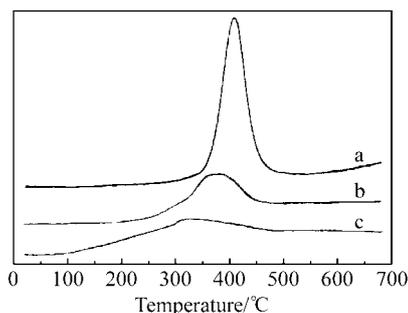


图 4 不同 pH 下制备的催化剂 Pt/ γ -Al₂O₃ 的 TPR 图谱
Figure 4 TPR profiles of the catalysts Pt/ γ -Al₂O₃ obtained at different pH

(a) pH=13; (b) pH=10; (c) pH=8

考虑到所使用的 Pt 化合物经硝基甲烷还原后可能形成氯氧铂化合物, 因此担载了纳米 Pt 催化剂的 TPR 图呈现出部分氯氧铂的特征. Hwang 和 Yeh 认为如果是大颗粒 PtO_xCl_y, 还原温度应在 150~300 °C, 而高分散的 PtO_xCl_y 还原温度在 300~400 °C 之间^[33], 并且认为 PtO_xCl_y 在载体表面是以弥散状态存在. 我们也认为 γ -Al₂O₃ 表面负载的 PtO_xCl_y 物种是以弥散状态存在, 并且与图 5 XRD 谱图没有观察到 Pt 的新的物种相一致. 这个结果也证明不同还原条件得到的 Pt 纳米颗粒即使在其担载到载体上之后, 也保持了相应的分布形态, 比较稳定.

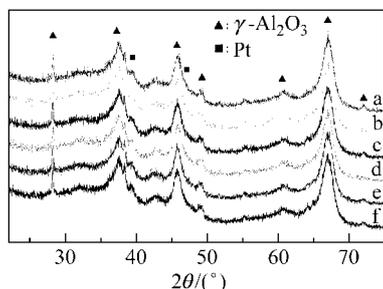


图 5 担载了不同 pH 条件制备的 Pt 纳米颗粒 Pt/ γ -Al₂O₃ 的催化剂的 XRD 图谱

Figure 5 XRD patterns of Pt/ γ -Al₂O₃ prepared at different pH (a) Fresh Pt/ γ -Al₂O₃ (pH=8); (b) fresh Pt/ γ -Al₂O₃ (pH=10); (c) fresh Pt/ γ -Al₂O₃ (pH=13); (d) Pt/ γ -Al₂O₃ pH=8 after calcined and H₂ reduction; (e) Pt/ γ -Al₂O₃ (pH=10) after calcined and H₂ reduction; (f) Pt/ γ -Al₂O₃ (pH=13) after calcined and H₂ reduction

2.4 不同 pH 值条件制备的担载 Pt 催化剂的 XRD 结果

本文测定了不同 pH 条件下还原得到的担载纳米 Pt 催化剂的 XRD. 不同催化剂都呈现了载体 γ -Al₂O₃ 的衍射峰, 与此同时, 也观察到很弱的 Pt 的特征衍射峰. 在所测定的样品中, 未观察到其他的物相, 也未观察到 Pt 与载体 Al₂O₃ 生成新的物相或化合物.

2.5 不同 pH 值条件制备的担载 Pt 催化剂的甲醇重整反应活性评价结果

本文利用甲醇重整反应考察了不同条件下制备的担载纳米 Pt 颗粒的催化剂对于甲醇重整反应制取氢气的反应性能, 图 6 给出了在不同催化剂上甲醇转化率. 随着制备 Pt 纳米颗粒时的 pH 增加, 所得到的催化剂在不同温度下甲醇重整的反应活性也出现明显差别, 担载了 pH 为 13 还原得到纳米 Pt 颗粒的催化剂明显优于其它两种催化剂, 在 400 °C 时, CH₃OH 转化率达到 100%, 在同一温度下在 pH 值为 8 和 10 条件下还原制备 Pt/Al₂O₃ 转化率只有 30% 和 50%. 300 °C 时 pH 10 还原得到的催化剂略优于 pH 8 条件下得到的催化剂, 而在 400 °C 时 pH 为 10 时还原得到的催化剂则表现出略高的活性.

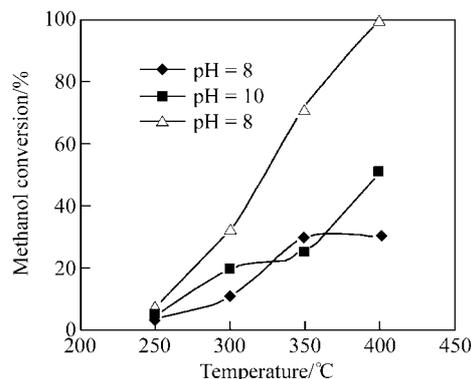


图 6 不同 pH 值还原制备 Pt/ γ -Al₂O₃ 的甲醇转化率与温度关系
Figure 6 Effect of temperature on methanol conversion over Pt/ γ -Al₂O₃ prepared at different reduction pH values

表 1 给出了不同条件下制备的催化剂对于甲醇重整反应的制氢及 CO, CO₂ 生成速率, 同时给出了不同催化剂对生成 H₂, CO 和 CO₂ 的转化频率, 与氢的转化频率随 Pt 还原 pH 值改变有相同的变化趋势. 可以看出, 对于氢的生成速率而言, 400 °C 时 pH 13 时制备的催化剂明显优于其他的催化剂, 各催化剂活性依照 pH 由小到大的顺序逐渐增加. 考虑到前文中已经发现, 在同样的担载量情况下, pH 由小到大的变化与 Pt 纳米颗粒粒径由大到小变化相对应, 因此不同催化剂的活性差别与 Pt 纳米颗粒的直径变化直接相关, 即小的颗粒粒径对应高的重整活性. 简而言之, 担载 Pt 催化剂具有明显的金属

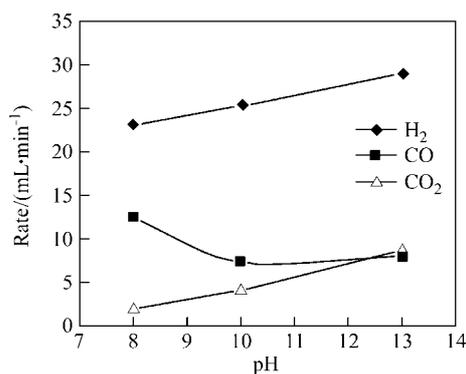


图8 水洗对 Pt/γ-Al₂O₃ 甲醇水蒸气反应产物生成速率的影响
Figure 8 Rate of production of steam reforming of methanol over Pt/γ-Al₂O₃ after washing with water

径不同, 粒径影响纳米 Pt 晶面, 粒径较小的纳米 Pt 具有明显的 110 面衍射环, 使其对 CO₂ 有较好的选择性, 而粒径较大的纳米 Pt 不具有明显的 110 面, 对 CO₂ 的选择性较低, 而对 CO 的选择性较高. 据此笔者相信甲醇在纳米 Pt/γ-Al₂O₃ 上反应为结构敏感反应, 由于还原时 pH 值影响了纳米 Pt 粒径, 进而影响了其晶面取向, 最终决定了催化剂的活性和选择性, 即催化剂性质表现出显著的尺度依赖特性.

3 结论

在甲醇重整制氢反应中, Pt/γ-Al₂O₃ 催化剂的反应活性与选择性与担载在催化剂上的 Pt 金属颗粒粒径有显著的对应关系, 担载在 γ-Al₂O₃ 上的金属 Pt 具有明显的粒径控制性质行为. 在 Pt 的担载量相同的条件下, Pt/γ-Al₂O₃ 催化剂甲醇重整性能依赖于 Pt 纳米粒子的颗粒尺寸.

References

- Ahmadi, T. S.; Wng, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science* **1996**, *272*, 1924.
- Prabhuram, J.; Wang, X.; Hui, C. L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11057.
- Park, S.; Xie, Y.; Weaver, M. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6654.
- Sun, S. H.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989.
- Tanori, J.; Pileni, M. P. *Langmuir* **1997**, *13*, 639.
- Filankembo, A.; Pileni, M. P. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *164*, 260.
- Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, *298*, 2176.
- Haruta, M.; Date, M. *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 427.
- Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153.
- Miyazaki, A.; Nakano, Y. *Langmuir* **2000**, *16*, 7109.
- Henglein, A.; Giersig, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6767.
- Henglein, A.; Ershov, B. G.; Malow, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14129.
- Zhou, Y.; Wang, C. Y.; Zhu, Y. R.; Chen, Z. Y. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2310.
- Milligan, W. O.; Morriss, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3461.
- Wang, Y.; Ren, J. W.; Deng, K.; Gui, L. L.; Tang, Y. Q. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1622.
- Bradley, J. S.; Tesche, B.; Busser, W.; Maase, M.; Reetz, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4631.
- Chen, C. W.; Serizawa, T.; Akashi, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2232.
- Moingo, R. *Org. Synth.* **1955**, *3*, 181.
- Brugger, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2923.
- Adlim, M.; Abu, B. M.; Liew, K. Y. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *212*, 141.
- Yang, B.; Lu, Q.; Wang, Y.; Zhuang, L.; Lu, J.; Liu, P.; Wang, J.; Wang, R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3552.
- Duff, D. G.; Edwards, P. P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15934.
- Shihayama, M.; Mizutani, S. Y.; Normura, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2019.
- Harfenist, S. A.; Wang, Z. L.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13904.
- Miu, C. X.; Xie, Z. K.; Chen, Q. L.; Somorjai, G. A., *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1781 (in Chinese). (缪长喜, 谢在库, 陈庆龄, Somorjai G. A., 化学学报, **2003**, *61*, 1781.)
- Yu, Y. T.; Xu, B. Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1781 (in Chinese). (于迎涛, 徐柏庆, 化学学报, **2003**, *61*, 1781.)
- Mullin, J. W. *Crystallization*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1993**, p. 172.
- Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1161.
- Prabhuram, J.; Wang, X.; Hui, C. L.; Hsing, I.-M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11057.
- Zhuang, L.; Chen, X. G.; Lu, J. T. *Chin. Patent*, Appl. No. 03128328.4 (in Chinese). (庄林, 陈西贵, 陆君涛, 中国专利, 申请号 03128328.4.)
- Lima, E.; Laspéras, M.; Ménorval, L.-C.; Tichit, D. *J. Catal.* **2004**, *223*, 28.
- Carvalho, L. S.; Pieck, C. L.; Rangel, M. C.; Figoli, N. S.; *Appl. Catal. A* **2004**, *269*, 91.
- Hwang, C. P.; Yeh, C.-T. *J. Catal.* **1999**, *182*, 48.
- Ito, S. I.; Tomishige, K.; Kunimori, K. *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 499.
- Grant, A. W.; Larsen, J. H.; Perez, C. A.; Lehto, S. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 9273.
- Takezawa, N.; Iwasa, N. *Catal. Today* **1997**, *36*, 45.
- Miyao, T.; Yamauchi, M.; Naito, S. *Catal. Today* **2003**, *87*, 227.
- Iwasa, N.; Mayanagi, T.; Nomura, W. *Appl. Catal. A* **2003**, *248*, 153.