



· 导读版 ·

Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science:

The Issue of Size Control

金属纳米簇

——催化与材料科学中的功能基元

B. Corain, G. Schmid, N. Toshima



科学出版社

www.sciencep.com

Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials

Science: The Issue of Size Control

**金属纳米簇——催化与材料
科学中的功能基元**

B. Corain
G. Schmid
N. Toshima



科学出版社

北京

图字: 01-2008-3365 号

This is an annotated version of

Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control

B. Corain, G. Schmid, N. Toshima

Copyright © 2008 Elsevier Inc.

ISBN-13: 978-0-444-53057-8

All rights reserved.

No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopy, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher.

AUTHORIZED EDITION FOR SALE IN P. R. CHINA ONLY

本版本只限于在中华人民共和国境内销售

图书在版编目(CIP)数据

金属纳米簇——催化与材料科学中的功能基元: 英文/(意)科瑞恩(Corain, B.)等著. Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control. —影印本. —北京: 科学出版社, 2008
ISBN 978-7-03-022495-8

I. ①金…②M… II. 科… III. 金属-纳米材料-研究-英文
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 102454 号

责任编辑: 邹 凯 霍志国/责任印制: 钱玉芬/封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2008 年 8 月第一次印刷 印张: 29 3/4

印数: 1—1 500 字数: 705 000

定价: 99.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈双青〉)

导 读

催化与材料科学对于世界经济的可持续性发展至关重要,大量的理论与实验研究成果已向人们昭示了金属纳米簇是构筑众多功能体系的理想基元。金属纳米簇是小尺寸的金属微粒,其较为稳定的常见存在形式为金属胶体和负载于载体之上的金属粒子。金属纳米簇的性质不仅取决于其组成、结构、形貌、表面修饰剂及所处的环境等因素,而且与其尺寸密切相关。在过去 100 多年中,此类微小的金属物种受到了科学界的广泛重视,它们不仅是探索许多介观领域基本规律的良好模型,而且在催化与材料科学领域中有着重要应用价值。纳米科技极大地丰富与深化了人们对介观领域基本规律的认识,有力地推动了物理学、化学、生命科学与材料科学等多学科间的交叉与融合,已成为当今最活跃的研究领域之一。在过去数十年间,随着纳米科技的迅速发展,关于金属纳米簇的基础理论研究与应用技术开发取得了一系列重要成果。透射电子显微镜和扫描探针显微镜及多种谱学技术为人们在原子和纳米尺度上研究金属及合金纳米簇的结构与性质关系提供了有效的途径。由于量子尺寸效应,当尺寸减小到纳米量级的下限(约 1~3nm)时,金属纳米簇将表现出类似半导体的能带结构,关于此类本征性质的研究推动了纳米电子学的发展。金纳米粒子已被广泛用于临床免疫分析,关于金属纳米簇等离子共振吸收及拉曼增强效应与结构关系的研究,对于发展新型纳米结构生物传感器具有现实意义。金属纳米簇的一维、二维及三维组装,不仅是纳米结构构筑方法学的重要课题,也是发展超高密度磁记录材料及高灵敏度传感器的重要基础之一。继配位俘获法被广泛用于金属纳米簇组装之后,近年来利用 DNA、抗体等生物分子间的特异性结合及生物材料的模板效应进行金属纳米簇组装的研究,为发展生物传感技术、研究纳米生物安全性等问题提供了新的思路。与此同时,铂金属纳米簇对超氧自由基及羟基自由基的高效清除能力及其保健功能与生物安全性正在引起社会的关注。与金属纳米簇密切相关的纳米生物学研究在其发展的初始阶段已展示出强大的生命力和广阔的应用前景。

金属纳米簇在催化领域中的应用实例不胜枚举。石油精炼,汽车尾气净化,大量的精细化工过程,航天器调姿发动机、燃料电池催化电极,生物质能源开发与利用催化剂等众多涉及国计民生的催化体系均离不开负载型金属纳米簇。从某种意义上讲,催化工业是最早大规模使用金属纳米簇的行业。纳米科技的进步为催化基础理论与高效催化体系的研发提供了新的机遇。以金属纳米簇胶体为代表的准均相催化剂建立了均相催化与复相催化间的桥梁,为人们认识金属纳米簇的本征催化性质提供了现实的途径。许多金属及合金纳米簇的宏量合成、结构控制、表面修饰与组装方法等方面的研究成果已为其产业化应用扫除了障碍。金属纳米簇与载体的相互作用对催化性能的影响是催化领域长期以来关注的课题,利用结构可控的金属纳米簇与载体组装复相催化剂,进而研究其构效关系,不仅有利于深入了解此类作用的本质及其影响催化性能的机制,而且为设计、合成高效金属催化剂提供了新的途径。利用液相或气相合成法预先控制金属和多金属纳米簇粒子的结构,使之负载于结构特定的载体之上,将使人们可以更为精确地调控

金属纳米簇基催化剂的催化选择性与催化活性，提高其稳定性。金属催化剂研究领域正在经历意义深远的变革，它将摒弃类似“炒菜”的传统研发模式，步入以功能为导向，以结构设计和精确控制为手段，以本征性质为基础，以理论计算为辅助的分子工程研发时代。

中国正在努力促进国民经济可持续性发展。新型金属纳米簇基催化剂在新能源开发、资源高效利用，精细化学品生产、节能减排与环境治理等方面将发挥越来越大的作用。中国科学家在金属纳米簇基新材料与催化剂的基础与应用基础研究中多有建树，许多重要的创新性研究成果已受到国际学术与产业界专家的广泛认同与重视，我们相信随着国家综合实力的进一步提升，对相关领域基础研究与产业化投入的不断加强，在科研工作者及工程技术人员的共同努力下，金属纳米簇基新材料和催化剂的基础研究与产业化将在中国继续蓬勃发展。

我们感谢 Elsevier 公司于 2008 年出版“Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control”，这是一部论述金属纳米簇相关基础理论、结构调控方法学和物性研究成果的优秀著作。本书的 3 位主编（B. Corain 教授、G. Schmid 教授、N. Toshima 教授）都是长期从事金属纳米簇研究的著名科学家，许多该领域的优秀学者为本书贡献了精彩的章节，正是他们无私的奉献，使广大读者可以通过本书方便地了解金属纳米簇领域的发展历史、现状与前景。与相关领域的其他著作相比，本书不仅介绍了该领域的经典科研成果与最新进展，而且其别具匠心的编辑方式使本书既可作为大专院校研究生或高年级本科生的教学参考书，也可作为涉足金属纳米簇相关领域的众多学者的参考书。该书前 11 章（第一部分）结合一些重要研究成果，概述了金属纳米簇相关基础理论、研究方法和应用领域；在本书的第二部分（方法学），来自不同国家的 22 个课题组分别以自己的研究特色为基础，介绍了金属纳米簇的合成与结构控制方法及其在催化与材料科学领域中的应用。该书同时配备了许多实例，即使是非该领域的研究者也可以据此合成他们所需要的具有不同特色的金属及合金纳米簇。

催化与材料科学中的金属纳米簇涉及内容十分广泛，相关文献浩如烟海，该书集众多科学家的智慧于一体，为读者较为全面地了解该领域提供了一条方便的途径。然而，不同作者的研究背景及分析问题的视角存在差异，读者若希望进一步深入了解该领域的发展历史与全貌，还需参考更多的原始文献。在这方面，该书为读者提供了许多论述重要创新性成果的文献。

王远

北京大学化学与分子工程学院

前 言

在过去的 30 年中，纳米级物种的物理学和化学一直是科学家关注的焦点。在这段时期中，这个科学领域的名称甚至都发生了改变。最初，这个科学领域主要涉及“超分散”粒子，随后它所研究的物种尺寸被限于纳米级。在此尺寸范围内，粒子的性质既不同于原子（分子）也不同于大块物质。在物理学家、化学家、生物学家、材料科学家和理论科学家的共同努力下，纳米粒子科学在全世界经历了革命性的发展。再后来，这一科学领域受到了诸如伦理学和经济学等其他学科代表的关注。

本书的内容涉及了相关领域的所有重要部分，论述了纳米粒子在制造业、信息与电子器件中的应用，金属纳米粒子的自组装，金属纳米簇的表征及其与生物体系的相关性等许多方面的要点。

本书对所有已知的并在实际中使用的金属纳米粒子制备方法都或多或少地进行了论述。对于该化学领域，以下两个课题至关重要：第一个课题是探索调控物种的组成、尺寸和形貌的驱动力，其任务是探索自组装途径，以不同的方式用原子、金属盐或大块金属等为起始原料制备纳米尺寸的产物；第二个课题是稳定产物以防金属核或配体壳的重组、分解和团聚。本书对上述两个课题都进行了论述，介绍了许多有用的方法。

本书的主题是纳米粒子在均相和多相催化中的应用，它对金属胶体或负载于载体之上的纳米金属粒子催化的许多反应进行了论述。最有趣的反应似乎是 G. A. Somorjai 和他的研究组研究的担载于多孔载体上的铂簇催化的乙烷氢解反应。该研究组的另一个具有挑战性的工作是考察银离子对铂金属粒子形貌异构化的影响。

本书面向化学、物理学和生物学界的广泛读者群，从第一行开始，它就是为那些对纳米级物种的合成、表征及其在不同领域的应用感兴趣的科学家所撰写的。

Ilya I. Moiseev
(俄罗斯科学院，莫斯科)

(王远 译)

编者语

1990年, R. Pool 在其发表在《科学》杂志上的一篇有趣的短文中, 机智地将金属纳米簇称为“奇怪的小物质”。金属纳米簇被认为是介于大块物质和分子(原子)之间的物质, 它们是此范围内的一类独特的物种, 就此而言我们同意他的观点。根据我们研究此类物质时的温度, 特别是所使用的物理方法, 它们可以仍表现为一块金属, 也可以表现为其性质只能用量子力学规则描述而不能用经典物理规则描述的一个类似分子的系统。在尺寸约小于 2nm 的范围内, 量子性质起主导作用。该尺寸的纳米簇确实如同原子一样显示出分裂的电子能级, 这是它们也被称为人造大原子的原因。此外, 金属纳米簇已开始对医药领域的发展产生显著影响。由于它们的小尺寸, 它们能与同样处于纳米级尺寸的细胞成分发生作用。在诊断及治疗方面的新奇发现预示着以前从未有过的机会。因此, 金属纳米簇不仅仅是迷人的科学研究对象, 而且可以用于许多重要的实际应用领域。

事实上, 金属纳米簇不再只是“奇怪的小物质”, 而是化学过程中最重要的研究与工业催化剂的可设计的关键组分。在负载型零价金属催化剂中, 金属纳米簇的尺寸显然与催化剂活性相关, 因为这个特性与活性比表面相关。然而对于结构敏感型反应, 金属纳米簇的尺寸(甚至其形貌)还与催化选择性相关。关于这一特殊的关联性, 一个佐证是只有当金纳米簇的尺寸接近 3nm 时, 纳米结构零价金才能在有大大过量的氢气存在的条件下, 表现出显著的催化 O_2 氧化 CO 生成 CO_2 的能力。

大多数在催化应用中使用的金属纳米簇仅由一种金属构成, 其实它们也可以是双金属和多金属簇。在传统金属催化剂中, 双金属和多金属纳米簇或纳米粒子被担载于无机载体上, 第二和第三种金属可以对金属催化剂的活性和选择性产生显著的影响, 虽然这种效应并没有被完全阐明。因此, 尽管工程师期盼着优质的多金属催化剂, 但是多金属催化剂的设计方法还没有很好地建立。现在, 科学家可以控制双金属纳米簇的尺寸并在某种程度上控制其结构。

例如, 目前对具有核壳结构的双金属纳米簇的研究很活跃, 如果双金属纳米簇的总尺寸小于 2nm, 金属核将只被单原子层的壳所包裹, 于是可以容易地利用核中元素改变壳中原子上的活性位点的催化性质, 这将为催化剂设计提供一个新概念。纳米技术也可以通过使金属纳米粒子与无机金属氧化物纳米粒子结合的方法设计负载型催化剂。自法拉第时代起, 金属胶体在经历了一个长的发展历程之后, 已经明确地在科学与技术领域占有一席之地。

本书的目的是成为那些研究涉及金属纳米簇物理学、结构和化学的科学家的一本参考书, 其内容分为两部分, 它可以作为一本教科书(第一部分, 概论)和一本手册(第二部分, 方法学)。以众多为本书贡献章节的科学家的名义, 我们希望在今后许多年中,

本书能够出现在世界许多科学家的书架上，它将确保针对许多有用的“奇怪的小物质”的设计、合成和表征工作的顺利进行。

Benedetto Corain, Günter Schmid, Naoki Toshima

(王远 译)

Foreword

Physics and chemistry of nanosized species have been the focus of attention of scientists for the last three decades. During this period of time even the name of this field of science has changed. Initially, the science has been dealing with "ultra-dispersed" particles. Later on, the scale of the species under study has been restricted to nanodimension. In fact, the properties of particles within this dimension of sizes differ from the both atoms (molecules) and bulk matter. The worldwide revolutionary developments in the science of nanosized particles became possible because of the efforts of physicists, chemists, biologists, experts in material science, and theoreticians. Later on, this field of science attracted the attention of the representatives of such fields like ethics and economy.

The chapters of the book having been put forward to the reader are related to all practically important fields of interest, discussing a wide frame of points starting from application of nanoparticles in the field of manufacture, the devices for informatics and electronics and ending with self-assembly of metal nanoparticles, their characterization and relevance to biosystems.

All known and used in practice methods of preparation of nanosized particles are discussed in more or less details in the chapters of the book. Two problems are of crucial importance to this field of chemistry. The first issue is to find driving forces, which regulate composition, size, and shape of the species. The task is to find trajectories of self-assembly to get nanosized products in different ways, starting from atoms or metal salts and ending with bulk metals. The second issue is to stabilize the product against the metal core or ligand shell reorganization, decomposition and agglomeration. Both issues are discussed in the book offering many useful approaches.

The main issue of the book is application of nanosized particles in both homogeneous and heterogeneous catalysis. A variety of reactions catalyzed by metal colloids or supported nanosized metals is discussed. The most intriguing reaction seems to be ethane hydrogenolysis catalyzed by Pt clusters on porous carrier and studied by G. A. Somorjai and his group. Another challenging observation by this group is shape isomerization of Pt metal particles affected by the addition of silver ions.

The book is addressed to a wide circle of chemistry, physics, and biology reading public. From the first line itself, this is the book for scientists interested in the syntheses, characterization, and different fields of application of nanosized species.

Ilya I. Moiseev
(Russian Academy of Sciences, Moscow)

Editorial

Metal nanoclusters have been wittily called “strange morsels of matter” by R. Pool in an interesting note that appeared in *Science* in 1990. We agree with him in that metal nanoclusters are to be considered as links between bulky and molecular matter and insofar they represent a unique kind of species. Depending on the temperature and especially on the applied physical method we use to investigate them, they may still behave as a piece of metal or as a molecular-like system that has to be described by means of quantum mechanical rules rather than with those valid for classical physics. In the size regime below ~ 2 nm quantum properties dominate. Nanoclusters of that size indeed exhibit discrete electronic energy levels like atoms do. This is why they are also called artificial big atoms. It can be foreseen that nanoclusters of that size will play a decisive role in future nanoelectronic devices as single electron switches or transistors. Furthermore, metal nanoclusters begin to significantly influence developments in medicine. Due to their size, they can interact with cell components that are also located on the nanoscale. Novel discoveries in diagnosis as well as in therapy foreshadow chances that never existed before. So, metal nanoclusters are not only fascinating scientific objects, but also applicable in many important practical fields.

In fact, metal nanoclusters are no longer only “strange morsels of matter” but they are designable key components of most important research- and industry-relevant catalysts in chemical processing. In supported metal (0)-based metal catalysts, the metal nanoclusters size is obviously related to the catalyst activity in that this feature relates to specific active surface area. However, for structure-sensitive reactions, metal nanoclusters size (and even shape) relates also to catalytic chemoselectivity. In this specific connection, a paradigmatic example is the remarkable ability of nanostructured Au^0 to catalyse the oxidation of CO to CO_2 with dioxygen in the presence of large excess of dihydrogen only if metal nanoclusters size is close to 3 nm.

Most metal nanoclusters employed in catalytic applications are made up of one metal only. Indeed they may be bi- and polymetallic clusters. In the conventional metal catalysts, bi- and polymetallic nanoclusters or nanoparticles are supported on inorganic supports. The second and third metal can exert a strong effect on activity and selectivity of metal catalysts albeit this effect is not completely clarified. Therefore, the design of polymetallic catalysts is not yet well established, although engineers are eager for it. Now, scientists can control the size and, to some extent, the structure of bimetallic nanoclusters. For example, bimetallic nanoclusters with a core/shell structure are very popular now. If the total size of bimetallic clusters is less than 2 nm, the core could be surrounded by the only one-atom-layered shell. The catalytic property of active site in the shell element can be easily altered by core elements. This will provide a new concept for the catalyst design. Nanotechnology can also provide a tool to design supported catalysts by combination of metal nanoclusters with nanoparticles of inorganic metal oxide. Now, after a long history as metal colloids since Faraday's times, metal nanoclusters have gained a definite position in science and technology.

This book is aimed at being a reference book for all scientists who need to play with the physics, the structure and the chemistry of metal nanoclusters. Its content is organised in two parts in such a way that it may be considered as a textbook (*General Aspects*, Part I) and as a handbook (*Methodologies*, Part II). In the name of the numerous scientists who contributed chapters to the book, we do hope that its presence in the bookshelves of many scientists all over the world for a number of years ahead, will be reassuring for the design, synthesis and characterisation of many useful “strange morsels of matter”.

Benedetto Corain Günter Schmid Naoki Toshima

目 录

第一部分：概论

1 金属纳米簇物理与化学特征	3
2 金属纳米簇合成与尺寸控制策略	21
3 双金属纳米簇近期研究进展：合成、结构与功能	49
4 金属纳米簇：电子学与物理化学特性	77
5 金属纳米簇在纳电子学中的应用	107
6 金属纳米簇的 X 射线衍射与透射电子显微镜表征	129
7 尺寸与表面结构敏感催化反应：铂纳米簇	149
8 催化科学中的金属纳米簇：纳米粒子的尺寸、形状和结构效应	167
9 金纳米簇催化化学中的尺寸相关性	183
10 交联功能高分子负载金属纳米簇：一类脱颖而出的金属催化剂	201
11 纳米晶尺寸控制的消融熟化或纳米加工法	233

第二部分：方法学

12 金纳米簇：从制备到催化性质评价	253
13 TiO_2 上金属纳米簇的光催化沉积和等离子体激元诱导分解	263
14 离子注入法合成金属纳米簇	269
15 锚定于碳纤维织物上的尺寸可控钯纳米粒子：具有选择性氢化性质的结构新颖催化剂	293
16 形貌可控铂纳米粒子的合成及其在催化反应中的应用	301
17 多枝铂纳米粒子：胶体合成与电催化性质	307
18 电化学合成纳米粒子的分子自组装膜模板	321
19 溶剂和简单离子稳定的金属纳米簇：化学合成与应用	327
20 金属纳米簇尺寸控制合成中的微凝胶模板	341
21 磁控溅射法制备负载型金属催化剂	347
22 合成复相催化剂的金胶体纳米粒子	355
23 液相合成中金属及双金属纳米粒子的结构控制	361
24 无溶剂控制热分解法合成尺寸可调金属及合金纳米粒子	367
25 化学成分确定的单层保护金簇的系统合成	373
26 有序介孔氧化硅中金属纳米簇的模板合成与催化性质	383
27 氧化物表面上选择性沉积液相还原形成的金属纳米簇	391
28 利用植物及其衍生材料合成金属纳米粒子	401
29 金属纳米簇尺寸控制合成中的凝胶型交联功能高分子模板	413
30 晶种介导金属纳米簇尺寸与形状选择性合成和生长中与熟化的微电极的催化活	

性.....	419
31 分散于溶液中的金属纳米簇：测试鉴别催化剂本质.....	427
32 金属蒸气法合成的纳米结构催化剂在精细化学品催化合成中的应用：粒子尺寸 在催化活性和选择性中的作用.....	437
33 湿法制备金属纳米粒子及其在硅基底上的负载.....	453

(王远 译)

Contents

Part I: General Aspects

1. General Features of Metal Nanoparticles Physics and Chemistry Günter Schmid.	3
2. Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control Helmut Bönnemann and Kyatanahalli S. Nagabhushana	21
3. Recent Progress in Bimetallic Nanoparticles: Their Preparation, Structures and Functions Naoki Toshima, Hu Yan, and Yukihide Shiraishi	49
4. Metal Nanoclusters: Electronic Aspects and Physico-Chemical Characterization László Guzzi, Zoltán Pászti, and Gábor Pető	77
5. Applications of Metal Nanoclusters in Nanoelectronics Eva Koplin and Ulrich Simon	107
6. Nanoscale Characterization of Metal Nanoclusters by Means of X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) Techniques Patrizia Canton, Pier Francesco Fazzini, Carlo Meneghini, Alvise Benedetti, and Giulio Pozzi	129
7. Platinum Nanoclusters' Size and Surface Structure Sensitivity of Catalytic Reactions Robert M. Rioux, Hyunjoon Song, Peidong Yang, and Gabor A. Somorjai	149
8. Metal Nanoclusters in Catalysis: Effects of Nanoparticle Size, Shape, and Structure F. Klasovsky and P. Claus	167
9. Relevance of Metal Nanoclusters Size Control in Gold(0) Catalytic Chemistry Masatake Haruta	183
10. Metal Nanoclusters Supported on Cross-Linked Functional Polymers: A Class of Emerging Metal Catalysts Marco Zecca, Paolo Centomo, and Benedetto Corain	201
11. Digestive Ripening, or "Nanomachining," to Achieve Nanocrystal Size Control Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, Savka I. Stoeva, Bagavatula L. V. Prasad, Alexander B. Smetana, and Xiao-Min Lin	233

Part II: Methodologies

12. Gold Nanoparticles: From Preparation to Catalytic Evaluation Michele Rossi, Cristina Della Pina, Ermelinda Falletta, and Roberto Matarrese	253
13. Photocatalytic Deposition and Plasmon-Induced Dissolution of Metal Nanoparticles on TiO ₂ Tetsu Tatsuma and Kazuki Matsubara.	263

14. Synthesis of Metal Nanoclusters upon Using Ion Implantation P. Mazzoldi and G. Mattei	269
15. Size Controlled Pd Nanoparticles Anchored to Carbon Fiber Fabrics: Novel Structured Catalyst Effective for Selective Hydrogenation Liubov Kiwi-Minsker, Natalia Semagina, and Albert Renken.	293
16. Synthesis of Morphologically Controlled Pt Nanoparticles and Their Application in Catalytic Reactions Akane Miyazaki and Ioan Balint	301
17. Multipods and Dendritic Nanoparticles of Platinum: Colloidal Synthesis and Electrocatalytic Property Hong Yang, Xiaowei Teng, and Sean Maksimuk	307
18. Spreader-Bar Structures as Molecular Templates for Electrochemical Synthesis of Nanoparticles Vladimir M. Mirsky	321
19. Solvent and Simple Ion-Stabilized Metal Nanoclusters: Chemical Synthesis and Application Yuan Wang and Xiaodong Wang	327
20. Microgels as Exotemplates in the Synthesis of Size Controlled Metal Nanoclusters Andrea Biffis	341
21. Magnetron Sputtering to Prepare Supported Metal Catalysts Gabriel M. Veith, Andrew R. Lupini, and Nancy J. Dudney	347
22. Gold Colloidal Nanoparticles Sized to be Suitable Precursors for Heterogeneous Catalysts F. Porta and L. Prati	355
23. Liquid Phase Structural Control of Mono- and Bimetallic Nanoparticles Toshiharu Teranishi, Masafumi Nakaya, and Masayuki Kanehara	361
24. Solvent-Free Controlled Thermolysis for Facile Size-Regulated Synthesis of Metal and Alloy Nanoparticles Masami Nakamoto, Mari Yamamoto, and Yukiyasu Kashiwagi	367
25. Systematic Synthesis of Monolayer-Protected Gold Clusters with Well-Defined Chemical Compositions Tatsuya Tsukuda, Hirōnori Tsunoyama, and Yuich Negishi.	373
26. Template Synthesis and Catalysis of Metal Nanoclusters in Ordered Mesoporous Silicas Paresh L. Dhepe and Atsushi Fukuoka	383
27. Liquid-Phase Reductive Deposition of Metal Nanoclusters Selective onto Oxide Surfaces Atsushi Muramatsu, Hideyuki Takahashi, and Katsutoshi Yamamoto	391
28. Production of Metal Nanoparticles by Plants and Plant-Derived Materials Jorge L. Gardea-Torresdey, Jose R. Peralta-Videa, Jason G. Parsons, Ntebogeng S. Mokgalaka, and Guadalupe de la Rosa	401
29. Gel-Type Cross-Linked Functional Polymers as Template in the Synthesis of Size Controlled Metal Nanoclusters B. Corain, P. Centomo, C. Burato, and P. Canton	413
30. Size and Shape Selective Synthesis of Metal Nanoparticles by Seed-Mediated Method and the Catalytic Activity of Growing Microelectrodes (GME) and Fully Grown Microelectrodes (FGME) Tarasankar Pal and Snigdhamayee Praharaj	419
31. Metal Nanoparticles Dispersed in Solution: Tests to Identify the Catalyst Nature Montserrat Gómez and Isabelle Favier.	427