

Kolloidchemisch präparierte Nanopartikel zur Herstellung wohldefinierter und hochaktiver Heterogenkatalysatoren**

Birte Jürgens, Holger Borchert, Kirsten Ahrenstorf, Patrick Sonström, Angelika Pretorius, Marco Schowalter, Katharina Gries, Volkmar Zielasek, Andreas Rosenauer, Horst Weller und Marcus Bäumer*

Kolloidchemisch hergestellte Metall-Nanopartikel rücken durch die weitreichenden synthetischen Möglichkeiten zur Steuerung von Partikelgrößen und -formen in den Fokus neuer katalytischer Anwendungen. In der heterogenen Katalyse sind dies oftmals wichtige, sowohl Aktivität als auch Selektivität beeinflussende Faktoren. Im Falle bimetallischer Trägerkatalysatoren ist überdies die Zusammensetzung entscheidend, die jedoch oftmals nur schwer steuerbar ist, wenn klassische Herstellungsverfahren verwendet werden; dagegen sind die Anteile der Metalle gut einstellbar, wenn die Nanopartikel kolloidchemisch synthetisiert werden. Kolloidale Nanopartikel wohldefinierter Form und Größe zeigen eine starke Tendenz, sich in Form geordneter, dicht gepackter zweidimensionaler Strukturen zu organisieren.^[1,2] Daher ist zu erwarten, dass sich durch die Abscheidung kolloidaler Nanopartikel auf pulverförmigen oder monolithischen Trägern Katalysatoren mit hohen Partikelbeladungen erzeugen lassen, was für eine Reihe von Anwendungen in der heterogenen Katalyse von Interesse ist.^[3-5]

Bislang wurden ligandenstabilisierte Nanopartikel im Wesentlichen als Katalysatoren in kolloidaler Lösung eingesetzt.^[6-8] In der heterogenen Gasphasenkatalyse wurden die aus der Synthese resultierenden Ligandenhüllen normalerweise als hinderlich für die katalytische Aktivität betrachtet. Aus diesem Grund befassen sich viele Studien mit der Entfernung der Ligandenhülle, z.B. durch eine thermische Vorbehandlung in inerter oder reaktiver Atmosphäre.^[9-11] Bei

diesen Prozessen können allerdings die Partikeloberflächen durch Ligandenreste blockiert werden,^[12] des Weiteren besteht die Gefahr, dass Sintereffekte zu einem Verlust der definierten Struktur führen.^[13] Demgegenüber zeigen neuere Untersuchungen zur CO-Oxidation auf kolloidal hergestellten Pt-Nanopartikeln, dass katalytische Aktivität auch in Gegenwart einer teilweise intakten Ligandenhülle möglich ist.^[14] Eine ähnliche Beobachtung wurde im Fall nur schwach koordinierender Liganden auf Platin bei der Hydrierung von Benzol gemacht.^[15] Diese Befunde lassen darauf schließen, dass die Liganden vor einer katalytischen Anwendung nicht unbedingt komplett entfernt werden müssen.

In der vorliegenden Studie wurden die Herstellung von Trägerkatalysatoren mithilfe kolloidchemisch präparierter Metall-Nanopartikel und der direkte Einsatz dieser Katalysatoren in der heterogenen Katalyse – ohne vorherige Reduktion oder Kalzinierung – untersucht. Die Ergebnisse belegen, dass auf diese Weise Katalysatoren mit einem Höchstmaß an Strukturkontrolle und außergewöhnlich hohen Aktivitäten gewonnen werden können; ferner zeigt sich, dass das Trägermaterial einen großen Einfluss auf die Reaktivität haben kann.

Monodisperse kolloidale NiPt-Nanopartikel (Molverhältnis 1:1) wurden in hoher Qualität mit Oleylamin und Ölsäure als Stabilisatoren hergestellt^[16] und auf γ -Al₂O₃- sowie MgO-Pulver aufgebracht. Als Testreaktion wurde die CO-Oxidation ausgewählt, da bekannt ist, dass durch die Legierung von Platin mit Nickel oder anderen Übergangsmetallen niedrigere Starttemperaturen und höhere Aktivitäten bei dieser Reaktion erreicht werden können.^[18-21] Dieser Effekt wurde zum einen der Verringerung der Desorptionstemperatur von CO zugeschrieben, da eine zu starke CO-Adsorption dazu führt, dass auf der Oberfläche keine freien Plätze für die dissoziative Adsorption von O₂ zur Verfügung stehen.^[18,19,21] Zum anderen hat Sauerstoff auf Nickel eine höhere Bindungsenergie als auf Platin,^[22] sodass höhere Oberflächenbedeckungen und damit eine bessere Verfügbarkeit von Sauerstoff bei tieferen Temperaturen erwartet werden können.

Abbildung 1 zeigt die Resultate der transmissionselektronenmikroskopischen (TEM-)Charakterisierung vor und nach den katalytischen Tests. Wie die Bilder der Proben vor der Katalyse zeigen, sind sowohl die auf Al₂O₃ als auch die auf MgO aufgebrachten Partikel kristallin und monodispers mit einem mittleren Durchmesser von ca. 4 nm. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX; nicht gezeigt) bestätigt die molare Pt/Ni-Zusammensetzung von etwa 1:1.

[*] B. Jürgens, Dr. H. Borchert,^[+] P. Sonström, Dr. V. Zielasek, Prof. M. Bäumer
Institut für Angewandte und Physikalische Chemie
Universität Bremen
Leobener Straße NW2, 28359 Bremen (Deutschland)
E-Mail: mbaeumer@uni-bremen.de

Dr. A. Pretorius, Dr. M. Schowalter, K. Gries, Prof. A. Rosenauer
Institut für Festkörperphysik, Universität Bremen
Otto-Hahn-Allee, 28359 Bremen (Deutschland)

Dr. K. Ahrenstorf, Prof. H. Weller
Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg
Grindelallee 117, 20146 Hamburg (Deutschland)

[+] aktuelle Adresse: Institut für Physik, Arbeitsgruppe Energie und Halbleiterforschung, Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, Prof. K. Al-Shamery (Universität Oldenburg) für wertvolle Diskussionen, Dr. X. Wang für die Präparation der Pt-Nanopartikel sowie Dr. G. Nyce (Lawrence Livermore National Lab. (USA)) für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

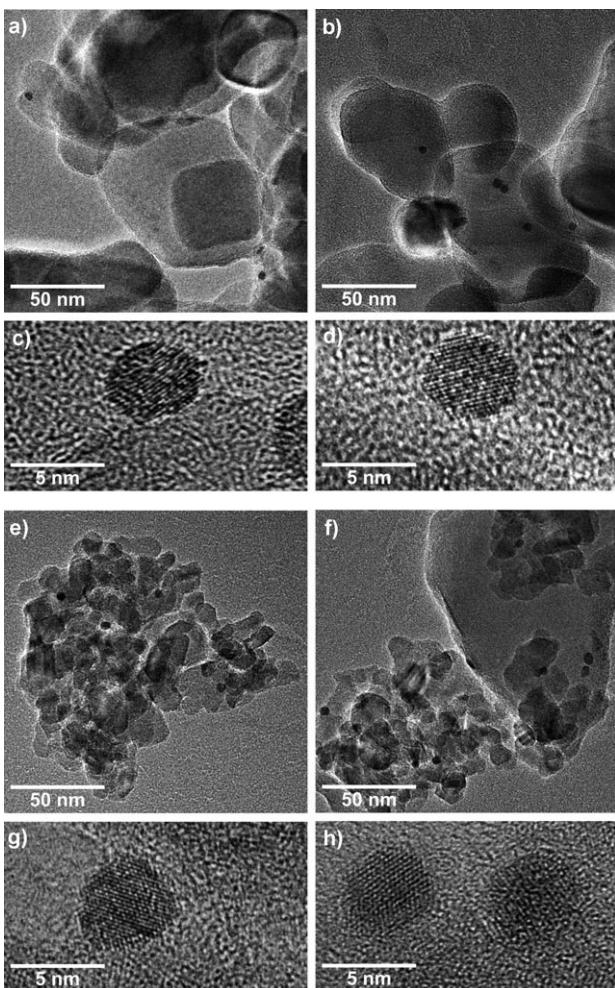


Abbildung 1. Übersichts- (a,b,e,f) und Hochauflösungs-TEM(HRTEM)-Bilder (c,d,g,h) der NiPt-Nanopartikel auf MgO (a–d) und Al₂O₃ (e–h). Die Nanopartikel wurden vor (linke Spalte) und nach der Katalyse untersucht (rechte Spalte). Es sind keine Strukturunterschiede erkennbar.

Beide Katalysatoren wurden im Hinblick auf die CO-Oxidation in Laborreaktoren unter Durchflussbedingungen untersucht. Die Daten in Abbildung 2 zeigen die Entwicklung des Umsatzes mit der Zeit bei 170°C. Beide Systeme sind katalytisch aktiv, allerdings zeigen die MgO-fixierten Partikel deutlich höhere (ca. 50×) Umsatzgeschwindigkeiten mit einer außergewöhnlich hohen Turnover-Frequenz (TOF) von ca. 15 s⁻¹. Konventionell hergestellte Pt-Katalysatoren weisen bei Temperaturen unter 200°C im Allgemeinen TOFs unter 1 s⁻¹ auf.^[23,24] Nach einer Aktivierungsphase von 25 min, die vermutlich notwendig ist, um freie Oberflächenplätze für die Reaktion durch die Desorption von Liganden zu erzeugen (siehe unten), wird ein über Stunden stabiler Umsatz erreicht (der längste Test verlief über 50 Stunden).

IR-Spektren der Katalysatoren wurden unter Reaktionsbedingungen bei 170°C aufgenommen, um die Unterschiede zwischen den beiden Katalysatoren im Detail zu untersuchen (Abbildung 3). Im Falle des MgO-fixierten Systems (Abbildung 3a) entsteht eine Bande bei ca. 2040 cm⁻¹ kurz nach dem Start der Reaktionen. Da bereits in einer vorangegangenen Studie mit Pt-Nanopartikeln^[14] eine Bande bei der-

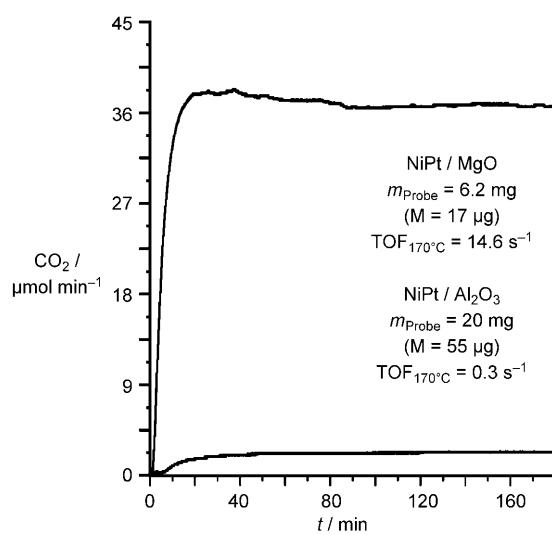


Abbildung 2. Zeitliche Entwicklung der katalytischen Aktivität der MgO- und Al₂O₃-fixierten kolloidalen NiPt-Partikel (Gasversorgung: 0.017 mL s⁻¹ CO + 0.16 mL s⁻¹ O₂ + 0.65 mL s⁻¹ N₂) sowie Umsatzgeschwindigkeiten (TOF, d.h. Zahl der pro Oberflächenplatz und Sekunde gebildeten CO₂-Moleküle) für die CO-Oxidation bei 170°C; M: Metallgehalt.

selben Wellenzahl beobachtet wurde, liegt es nahe, diese CO zuzuordnen, das linear an metallisches Platin gebunden ist; allerdings sollte terminal an Nickel gebundenes CO ebenfalls zu Banden in derselben spektralen Region führen,^[25] weshalb ein entsprechender Beitrag nicht ausgeschlossen werden kann. Die Gasphasenadsorption von CO₂ (2290–2390 cm⁻¹) steigt mit der Zeit an, was ebenso wie der gleichzeitige Rückgang des Signals bei 2040 cm⁻¹ durch adsorbiertes CO im Einklang mit der katalytischen Aktivität der Partikel ist.

Zwei weitere Merkmale der Spektren sind auffällig: Einseitig treten in der Region der C-H-Streckschwingungen (2850–3000 cm⁻¹) starke negative Banden auf, die auf einen Verlust an Liganden hindeuten. Allerdings verschwinden, genauso wie bei einer vorangegangenen Studie mit Pt-Nanopartikeln,^[14] die IR-Banden im Einkanalspektrum nicht vollständig, was bedeutet, dass nur ein Teil der Liganden unter Reaktionsbedingungen entfernt wird. Andererseits entwickelt sich ein intensives Signal bei 2190 cm⁻¹, das auf den ersten Blick auf eine CO-Adsorption an oxidierten Ni-Plätzen hinzuweisen scheint.^[26] Experimente mit den reinen Liganden auf dem gleichen Trägermaterial zeigen jedoch, dass das Signal von einer Reaktion des Oleylamins mit dem MgO-Träger herrühren muss (siehe Abbildung 3e). Der Mechanismus der Wechselwirkung ist noch unklar, allerdings wäre die Position der Bande in Einklang mit der Bildung eines Nitrils. Dieser unerwartete Befund bedeutet auch, dass zumindest ein teilweiser Übergang der Liganden von den Partikeln auf den Träger (Spillover) stattfindet. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden IR-Spektren bei derselben Temperatur und demselben CO-Partialdruck, aber ohne Sauerstoff in der Gasphase aufgenommen (Abbildung 3c). Diese Spektren belegen, dass der Spillover-Prozess thermisch aktiviert ist, weil (wie auch unter Reaktionsbedingungen) das Signal bei 2190 cm⁻¹ und gleichzeitig die Bande des adsor-

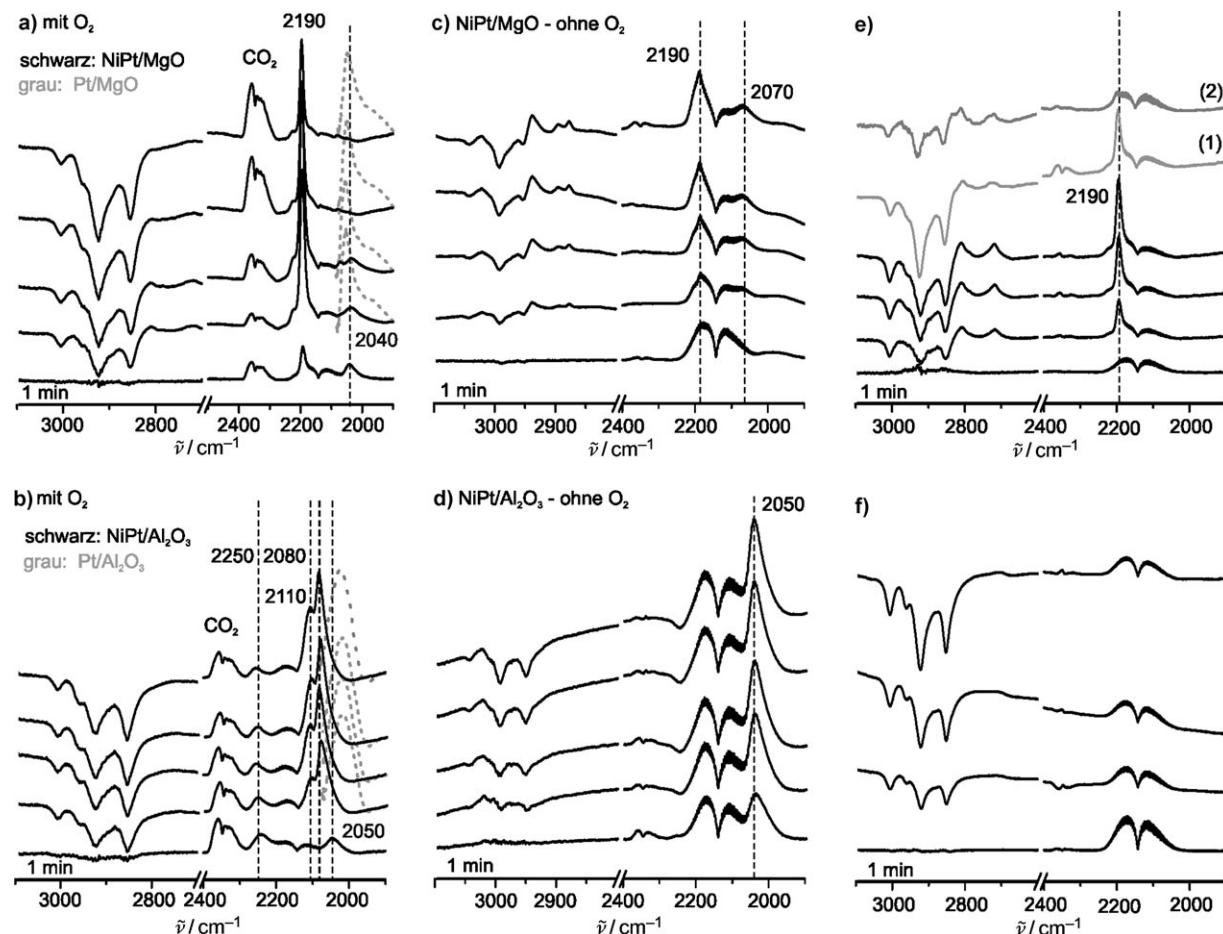


Abbildung 3. In-situ-IR-Spektren bei 170 °C unter Reaktionsbedingungen für die CO-Oxidation von kolloidalen MgO- und Al₂O₃-fixierten NiPt-Nanopartikeln zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die ersten Spektren jeder Serie wurden nach 1 min gemessen, alle weiteren je nach 60 min. Nach 4 h zeigten die Spektren nur noch marginale Veränderungen. a), b): 0.017 mLs⁻¹ CO + 0.16 mLs⁻¹ O₂ + 0.65 mLs⁻¹ N₂; die grau gestrichelten Spektren in (a) und (b) wurden unter denselben Bedingungen für Oleylamin-stabilisierte Pt-Partikel auf denselben Trägern aufgenommen. Die Spektren in (c) und (d) wurden ohne Sauerstoff aufgenommen: 0.017 mLs⁻¹ CO + 0.82 mLs⁻¹ N₂). Zum Vergleich wurden die in (e) und (f) gezeigten Spektren der Liganden (Mischungen aus Oleylamin und Ölsäure) auf den gleichen Trägern aufgenommen. Die grau gezeichneten Spektren (1) und (2) in (e) repräsentieren reines Oleylamin (1) und Ölsäure (2) auf MgO nach 1 h unter Reaktionsbedingungen.

birten CO ansteigen. Es ist interessant, dass ohne Sauerstoff bei 170 °C nun schwächere negative Banden im Bereich der C-H-Streckschwingungen auftreten. Offenbar ist der Verlust von Liganden in einer CO/O₂-Atmosphäre im Wesentlichen durch oxidativen Abbau und weniger durch thermische Desorption verursacht.

Al₂O₃-fixierte Partikeln zeigen wichtige Unterschiede gegenüber dem MgO-fixierten Katalysator: Das Signal des adsorbierten CO bei 2050 cm⁻¹ erfährt unter Reaktionsbedingungen schnell eine starke Blauverschiebung und entwickelt sich zu einer Doppelbande bei 2080/2110 cm⁻¹ (Abbildung 3b).^[27] Diese Veränderungen werden nicht beobachtet, wenn kein Sauerstoff vorhanden ist (siehe Abbildung 3d), was auf das Vorliegen oxiderter Spezies an der Partikeloberfläche hindeutet.^[28] Dieser Prozess wird von einem Intensitätsanstieg der Bande begleitet, anders als bei den MgO-fixierten Partikeln. Dieser Befund ist in Einklang mit der geringen katalytischen Aktivität, die zu einer hohen CO-Belegung auf der Partikeloberfläche führt.

Ein weiterer Unterschied ist, dass kein Signal bei 2190 cm⁻¹ im IR-Spektrum auftritt, während jedoch ein anderes bei 2250 cm⁻¹ vorhanden ist. Keine der beiden Banden wird beobachtet, wenn die reinen Liganden auf den Träger aufgebracht werden (Abbildung 3f). Dies schließt einen Übergang der Liganden auf den Träger nicht aus (siehe unten), offenbar kommt es aber im Falle von Al₂O₃ zumindest zu keiner spezifischen Reaktion zwischen Träger und Liganden. Demzufolge ist die Bande bei 2250 cm⁻¹ einer Adsorption von CO auf den Partikeln zuzuordnen, was als weiterer Hinweis auf eine Oberflächenoxidation der Partikel gewertet werden kann. (Banden in der Region von 2250 cm⁻¹ wurden z.B. Pt²⁺-Carbonyl-Spezies zugeschrieben.^[26])

Der Vergleich der TEM-Bilder vor und nach der Katalyse (Abbildung 1) lässt keinerlei Strukturänderungen der beiden Katalysatoren erkennen. Aus diesem Grund können Sintern oder spezifische (chemische) Wechselwirkungen der Partikel mit einem der Träger, die in Formänderungen der Partikel resultieren müssten, als Erklärungen für den großen Aktivitätsunterschied zwischen den Al₂O₃- und MgO-fixierten

Partikeln klar ausgeschlossen werden. Die Partikel sind nach der Katalyse kristallin wie zuvor, und auch EDX gibt keinen Hinweis auf eine Änderung der Zusammensetzung, weshalb auch eine Diffusion von Nickel in den Träger und die Bildung eines Spinells, wie es für ein anderes bimetallisches System berichtet wurde,^[18] keine mögliche Erklärung ist. Daher muss die deutlich geringere katalytische Aktivität der Al_2O_3 -fixierten Partikel mit den aus den IR-Daten abgeleiteten, veränderten chemischen Eigenschaften der Oberfläche zusammenhängen. Insbesondere die Oxidation des Nickels – obwohl nicht direkt IR-spektroskopisch detektierbar – sollte den Verlust der bimetallischen Oberflächenzusammensetzung mit ihrer überlegenen katalytischen Aktivität nach sich ziehen.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden Vergleichsexperimente mit reinen Pt-Nanopartikeln, die mit Oleylamin-Liganden stabilisiert wurden, durchgeführt. In diesem Fall wurden bei 170 °C mit beiden Trägern nur sehr niedrige Umsatzgeschwindigkeiten erhalten ($\text{TOF} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ (auf Al_2O_3), 0.2 s^{-1} (auf MgO)), obwohl IR-Spektroskopie unter Reaktionsbedingungen keine Hinweise auf Änderungen der chemischen Eigenschaften der Oberfläche lieferte (siehe Abbildung 3, grau gezeichnete Spektren in a) und b)). Dies belegt die wichtige Rolle des Nickels für die Aktivität bei niedrigen Temperaturen, die offensichtlich bei dem Al_2O_3 -fixierten System verloren geht. Eine nahe liegende Erklärung, warum das Nickel bei den MgO-fixierten NiPt-Partikeln nicht oxidiert wird, ist ein partieller Schutz durch die verbleibenden Liganden bei Verwendung dieses Trägers. Aufgrund der größeren Acidität von Aluminiumoxid gegenüber Magnesium-oxid ist ein stärkerer Übergang der Lewis-basischen Liganden auf den Al_2O_3 -Träger wahrscheinlich (auch wenn hier keine chemische Reaktion zwischen Liganden und Träger erfolgt); dies würde zu weniger geschützten Partikeln führen, die anfälliger für die oxidativen Reaktionsbedingungen sind.

Wir konnten zeigen, dass durch das Aufbringen kolloidaler Nanopartikel auf geeignete Träger hochaktive Katalysatoren mit definierter Struktur hergestellt werden können. Es ist keine thermische Vorbehandlung oder Kalzinierung notwendig, um sofortige Aktivität zu erhalten. Dennoch kann der Träger eine entscheidende Rolle spielen. Unsere Befunde lassen darauf schließen, dass verbleibende Liganden eine schützende Wirkung haben können und dass Liganden in unterschiedlichem Ausmaß auf den Träger übergehen können.

Experimentelles

Die Synthese kolloidaler, mit Oleylamin und Ölsäure stabilisierter NiPt-Nanopartikel wurde bereits im Detail beschrieben.^[16] Um aus ihnen trägerfixierte Pulverkatalysatoren herzustellen, wurde eine geeignet verdünnte kolloidale Lösung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, $255 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) oder MgO (Acros, $23.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) aufgebracht und anschließend getrocknet. Für Vergleichszwecke wurden Pt-Partikel, die entsprechend Lit. [17] synthetisiert und anschließend mit Oleylamin versehen wurden, auf den gleichen Trägermaterialien aufgetragen. IR-Spektroskopie wurde in diffuser Reflexions-Geometrie (DRIFTS) mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Biorad durchgeführt. Die Proben wurden zu Pellets gepresst und in einer für In-situ-Studien mit einem regelbaren Gasversorgungssystem ausgestat-

teten, heizbaren Reaktionszelle untersucht. Alle Spektren wurden bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} unter Durchflussbedingungen mit Argon als Trägergas aufgenommen. Das katalytische Verhalten der verschiedenen Systeme wurde in Laborreaktoren mit regelbaren Gasversorgungssystemen untersucht. Die Detektion von CO und CO_2 erfolgte auf der Auslassseite über photometrische Gasanalyse (Hartmann & Braun URAS 10E und URAS 3G). Die Pulverkatalysatoren wurden gepresst und in Körner mit Größen von 0.45–0.71 mm gesiebt. 6.2 mg der NiPt/MgO-Probe (17 µg gesamter Metallgehalt) oder 20 mg (55 µg Metallgehalt) der NiPt/ Al_2O_3 -Probe wurden mit 150 mg Quarz (0.4–0.8 mm) vermischt, um Diffusionslimitierungen zu minimieren. Diese Mischung wurde, in Quarzwolle eingebettet, im Reaktor platziert. Transmissionselektronenmikroskopie wurde mit einem TITAN-80/300(FEI)-Gerät durchgeführt, das mit einem Feld-Emissions-Emitter (FEG) sowie einem C_o-Bildkorrektor ausgestattet war und bei 300 kV betrieben wurde. Die für die Berechnung der Umsatzgeschwindigkeiten (TOF) benötigte Zahl der Oberflächen-Metallatome wurde aus der Partikelgröße und den Gitterparametern mithilfe eines sphärischen Modells berechnet.

Eingegangen am 9. Mai 2008

Online veröffentlicht am 16. Oktober 2008

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Kolloide · Nanopartikel · Oxidationen · Trägerkatalysatoren

- [1] T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927.
- [2] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, 439, 55.
- [3] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, 412, 169.
- [4] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 77, 1.
- [5] J. Cao, C. Du, S. C. Wang, P. Mercier, X. Zhang, H. Yang, D. L. Akins, *Electrochim. Commun.* **2007**, 9, 735.
- [6] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852.
- [7] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12663.
- [8] C. A. Stowell, B. A. Korgel, *Nano Lett.* **2005**, 5, 1203.
- [9] J. W. Yoo, D. Hathcock, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2049.
- [10] M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 917.
- [11] A. Singh, B. D. Chandler, *Langmuir* **2005**, 21, 10776.
- [12] V. Pérez-Dieste, O. M. Castellini, J. N. Crain, M. A. Eriksson, A. Kirakosian, J.-L. Lin, J. L. McChesney, F. J. Himpel, C. T. Black, C. B. Murray, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 5053.
- [13] B. Gehl, A. Fröhmsdorf, V. Aleksandrovic, T. Schmidt, A. Pretorius, J.-I. Flege, S. Bernstorff, A. Rosenauer, J. Falta, H. Weller, M. Bäumer, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2398.
- [14] H. Borchert, D. Fenske, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, K. Al-Shamery, M. Bäumer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2923.
- [15] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3097.
- [16] K. Ahrenstorff, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Görlitz, H. Weller, *Small* **2007**, 3, 271.
- [17] Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1622.
- [18] C. Kwak, T.-J. Park, D. J. Suh, *Appl. Catal. A* **2005**, 278, 181.
- [19] M. Alnot, A. Cassuto, R. Ducros, J. J. Ehrhardt, B. Weber, *Surf. Sci.* **1982**, 114, L48.
- [20] K. Teruuchi, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Appl. Catal.* **1991**, 76, 79.

- [21] A. Siani, O. S. Alexeev, B. Captain, G. Lafaye, P. Marécot, R. D. Adams, M. D. Amiridis, *J. Catal.* **2008**, *255*, 162.
- [22] J. Greeley, J. K. Norskov, *Surf. Sci.* **2005**, *592*, 104.
- [23] A. K. Santra, D. W. Goodman, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3595.
- [24] A. Bourane, D. Bianchi, *J. Catal.* **2004**, *222*, 499.
- [25] U. Heiz, *Appl. Phys. A* **1998**, *67*, 621.
- [26] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307.
- [27] Ein Hauptsignal mit einer Schulter bei größeren Wellenzahlen wurde auch von Bourane und Bianchi im Falle der CO-Adsorption auf Al_2O_3 -fixierten Pt-Partikeln beobachtet (A. Bourane, D. Bianchi, *J. Catal.* **2003**, *218*, 447). Die angegebenen Wellenzahlen waren allerdings etwas niedriger (Hauptsignal bei 2070 cm^{-1} , Schulter bei 2085 cm^{-1} für Partikel der gleichen Größe) als in unserer Studie. Tatsächlich ist die Schulter bei 2110 cm^{-1} in Abbildung 3 nah an Frequenzen, die für CO-Adsorption auf Pt^+ oder Pt^{2+} berichtet wurden.^[26]
- [28] P. J. Lévy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *J. Catal.* **1998**, *178*, 363.