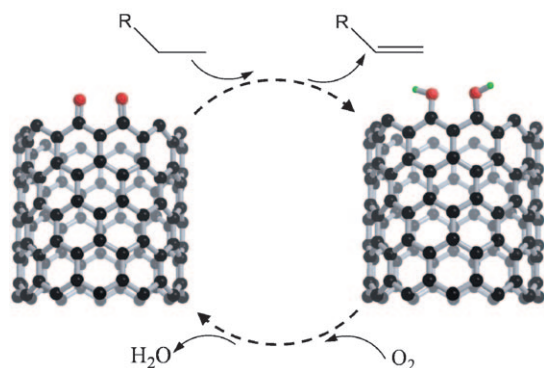


Heteroatome steigern die Selektivität der oxidativen Dehydrierung an Nanokohlenstoff**

Benjamin Frank, Jian Zhang, Raoul Blume, Robert Schlögl und Dang Sheng Su*

Die Oberflächen von Kohlenstoffmaterialien weisen üblicherweise eine Vielzahl sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf,^[1,2] was die Aufmerksamkeit vieler Forschungsbereiche auf sich zieht.^[3] Unter diesen Oberflächenspezies sind Keto- und Chinongruppen elektronenreich und damit potenziell in der Lage, eine Redoxreaktion zu koordinieren (Schema 1). Lewis-basische Zentren können Wasserstoffato-



Schema 1. Reaktionsschema der oxidativen Dehydrierung von Alkanen an funktionalisierten CNTs.

me aus Alkanmolekülen abstrahieren, wobei das entsprechende Alken gebildet wird. Sauerstoff aus der Gasphase wiederum regeneriert das aktive Zentrum durch Reaktion mit dem abstrahierten Wasserstoff unter Bildung von Wasser als Nebenprodukt.^[4,5]

Ein faszinierender Bereich in der Kohlenstoffchemie ist der Einsatz von Nanostrukturen, insbesondere von Nanoröhren (CNTs), als metallfreie Katalysatoren. Über beachtliche katalytische Eigenschaften von Nanokohlenstoff in der oxidativen Dehydrierung (ODH) von Kohlenwasserstoffen wurde in letzter Zeit berichtet.^[4,6] Dieser Fortschritt eröffnet einen weiten Horizont für die Anwendung von CNTs und bietet neue Möglichkeiten zur detaillierten Erforschung der

ODH. Anders als trägerfixierte Übergangsmetalloxide ist Nanokohlenstoff als einfache Plattform den Bedingungen für kinetische und mechanistische Untersuchungen dieser komplexen Redoxreaktion gut anzupassen. Kürzlich konnten wir bereits Ähnlichkeiten zum Mechanismus der ODH an Vanadiumoxidkatalysatoren aufzeigen.^[4,7] Zudem kann es unter ODH-Bedingungen durchaus zur Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche von Metalloxiden kommen,^[8] was ein neues Licht auf die katalytische Rolle von Kohlenstoff in der ODH wirft. Ethylbenzol ist bislang das überwiegend verwendete Substrat der kohlenstoffkatalysierten ODH, da die Ausbeute wegen des stabilen konjugierten Elektronensystems des Produkts Styrol hoch ist. Kurzkettige Alkane sind jedoch weit weniger reaktiv als die entsprechenden Alkene.^[9] Die geringe Selektivität zu und Ausbeute an Alkenen ist bislang das Haupthindernis für eine industrielle Anwendung der ODH-Technik – trotz zahlreicher Vorteile des oxidativen Reaktionspfades gegenüber nichtoxidativen Prozessen der Alkenproduktion.^[10]

Nucleophiler Sauerstoff wie O^{2-} in den aktiven Zentren wurde als Voraussetzung für eine hohe Alkenselektivität erkannt. Leider sind jedoch die wahrscheinlichsten Intermediate der Sauerstoffaktivierung, O_2^{2-} , O_2^- und O^- , allesamt elektrophil und bewirken daher unweigerlich die Totaloxidation, insbesondere des gebildeten Alkens mit seiner elektronenreichen π -Bindung.^[11] Elektronenziehende Dotierungen wie Bor oder Boroxid unterdrücken die Bildung hochreaktiver Formen von Sauerstoff^[12] und sollten daher die Selektivität zu Propen erhöhen. Im Folgenden berichten wir, dass Bor-modifizierte CNTs bemerkenswert selektive Katalysatoren der ODH von Propan sind. Der Austausch von Sauerstoffisotopen und Transientenexperimente zeigen die Optimierung der Sauerstoffaktivierung, was in einer Propenselektivität ähnlich der gering beladener Vanadiumoxidkatalysatoren resultiert. Wir zeigen eine nachhaltige Strategie für die Propensynthese auf, die frei von der Umweltbelastung durch toxische Übergangsmetalle ist.

Für die Studie der katalytischen Eigenschaften in der ODH von Propan wurden kommerzielle CNTs (CNTs), oxidierte (oCNTs) und Boroxid-modifizierte CNTs ($x = 0.003$ –5 Gew.-% B_2O_3 , gekennzeichnet als xB -oCNTs) herangezogen. Eine Probe mit 5 Gew.-% P_2O_5 (5P-oCNTs) wurde analog präpariert.^[4] Einzige Reaktionsprodukte waren Propen, CO, CO_2 und H_2O . Reaktionen in der Gasphase konnten durch Leerrohr-Experimente ausgeschlossen werden. Sämtliche Proben zeigten nach einigen Stunden stabile katalytische Eigenschaften und wurden im Detail untersucht: Strömungsgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur wurden variiert, Propan und Sauerstoff wurden abwechselnd eingespeist, und auf dynamischen Sauerstoffaustausch wurde

[*] Dr. B. Frank, Dr. J. Zhang, Dr. R. Blume, Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. D. S. Su
Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4401
E-Mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom EnerChem-Projekt (Max-Planck-Gesellschaft) gefördert. Die Autoren danken Prof. R. Schomäcker (Technische Universität Berlin), E. Kitzelmann, G. Weinberg, Dr. D. Rosenthal und Dr. Bo Zhu für experimentelle Unterstützung und hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901826> zu finden.

getestet. Wie Abbildung 1a zu entnehmen ist, weisen die Proben mit Bor- und Phosphoroxid eine höhere Selektivität zu Propan auf als die nichtmodifizierten Proben CNT und oCNT. Dieser Anstieg geht einher mit einer verbesserten

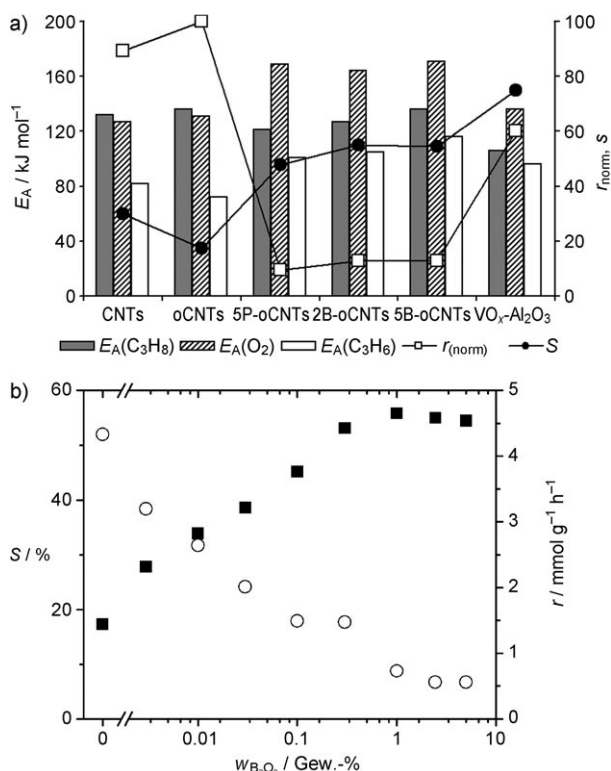


Abbildung 1. Katalytische Eigenschaften von CNT-Katalysatoren in der ODH von Propan, $\text{VO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Referenz.^[14] a) Scheinbare Aktivierungsenergie E_A für den Propanverbrauch, den Sauerstoffverbrauch und die Propenbildung (Balken) sowie normierte Aktivität r_{norm} und Propenselektivität S (in %) bei 5% Propanumsatz (Symbole) und b) Propenselektivität bei 5% Propanumsatz (\blacksquare) und Reaktionsgeschwindigkeit r (\circ) als Funktion der B_2O_3 -Beladung $w_{\text{B}_2\text{O}_3}$. Reaktionsbedingungen für die CNT-Katalysatoren: 1 g, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1:1:4$, 10–140 mL min⁻¹, 673 K.

chemischen Stabilität nach der Modifizierung. Durch temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) ließ sich eine ansteigende Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation in der Reihenfolge $\text{CNTs} < \text{oCNTs} \ll 2\text{B-oCNTs} \approx 5\text{B-oCNTs} < 5\text{P-oCNTs}$ (Abbildung S1) belegen. Mit steigendem Boroxidgehalt verschieben sich Starttemperatur und Lage des Maximums zu höheren Temperaturen. In der Tat wird angenommen, dass das Modifizieren mit Borat oder Phosphat die Verbrennungszentren, die als Angriffspunkt für O_2 dienen, blockiert, was die Verbrennung des Kohlenstoffgerüsts bei erhöhten Temperaturen merklich unterdrückt.^[12,13] Vom kinetischen Standpunkt aus spiegelt sich die Schutzwirkung gegen die Aktivierung von O_2 in einer um etwa 40 kJ mol⁻¹ erhöhten Aktivierungsenergie für den Sauerstoffverbrauch wider (Abbildung 1a). Die Aktivierung von Propan wird durch die Modifizierung nicht beeinflusst, und die Aktivierungsenergie bleibt bei (130 ± 5) kJ mol⁻¹.

Die modifizierten CNTs sind weitaus selektiver als zahlreiche auf unterschiedlichen Trägern fixierte Vanadiumoxidkatalysatoren (Abbildung S2).^[14] Bei 673 K folgt die Propenselektivität dem Trend $\text{VO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3 > 2\text{B}/5\text{B-oCNTs} \approx \text{VO}_x\text{-TiO}_2 > 5\text{P-oCNTs} > \text{VO}_x\text{-CeO}_2 > \text{VO}_x\text{-SiO}_2 > \text{VO}_x\text{-ZrO}_2 > (\text{o})\text{CNTs}$. Der Selektivitätsverlust bei steigendem Umsatz ist bedingt durch die schwache C-H-Bindung in Propan und die resultierende Folgeoxidation.^[9] Die direkte Totaloxidation von Propan dagegen wird durch die B- und P-Modifizierung unterdrückt, wie nahezu 100% Propenselektivität bei differentiellem Umsatz zeigt. Nur Kohlenstoff in sp^2 -Konfiguration erlaubt eine stabile und selektive ODH-Katalyse.^[15] In dieser Studie fiel die Wahl auf CNTs, da sie einen Kompromiss zwischen hoher Reaktivität (sp^3 , Aktivkohle) und hoher Stabilität (sp^2 , Graphit) darstellen. Eine Referenzprobe, Aktivkohle beladen mit 5 Gew.-% B_2O_3 , erwies sich in der Tat als unbrauchbar (Abbildung S3).

Struktur- und Oberflächenbeschaffenheit der Katalysatoren vor und nach der Reaktion wurden mit mikroskopischen, spektroskopischen und thermoanalytischen Methoden untersucht. Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EF-TEM) belegt die gute Verteilung von B und O innerhalb der CNT-Agglomerate (Abbildung S4). Das Komposit widersteht den Reaktionsbedingungen, und sämtliches B_2O_3 (1.7 Atom-% B in 5B-oCNT) konnte nach der Verwendung in der ODH über Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) nachgewiesen werden (Abbildung S5). Das CNT-Gerüst wird weder durch die Modifizierung noch durch die oxidierende Gasatmosphäre unter Reaktionsbedingungen beeinträchtigt, wie Raman-Spektroskopie, Raster- (SEM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie N_2 -Physisorption belegen (Abbildung S1 und S5). Das Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande, ein Indikator für die Defektdichte von Kohlenstoff, steigt leicht an und bewegt sich im Bereich von 2.0–2.1 (Tabelle S1). Nach den SEM- und TEM-Aufnahmen ist die Morphologie vor und nach der Reaktion weitgehend unverändert. Auch die Lage des TPO-Maximums ist nahezu unverändert, jedoch verschwindet ein Tieftemperatursignal bei etwa 550 K, wohl bedingt durch die Beseitigung instabiler Kohlenstoffspezies im oxidierenden Reaktantenstrom. Die qualitative und quantitative Veränderung der sauerstoffhaltigen Oberflächenspezies wurde mittels temperaturprogrammierter Desorption (TPD) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt (Abbildung S6).

Die anfängliche Entwicklung der katalytischen Eigenschaften einiger CNTs ist in Abbildung S7 dargestellt. Mit zunehmender Reaktionszeit steigt die Aktivität kommerzieller und oxidierter CNTs. Ursache ist die In-situ-Bildung aktiver funktioneller Gruppen sowie der Abbrand instabiler Gruppen und amorpher Kohlenstoffverunreinigungen in der oxidierenden Reaktantengasmischung,^[16] was durch TPO- und TPD-Ergebnisse bestätigt wird. Eine geringere Defektdichte und der Verlust von oberflächennahem Sauerstoff werden durch Raman-Spektroskopie, Ex-situ-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und TPD belegt (Tabelle S1). Im Allgemeinen zeigen die TPD-Profile einen Verlust labiler Carboxy-, Anhydrid- und Lactongruppen durch Freisetzen von CO_2 im Temperaturbereich zwischen 400–800 K sowie die Bildung von Keto- und Chinonfunktionalitäten, die

zwischen 800 und 1200 K CO freisetzen (Abbildung S6).^[2] Letztere dominieren die Oberfläche zusammen mit hochtemperaturstabilen Lacton- und Anhydridgruppen. Die oCNTs zeigen eine höhere Anfangsaktivität als die kommerziellen CNTs. Jedoch verschwindet der Unterschied nach 5 h sowohl strukturell als auch katalytisch. Diese Aktivierungsperiode kann durch scharfe Oxidation der oCNTs (1 h, 773 K, Luft) simuliert werden. Die derart vorbehandelten oCNTs zeigen von Beginn an eine stabilere Leistung. Ein genereller Anstieg der Oberfläche insbesondere im Bereich der weniger als 5 nm messenden Poren spricht für einen starken Einfluss der Öffnung verschlossener CNTs durch die Reaktion mit O₂. Die hier erzeugten aktiven Zentren sind allerdings unselektiv und begünstigen die Bildung von CO₂, wie der drastische Abfall der Propenselektivität innerhalb der Anfangsperiode zeigt (Abbildung S7).

Die B₂O₃-modifizierten CNTs dagegen werden zu Beginn in geringem Maße deaktiviert, was mit der Zersetzung und thermischen Spreitung der B₂O₃-Vorstufe zusammenhängen mag. Die Balance zwischen Aktivitätsverlust und Selektivitätsgewinn kann über die Menge an B₂O₃ eingestellt werden (Abbildung 1b). Beide Kenngrößen hängen stark von der Beladung ab. Eine weitere Ursache für die gesteigerte Propenselektivität auf den modifizierten CNTs könnte neben der unterdrückten Totaloxidation von Propan auch eine geringere Sauerstoffkapazität der aktiven Zentren sein. Boroxid als elektronenarmer Promotor erschwert die dissoziative Adsorption von O₂, und somit überwiegen auf der Katalysatoroberfläche die selektiven Sauerstoffspezies.^[17] Die Wirkung von B₂O₃ kann bereits bei einer Beladung von nur 0.003 Gew.-% beobachtet werden (Abbildung 1b), was zugleich verdeutlicht, dass nur ein sehr geringer Teil der detektierten Oberflächenfunktionalitäten tatsächlich katalytisch aktiv ist. Die Propenselektivität steigt hier von 17 auf 28 %, wohingegen die Reaktionsgeschwindigkeit von 4.3 auf 3.2 mmol g⁻¹ h⁻¹ abfällt. Insgesamt nimmt jedoch die Produktion von Propan um 18 % zu. Die maximale Propenbildung wurde bei einer B₂O₃-Beladung von 0.01 % gemessen; man beachte hierbei allerdings, dass die Propenausbeute bei gleichem Umsatz mit der Temperatur ansteigt, wohingegen die thermische Stabilität mit der B₂O₃-Beladung zunimmt. Die kombinierte Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Beladung bezogen auf die Propenausbeute ist daher sehr komplex.

Die Fähigkeit zum Sauerstoffaustausch der CNTs mit und ohne B₂O₃-Modifizierung wurde im Wechsel von ¹⁶O₂ zu isotoopenmarkiertem ¹⁸O₂ untersucht. Wie in Abbildung 2a gezeigt, findet auf den oCNTs ein reger Austausch von Sauerstoffatomen statt, und die Bildung von partiell markiertem ¹⁸O¹⁶O wird sogar in Abwesenheit von Propan beobachtet. Dagegen sinkt die Menge an ¹⁸O¹⁶O mit steigender B₂O₃-Beladung und verschwindet gänzlich auf den hochbeladenen Proben (Abbildung 2b), ähnlich wie beim gering beladenen VO_x-Al₂O₃-Katalysator, der hier als Referenzsystem mit guten Katalyseeigenschaften in der ODH von Propan dient.^[14] Elektrophile (intermediäre) Sauerstoffspezies wie Peroxide oder Superoxide auf nichtmodifizierten CNTs bewirken sehr wahrscheinlich eine hohe Aktivität, aber eine geringe Propenselektivität.

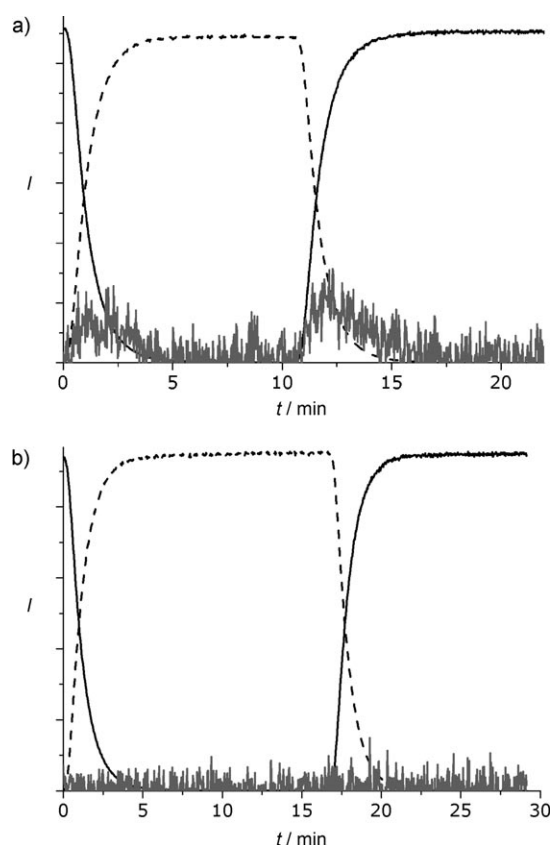


Abbildung 2. Sauerstoffaustausch an a) oCNTs und b) 5B-oCNTs nach einem Wechsel der Gasatmosphäre von 2 % ¹⁶O₂/Ne auf 2 % ¹⁸O₂/2 % Ar/96 % Ne, 673 K, 100 mg, 10 mL min⁻¹ als Ionenstrom *I* aufgetragen. Schwarze durchgezogene Linie: ¹⁶O₂, schwarze gestrichelte Linie: ¹⁸O₂, graue durchgezogene Linie: ¹⁸O¹⁶O (300fach gegenüber den anderen Signalen verstärkt).

Katalyse und Charakterisierung lassen eine einheitliche Struktur der aktiven Zentren vermuten. Im stationären Zustand sind kommerzielle wie oxidierte CNTs von ähnlicher Aktivität und Selektivität, und auch die scheinbaren Aktivierungsenergien für Propanverbrauch, Sauerstoffverbrauch und Propanbildung sind ähnlich (Abbildung 1a). Gleiches gilt für die mit jeweils 5 Gew.-% Bor- und Phosphoroxid modifizierten CNTs. Man kann daraus schließen, dass weder B noch P direkt in die aktive Domäne eingebunden sind, an der die ODH-Umsetzung abläuft, und dass diese Heteroatome das aktive Zentrum auch nicht beeinflussen. Die Experimente belegen, dass Bor- und Phosphoroxid lediglich unselektive Zentren blockieren und solche, an denen die Verbrennung des Katalysators stattfindet. Dies stimmt mit den TEM/EELS- und XPS-Ergebnissen (Abbildung S5 und S8) überein. Bedingt durch die Präparationsmethode ist B₂O₃ überwiegend im Innern und an den Enden der CNTs zu finden.^[18] Nur ein geringer Teil der äußeren Oberfläche ist mit einer amorphen Schicht (≈ 1–2 nm) bedeckt, wohingegen eine hochdispergierte Submonolage von BO_x-Spezies allgegenwärtig zu sein scheint, da die geringere BET-Oberfläche auch mit dem Auffüllen/Glätten von oberflächlichen Defektstrukturen erklärt werden könnte. Die hohe thermische Stabilität der dotierten Proben spricht für eine kovalente

Bindung an das CNT-Gerüst, wohingegen die B_2O_3/P_2O_5 -Füllung der CNTs als Schutz gegen die Verbrennung fungiert.

Ein tieferes Verständnis der höheren Aktivitäten und Selektivitäten von Vanadiumoxidkatalysatoren gegenüber modifizierten und nichtmodifizierten CNTs kann aus Experimenten mit alternierendem Einspeisen von Propan und Sauerstoff abgeleitet werden. Abbildung 3a–c zeigt die Transientensignale der Reaktionsprodukte nach einer Sprungmarkierung mit Propan auf den voroxidierten Katalysator. An den nichtmodifizierten CNTs wird rasch eine große Menge CO und CO_2 gebildet, was einen gewissen Anteil der direkten Verbrennung von Propan belegt. An den modifizierten CNTs sowie an $VO_x-Al_2O_3$ wird dagegen überwiegend Propen gebildet, und CO_x entsteht nur in ge-

ringen Mengen. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen BET-Oberflächen sowie der Konzentrationen an oberflächennahem Sauerstoff wird klar, dass an jedem Kohlenstoffkatalysator eine ähnliche Menge an Propen gebildet wird (Tabelle S1, Abbildung S8). Auch dies beweist, dass die Modifizierung der Oberfläche mit B_2O_3 lediglich die unselektiven aktiven Zentren beeinflusst, wie es auch der Fall für P_2O_5 in der ODH von *n*-Butan ist.^[4] Bezogen auf die Gesamtaktivität ist die Menge der an Vanadiumoxid gebildeten Reaktionsprodukte sehr gering. Hieraus kann man eine etwa um den Faktor 30 geringere Wechselfrequenz für das kohlenstoffbasierte aktive Zentrum als für das vanadiumbasierte im $VO_x-Al_2O_3$ -Katalysator ableiten.^[14]

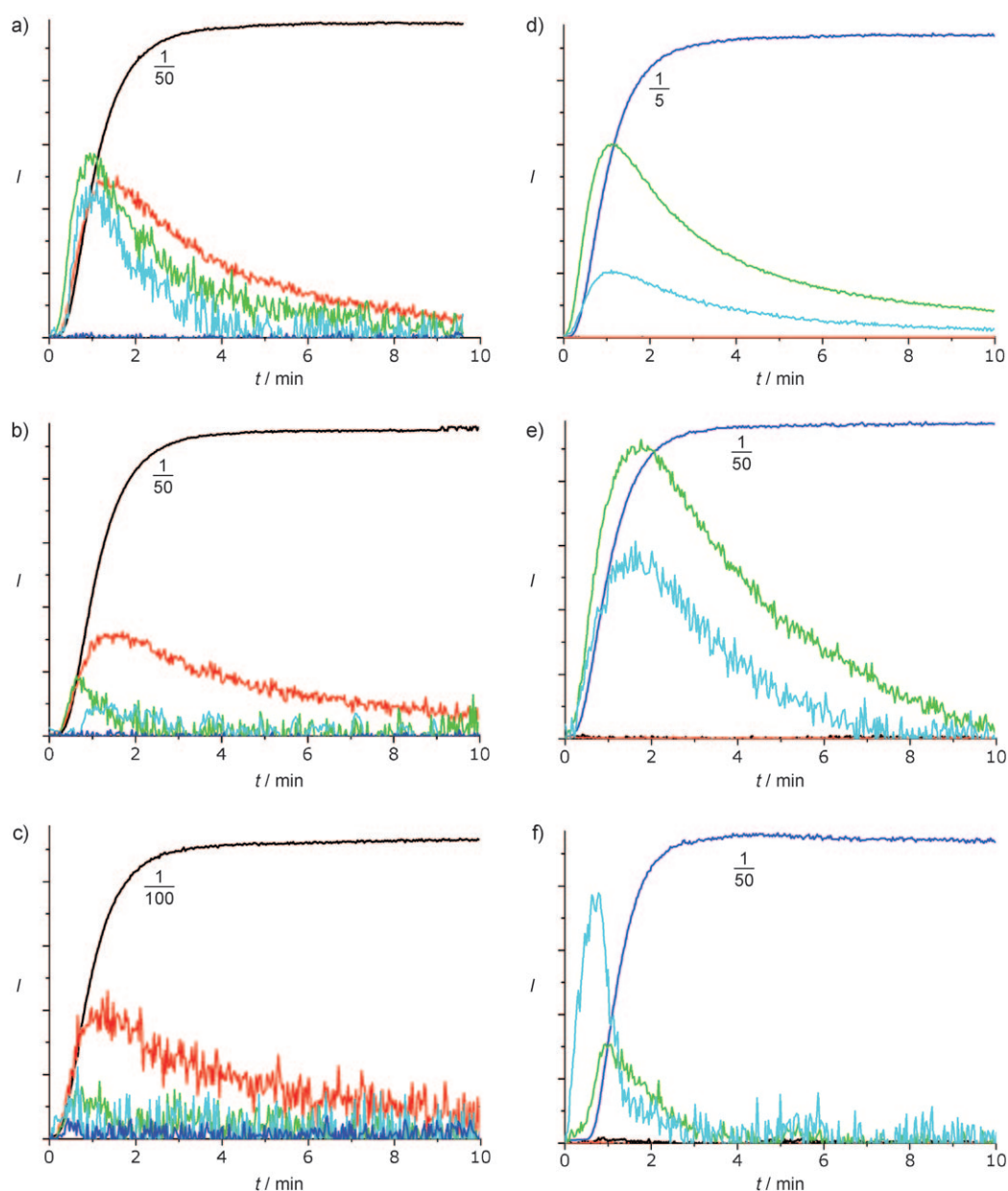


Abbildung 3. Experimente mit alternierender Einspeisung: Sprungmarkierung mit 2% C_3H_8/He auf den frisch oxidierten Katalysator (a–c) und mit 2% O_2/He auf den Propan-reduzierten Katalysator (d–f); a, d) oCNTs, b, e) 5B-oCNTs, c, f) $VO_x-Al_2O_3$; 673 K, 100 mg, $10 mL_n min^{-1}$. Schwarz: C_3H_8 , rot: C_3H_6 , grün: CO_2 , türkis: CO, blau: O_2 . Die Zahlen an den Kurven geben jeweils die Abschwächung gegenüber den anderen Kurven an.

Eine Ursache dafür lässt sich aus der anschließenden Reoxidation der mit Propan reduzierten Katalysatoren ableiten (Abbildung 3 d–f). Am Vanadiumoxidkatalysator adsorbiert nur sehr wenig Propan, und dessen Beseitigung durch Verbrennung geschieht viel schneller als an den CNT-Katalysatoren. Da an den Kohlenstoffkatalysatoren eine deutlich größere Menge an Propan adsorbiert, das auf den aktiven Zentren haftet, wird zunächst eine große Menge CO_x gebildet, bevor das aktive Zentrum reoxidiert werden kann. Folgerichtig weisen die CNTs überlegene katalytische Eigenschaften unter sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen auf (Abbildung S9). Vanadiumoxidkatalysatoren als selektivste Metalloxidkatalysatoren arbeiten hingegen gut bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, bei denen die Folgeoxidation des gebildeten Propens reduziert ist. Der kritische Aspekt der Selbstoxidation der Kohlenstoffkatalysatoren wurde in Langzeitstudien an ausgewählten Systemen untersucht (Abbildung S10). Bei einem Sauerstoff/Kohlenwasserstoff-Verhältnis von 1:1 zeigen $\text{VO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5B-oCNTs und sogar nichtmodifizierte oCNTs eine hohe Stabilität (bis zu 200 h). Im verdünnten Reaktantenstrom weisen 5B-oCNTs eine ähnliche Propenselektivität auf wie $\text{VO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$.^[12] Ein stetiger Anstieg der Aktivität von 5B-oCNTs, bei gleichbleibend hoher Selektivität, spricht noch für ein gewisses Potenzial zur Herstellung weiter optimierter Katalysatoren.

Nanokohlenstoff ist eine attraktive Alternative zu Metalloxidkatalysatoren für ODH-Reaktionen nicht nur von Ethylbenzol sondern auch von kurzkettigen Alkanen. Propan wird von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen aktiviert, und Propen wird mit beachtlicher Selektivität gebildet. Propan adsorbiert allerdings auch auf der reduzierten Katalysatoroberfläche, was der Alkenselektivität abträglich ist. Effektive Abhilfe schafft hier die Modifizierung mit geringen Mengen Boroxid, die zugleich die Bildung unselektiver Sauerstoffspezies unterdrückt. Die bislang sehr geringe Gesamtaktivität der Kohlenstoffkatalysatoren kann durch die Generierung einer höheren Konzentration selektiver aktiver Zentren gesteigert werden.

Experimentelles und Methoden

Katalysatorpräparation und -charakterisierung: Die kommerziellen CNTs wurden von Nanocyl bezogen (NC3100; CNTs). Zur Herstellung der oCNTs wurden die CNTs in konz. Salpetersäure ($100\text{ mL g}_{\text{CNT}}^{-1}$) 2 h unter Rückfluss gekocht, anschließend mit Deionat auf pH 6–7 gewaschen und über Nacht bei 393 K an Luft getrocknet. Die B- und P-modifizierten Proben (xB-oCNTs, 5P-oCNTs) wurden über Nassimprägnierung der oCNTs (6 mL g^{-1}) mit wässrigen Lösungen von $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Sigma Aldrich, > 99 %) hergestellt; die Beladungen x betrugen für B_2O_3 zwischen 0.003 und 5 Gew.-% und für P_2O_5 5 Gew.-%. Die imprägnierten Proben wurden über Nacht bei 393 K an Luft getrocknet. Spezifische Oberflächen (BET) und Porenradienverteilungen (BJH) der CNTs wurden über die Adsorption von N_2 bei 77 K mit einem Micromeritics-2375-BET-Gerät ermittelt. Das Verhältnis von amorphem (D) zu graphitischem Kohlenstoff (G) wurde mittels Laser-Raman-Spektroskopie mit einem ISA-LabRam-Instrument ausgestattet mit einem Olympus-BX40-Mikroskop ermittelt. Die Anregungswellenlänge betrug 632.8 nm bei einer spektralen Auflösung von 0.9 cm^{-1} . Die TEM-Analyse geschah an einem Philips-CM200-FEG-Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungs-

spannung 200 kV) mit hochauflösender Aufnahme, EELS und EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie). Elementspezifische Aufnahmen wurden im STEM-Modus über den EDX-Detektor gemacht. Für die SEM-Analyse wurde ein HITACHI-S-4800-Instrument (Beschleunigungsspannung 2–15 kV) genutzt. Die Elementaranalyse wurde mit dem EDAX-Genesis-4000-System mit Saphir-Detektor durchgeführt. Die Oxidationsbeständigkeit der Kohlenstoffspezies wurde mittels TPO bestimmt. 20-mg-Proben wurden in einem Quarzrohr unter 13.3 Vol.-% O_2 in He ($15\text{ mL}_n\text{ min}^{-1}$) linear von 323 auf 1100 K aufgeheizt. Der Produktstrom wurde massenspektrometrisch analysiert (Pfeiffer-QME-200), die Massenzahlen 4, 17, 18, 28, 32 und 44 wurden für die Detektion von He, NH_3 , H_2O , CO, O_2 bzw. CO_2 mit einer zeitlichen Auflösung von 4 s aufgezeichnet. Die Oberflächenanalytik mittels XPS geschah an der ISS-Strahllinie von BESSY II, Berlin. Die XP-Spektren wurden mit der Strahlungsintensität korrigiert und ein Shirley-Hintergrund subtrahiert. Die Peakflächen wurden mit den theoretischen Wirkungsquerschnitten normalisiert, um die relative Elementzusammensetzung an der Oberfläche zu ermitteln.

Katalyseversuche: Standardprozeduren wurden in einem bereits vorgestellten Versuchsaufbau durchgeführt.^[14] Jeweils 1 g granuliert CNT-Probe (100–450 μm) wurde bei 673 K in einem Fluss von $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1:1:4$ gehalten (Strömungsgeschwindigkeit: $60\text{ mL}_n\text{ min}^{-1}$), bis ein konstanter Umsatz zu verzeichnen war. Anschließend wurde die Geschwindigkeit zwischen 10 und $120\text{ mL}_n\text{ min}^{-1}$ variiert. Die scheinbare Aktivierungsenergie wurde bei $60\text{ mL}_n\text{ min}^{-1}$ durch stufenweises Abkühlen (10-K-Schritte) bis auf 623 K ermittelt. Isotopenversuche (SSITKA) und Experimente mit alternierendem Einspeisen wurden mit 100-mg-Proben und einer Strömungsgeschwindigkeit von $10\text{ mL}_n\text{ min}^{-1}$ nach einer Alterungszeit von 5 h in $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1:1:4$ durchgeführt. Die folgenden Gasmischungen wurden verwendet: 2 % $^{16}\text{O}_2/\text{He}$, 2 % $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$, 2 % $^{16}\text{O}_2/98\% \text{ Ne}$ und 2 % $^{18}\text{O}_2/2\% \text{ Ar}/96\% \text{ Ne}$.

Eingegangen am 5. April 2009,
veränderte Fassung am 2. Juli 2009
Online veröffentlicht am 7. August 2009

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Heterogene Katalyse · Nanomaterialien · Oxidationen · Selektivität

- [1] H. P. Boehm, *Carbon* **1994**, 32, 759.
- [2] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon* **1999**, 37, 1379, zit. Lit.
- [3] a) K. P. de Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, 42, 481; b) P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A* **2003**, 253, 337; c) A. Rochefort, P. Avouris, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9807; d) Y. Maniwa, Y. Kumazawa, Y. Saito, H. Tou, H. Kataura, H. Ishii, S. Suzuki, Y. Achiba, A. Fujiwara, H. Suematsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 340, 671; e) J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, *Catal. Today* **2009**, DOI: 10.1016/j.cattod.2009.04.010.
- [4] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, 322, 73.
- [5] J. A. Maciá-Agulló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, U. Wild, D. S. Su, R. Schlögl, *Catal. Today* **2005**, 102–103, 248.
- [6] a) D. S. Su, N. Maksimova, J. J. Delgado, N. Keller, G. Mestl, M. J. Ledoux, R. Schlögl, *Catal. Today* **2005**, 102–103, 110; b) X. Liu, D. S. Su, R. Schlögl, *Carbon* **2008**, 46, 547; c) M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, J. J. M. Órfão, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, *Carbon* **2004**, 42, 2807; d) D. E. Resasco, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 708; e) J. Sui, J. H. Zhou, Y. C. Dai, W. K. Yuan, *Catal. Today* **2005**, 106, 90.
- [7] a) K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* **1999**, 186, 325; b) P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41.

- [8] a) G. Mul, M. A. Bañares, G. Garcia Cortéz, B. van der Linden, S. J. Khatib, J. A. Moulijna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4378; b) A. T. Bell in *Catalyst Deactivation* (Hrsg.: E. E. Petersen, A. T. Bell), Marcel Dekker, New York, **1987**, S. 235–260.
- [9] B. K. Hodnett in *Supported Catalysts and Their Applications* (Hrsg.: D. C. Sherrington, A. P. Kybett), Royal Society of Chemistry, London, **2000**, S. 1–8.
- [10] a) E. A. Mamedov, V. Cortés Corberán, *Appl. Catal. A* **1995**, *127*, 1; b) I. E. Wachs, *Catal. Today* **2005**, *100*, 79; c) F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* **2007**, *127*, 113.
- [11] a) H. W. Zanthoff, S. A. Buchholz, A. Pantazidis, C. Mirodatos, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 4397; b) B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal. A* **1997**, *157*, 409.
- [12] L. E. Jones, P. A. Thrower, *J. Chim. Phys.* **1987**, *84*, 1431.
- [13] a) D. W. McKee, *Chem. Phys. Carbon* **1991**, *23*, 173; b) Y. J. Lee, L. R. Radovic, *Carbon* **2003**, *41*, 1987.
- [14] a) B. Frank, A. Dinse, O. Ovsitser, E. V. Kondratenko, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A* **2007**, *323*, 66; b) A. Dinse, B. Frank, C. Hess, D. Habel, R. Schomäcker, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *289*, 28.
- [15] a) D. S. Su, N. Maksimova, J. J. Delgado, N. Keller, G. Mestl, M. J. Ledoux, R. Schlögl, *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 110; b) J. Zhang, D. S. Su, A. H. Zhang, D. Wang, R. Schlögl, C. Hébert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7319.
- [16] K. Behler, S. Osswald, H. Ye, S. Dimovski, Y. Gogotsi, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 615.
- [17] a) E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, *Catal. Today* **2006**, *112*, 60; b) O. V. Buyevskaya, M. Baerns, *Catal. Today* **1998**, *42*, 315.
- [18] J. Zhang, Y. S. Hu, J. P. Tessonnier, G. Weinberg, J. Maier, R. Schlögl, D. S. Su, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1450.