

Gelöster Kohlenstoff kontrolliert die erste Phase des Nanokohlenstoffwachstums**

Ali Rinaldi, Jean-Philippe Tessonier, Manfred E. Schuster, Raoul Blume, Frank Girgsdies, Qiang Zhang, Timo Jacob,* Sharifah Bee Abd Hamid, Dang Sheng Su* und Robert Schlögl

Kohlenstoff ist ein vielfältiges Material, das je nach Hybridisierung ein-, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke aufbaut. Dadurch weist Kohlenstoff wichtige elektronische und chemische Eigenschaften für zahlreiche praktische Anwendungen auf. Beispielsweise wird er in Druckerschwärze, Bleistiften, Wasserreinigungssystemen, thermischer Isolierung und antistatischen Materialien verwendet.^[1–3]

Spezielle Kohlenstoffmodifikationen wie Kohlenstoffnanoröhren werden in der Nanotechnologie als Sensoren oder Feldemitter verwendet.^[4] Carbon Black ist billig, einfach zu synthetisieren und zu modifizieren.^[4] Deshalb ist es auch besonders nützlich als Trägermaterial für die heterogene Katalyse, da sowohl die Struktur (makroskopische Form, Porosität) als auch die chemische Beschaffenheit der Oberfläche an die Anwendung angepasst werden können.^[4]

In der Katalyse beeinflusst das Trägermaterial den Wärme- und Massetransport, aber auch die aktive Phase durch starke Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI-Effekt).^[5] Carbon Black ist ein Material mit komplexer Struktur, doch durch ein abgestuftes Ausmaß an struktureller Ordnung (graphitischer Charakter) ergeben sich auch Möglichkeiten für ein „logisches Katalysator-Design“. Es ist von entscheidender Bedeutung zu studieren, wie der graphitische Charakter den Kontakt der Nanopartikel und die katalytische Aktivität des Metalls beeinflusst. Die kontrollierte Variation des graphitischen Charakters könnte dem Katalysatordesign faszinierende neue Möglichkeiten eröffnen.

Hier untersuchen wir die Metall-Träger-Wechselwirkung anhand des Wachstums von Kohlenstoffnanoröhren. Hoch-

auflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) liefert direkte Informationen über die aktive Phase und im Speziellen über einen möglichen Effekt des Trägermaterials. Es ist anzunehmen, dass sich unsere Ergebnisse auch auf das Wachstum von Graphen erweitern lassen. Die Kohlenstoffnanoröhren wurden durch chemisch-katalytische Gasphasenabscheidung (CCVD) von Ethylen auf Nickelkatalysatoren mit gasphasenabgeschiedenen Kohlenstoff-Fasern (VGCF) als Trägern erzeugt. Auf der Oberfläche von VGCFs befindet sich eine Schicht von ungeordnetem pyrolytischem Kohlenstoff, der durch Erhitzen auf hohe Temperaturen graphitisiert werden kann. Dadurch können Träger mit identischer Morphologie, aber unterschiedlicher graphitischer Ordnung leicht synthetisiert werden. Hier verwenden wir Trägermaterialien, die zu diesem Zweck auf 1073 K (defektreicher Kohlenstoff) und 3000 K (graphitischer Kohlenstoff) erhitzt wurden. Die Träger wurden nicht chemisch verändert, um jeglichen Einfluss von Oberflächenmodifikationen auf die katalytische Aktivität der Nickelpartikel zu verhindern.

Nach Reduktion wurden Nickel/defektreicher Kohlenstoff (Ni/dC) sowie Nickel/graphitischer Kohlenstoff (Ni/gC) einem Gemisch von Ethylen und Wasserstoff bei 973 K ausgesetzt, um Kohlenstoffnanoröhren zu erhalten. HRTEM-Aufnahmen (Abbildung 1, Hintergrundinformationen S3) zeigen, dass auf Ni/dC stark ungeordnete Kohlenstoffnanofasern (CNFs) wachsen, während Ni/gC zum Wachstum von nahezu perfekten mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) führt. Besonders ist zu erwähnen, dass das Wachstum der Kohlenstoffnanofasern (CNFs und MWCNTs) immer nach dem Spitzenwachstumsmechanismus erfolgte.

Die Nickelnanopartikel, die das Wachstum der Nanofasern katalysieren, werden in einer frühen Reaktionsphase vom Träger getrennt. Daher kann das beobachtete Phänomen nicht einfach durch Unterschiede in der Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI-Effekt) erklärt werden. Die Wechselwirkung der Nickelpartikel mit dem Kohlenstoffträger, die das Nickel entweder vor dem Kontakt mit Ethylen oder in einer frühen Phase der katalytischen Reaktion verändert, bestimmt, ob CNFs oder MWCNTs wachsen.

Unser Ziel war es, durch die Kombination von In-situ-Charakterisierungstechniken mit HRTEM und theoretischen Studien den Ursprung der in den erzeugten Nanofasern beobachteten Strukturunterschiede zu identifizieren.

Mit HRTEM konnten Größe und Form der Nickelpartikel bestimmt werden (siehe die Hintergrundinformationen S4). Mikrostrukturelle und kristallographische Untersuchungen wurden mithilfe von HRTEM und In-situ-Röntgenbeugung (XRD) an den beiden Katalysatorträgern nach

[*] A. Rinaldi, Dr. J.-P. Tessonier, Dr. M. E. Schuster, Dr. R. Blume, Dr. F. Girgsdies, Dr. Q. Zhang, Prof. Dr. D. S. Su, Prof. Dr. R. Schlögl
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

Dr. T. Jacob

Universität Ulm

Albert-Einstein-Allee 47, 89081 Ulm (Deutschland)

E-Mail: timo.jacob@uni-ulm.de

Prof. Dr. D. S. Su

Shenyang National Laboratory for Materials Science

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science

72 Wenhua Road, Shenyang 110016 (China)

Prof. S. B. Abd Hamid

CombiCat, University of Malaya, Kuala Lumpur 50603 (Malaysia)

[**] T.J. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für Unterstützung im Zuge des Emmy-Noether-Programms.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006639> zu finden.

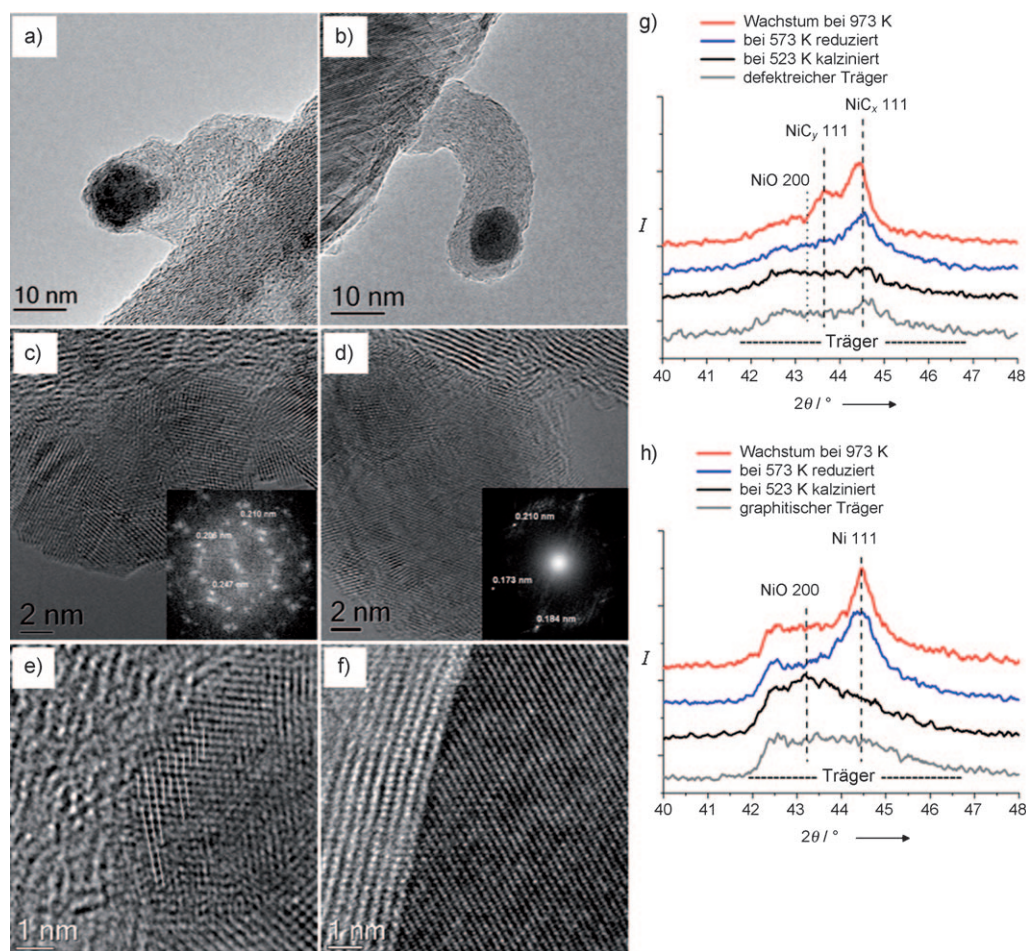


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen von CNF und CNTs gewachsen auf a) Ni/defektreicher Kohlenstoff (Ni/dC) und b) Ni/graphitischer Kohlenstoff (Ni/gC). Aberrationskorrigierte HRTEM-Aufnahmen der beiden Katalysatoren nach Reduktion bei 573 K und Erhitzen in Inertgas auf 973 K zeigen, dass die Nickelnanopartikel auf defektreichem Kohlenstoff polykristallin (c) sind und Regionen mit Verspannungen und Versetzungen (e) enthalten. Dagegen ist das Nickelgitter auf graphitischem Kohlenstoff geordnet (d,f). In-situ-XRD-Experimente zeigen, dass die Polykristallinität ein Resultat der Aufnahme von Kohlenstoffatomen aus dem defektreichen Träger (g) ist. Im Fall von Ni/gC verbleiben die Nanopartikel im metallischen Zustand (h). Die Diffraktogramme in (g) und (h) sind vertikal gegeneinander verschoben.

Reduktion bei 573 K in Wasserstoff und nachfolgendem Erhitzen auf 973 K in Inertgas durchgeführt (Abbildung 1).

Vor dem Wachstum konnte mit beiden Techniken eine kubisch-flächenzentrierte Nickelstruktur gefunden werden. Breite und unsymmetrische Nickel-Beugungsreflexe wurden für Ni/dC nach Reduktion beobachtet. Die Ni(111)- und Ni(200)-Reflexe bei 44,5° und 52° (letzterer ist nicht gezeigt) haben jeweils eine Schulter bei höheren d -Werten (Abbildung 1g). Nachdem der Katalysator Ethylen ausgesetzt wurde, werden diese Schultern schärfer aufgelöst und zu 43,7° bzw. 50,7° verschoben. Diese zusätzlichen Reflexe passen zu keiner bekannten Phase. Deshalb folgern wir, dass die Aufspaltung der Ni(111)- und Ni(200)-Reflexe durch Eindringen des Kohlenstoffs vom defektreichen Träger in das Nickelgitter erfolgt, was zu einer Expansion desselben führt. Eine solche Expansion wurde schon für Kohlenstoff in einem Ni-Kristall gezeigt.^[6,7] Das Resultat ist carbidisches Nickel (NiC_x).^[8,9] HRTEM stützt diese Interpretation, da eine bi-

modale Verteilung von d -Werten in dieser Probe gefunden wurde (Abbildung 1e und die Hintergrundinformationen S5).

In-situ-XRD- und HRTEM-Untersuchungen zeigen, dass die Nickelpartikel in Ni/gC im Laufe des Experiments ihre metallische Form behalten. Die Partikel weisen gut geordnete Reihen von Nickelatomen auf, die große, nahezu defektfreie Domänen bilden (Abbildungen 1d und f). Darüber hinaus stimmen die aus den HRTEM-Bildern ermittelten d -Werte mit denjenigen aus kristallographischen Datenbanken für metallisches Nickel überein ($d_{[111]} = 0.2034$ nm).

Um das Einbetten der Kohlenstoffatome im Nickel, das auch als Anfangszustand einer NiC_x-Bildung betrachtet werden kann, besser zu verstehen, haben wir DFT-Rechnungen für die Absorption von Kohlenstoffatomen auf Ni(111) und Ni(100) sowie Berechnungen über die Diffusion in die Oberfläche durchgeführt.

Ni(111) ist die dichtestgepackte Oberflächenorientierung, von der angenommen wird, dass sie die Oberfläche von Nanopartikeln dominiert, während Ni(100) eine weniger dicht gepackte Oberfläche repräsentiert. Für alle Studien wurde eine Bedeckung von 0,25 ML angenommen, sodass die adsorbierten Kohlenstoffatome genug Freiraum haben, um in tiefere Regionen der Oberfläche zu diffundieren. Kohlenstoff dringt in die Ni(111)-Oberfläche ein (Details siehe Abbildung 2a und die Hintergrundinformationen S6) und wandert zu oktaedrisch koordinierten Plätzen unter der Oberfläche mit einer effektiven Energiebarriere von 1,92 eV, die mit experimentellen Werten von (1.9 ± 0.1) eV^[8] vergleichbar ist.

Interessanterweise gewinnt das System durch die Kohlenstoffdiffusion in die Oberfläche 0,29 eV pro Kohlenstoffatom. Dies zeigt, dass selbst die Oberflächencarbidgebildung ein thermodynamisch günstiger Prozess ist. Neben Ni(111)-Ebenen bieten auch Nanopartikel eine Fülle von niederkoordinierten Stellen für die Kohlenstoffadsorption oder -ab-

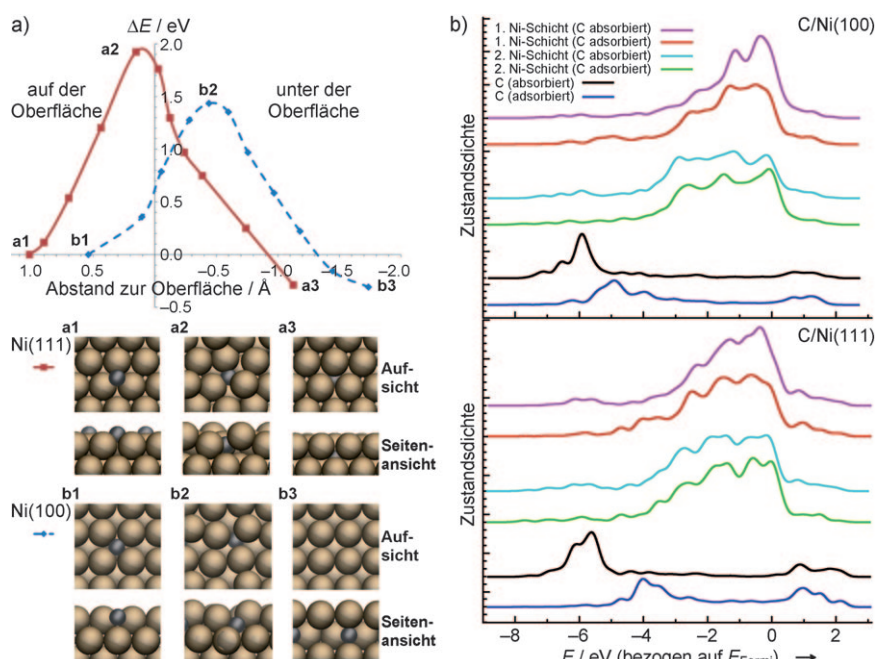


Abbildung 2. a) Oben: Energie als Funktion des Abstands des Kohlenstoffs von der Ni(100)- und Ni(111)-Oberfläche (bezogen auf das adsorbierte System). Unten: Aufsichten und Seitenansichten der Ni(100)- und Ni(111)-Oberflächen während des Diffusionsprozesses. **a1** und **b1** zeigen das adsorbierte System, **a2** und **b2** den Übergangszustand, **a3** und **b3** das System mit Kohlenstoff in tieferen Bereichen der Oberfläche. b) Zustandsdichte für adsorbierten (auf der Oberfläche) und absorbierten (in tieferen Bereichen der Oberfläche) Kohlenstoff auf/in Ni(100) und Ni(111). Die Spektren in (b) sind vertikal gegeneinander verschoben.

sorption. Daher untersuchten wir auch die Kohlenstoffdiffusion in die Ni(100)-Ebene (Abbildung 2a). Die berechnete Energiebarriere von 1.45 eV stimmt mit den gemessenen Werten von (1.4 ± 0.1) eV^[8] überein.

In der Nähe von niederkoordinierten Nickelatomen oder Defekten an der Oberfläche, die für Nanopartikel von besonderer Bedeutung sind, erwarten wir viel niedrigere Energiebarrieren. Dies wurde von Andersson et al.^[10] kürzlich gezeigt. Abbildung 2b zeigt die lokalisierte Zustandsdichte für Nickelatome der ersten und zweiten Oberflächenschicht sowie für Kohlenstoff.

Ein Vergleich der Systeme mit adsorbiertem und absorbiertem Kohlenstoff zeigt, dass die Kohlenstoff-p-Zustände bei Ni(100)- und Ni(111)-Oberflächen stabilisiert werden, wenn die Kohlenstoffatome in die Oberfläche diffundieren. Dieses Verhalten geht mit einer leichten Energieerhöhung der d-Zustände der Nickel-Oberflächenatome einher, während Nickelatome der zweiten Oberflächenschicht kaum beeinflusst werden. Deshalb führt die Kohlenstoffdiffusion in die Oberfläche zu ausgeprägten Veränderungen der lokalen Zustandsdichte. Diese Änderungen wirken sich hauptsächlich auf die elektronische Struktur der Oberfläche und dadurch auf die katalytische Aktivität der Ni/NiC_x-Partikel aus.

Der defektreiche Träger weist eine große Menge an nichtaromatischem Kohlenstoff auf der Oberfläche auf, der aufgrund des großen Unterschieds im chemischen Potential einfach in die Nickelpartikel diffundieren kann. Im Fall des graphitischen Trägers müssen die Kohlenstoffatome zuerst

aus den perfekten Graphen-Schichten entfernt werden, was nur möglich ist, wenn eine Energiebarriere überschritten wird, für die ein Wert von mehr als 3 eV berechnet wurde. Diese Barriere ist hoch genug, um die Kohlenstoffextraktion aus Graphen-Schichten zu verhindern, was erklärt, wieso für Ni/gC nur ein sehr geringer Anteil von NiC_x gefunden wurde.

Die Nickelkatalysatoren wurden mit In-situ-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, um die Entwicklung der aktiven Phase während der Reduktion und des nachfolgenden Nanofaserwachstums (Abbildung 3) zu bestimmen und um eine mögliche Kohlenstoffaufnahme beobachten zu können. Das Ni2p-Signal kann mit zwei Beiträgen angepasst werden, die metallischem Nickel (852.6 eV) und NiC_x (853.5 eV) entsprechen. Das Verhältnis von NiC_x zu metallischem Nickel ist für beide Proben nach Reduktion bei 573 K und Erhitzen in inerter Atmosphäre auf 973 K unterschiedlich.

Während für Ni/gC metallisches Nickel die vorherrschende Phase war, zeigt Ni/dC einen signifikant höheren NiC_x-Anteil vor der Behandlung mit Ethylen (Abbildung 3c). Da der Katalysatorträger als einzige Kohlenstoffquelle zur Verfügung

steht, weisen diese Experimente darauf hin, dass der Träger bei der NiC_x-Bildung eine Rolle spielt. Sowohl In-situ-XRD als auch XPS zeigen, dass die Kohlenstoffaufnahme schon während der Reduktion (Abbildungen 1g, 3a und c) beginnt und während des Erhitzens auf 973 K in inerter Atmosphäre (Abbildungen 3a und c) fortgesetzt wird.

Es ist wahrscheinlich, dass die Kohlenstoffdiffusion an der Metall-Kohlenstoff-Grenzfläche beginnt. Tatsächlich wurden Spannungen und Versetzungen in der flächenzentrierten Nickelstruktur im Bereich der Grenzfläche gefunden (Abbildung 1e). Darüber hinaus zeigen frühere Untersuchungen, dass Versetzungen und Spannungen bei Kohlenstoffaufnahme in Nickel auftreten.^[7,11,12] Wir konnten keine Umschließung der Nickelnanopartikel mit Kohlenstoff nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur finden. Das deutet darauf hin, dass die Nickel-Kohlenstoff-Bindung relativ stabil ist und dass der Kohlenstoff nicht vom Partikel ausgestoßen wird. Dies stimmt mit unseren Rechnungen überein.

Es ist bemerkenswert, dass sich der Anteil an gelöstem Kohlenstoff, der mit XRD und XPS nach dem Wachstum gemessen wurde, für beide Proben deutlich unterscheidet (Abbildungen 1 und 3). Während sich Kohlenstoff in Ni/dC unter Reaktionsbedingungen weiter verteilt, bleibt Ni/gC in seinem metallischen Zustand. Bei Ni/gC ist zu erwarten, dass der NiC_x-Anteil hauptsächlich vom Grenzgebiet zwischen Nickelpartikel und gewachsenem MWCNT stammt. Dies wirft die Frage auf, wie der gelöste Kohlenstoff den CNT-

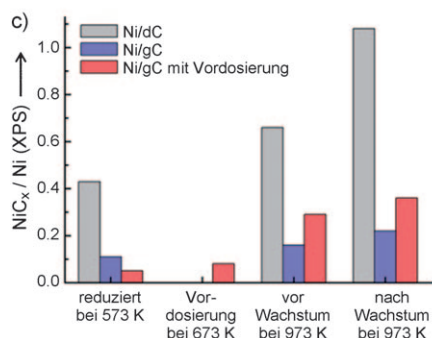
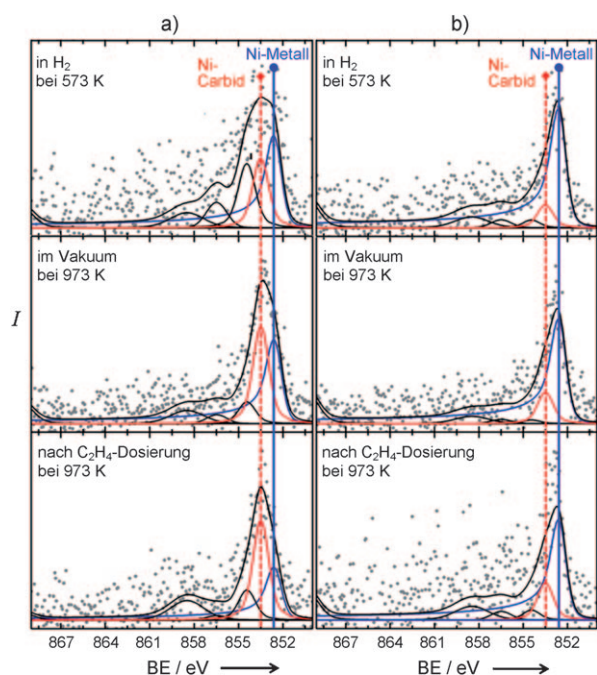


Abbildung 3. Entwicklung der Ni 2p-XPS-Spektren für Ni/dC (a) und Ni/gC (b) nach Reduktion, Erhitzen auf Wachstumstemperatur in Inertgas und Kontakt mit Ethylen. Das NiC_x/Ni -Verhältnis steigt signifikant an, wenn Nickel mit defektreichem Kohlenstoff als Träger verwendet wird oder wenn Nickel Ethylen bei niedrigen Temperaturen ausgesetzt wird (c).

Wachstumsmechanismus beeinflusst. Der Großteil unserer Ergebnisse stimmt mit den Arbeiten von Helveg et al.^[13] und Hofmann et al.^[14] überein, die zeigten, dass Ethylen zuerst auf der metallischen Nickeloberfläche gelöst wird, es danach zu einer Oberflächendiffusion von Kohlenstoffatomen kommt und sich diese schlussendlich ansammeln, sodass CNTs wachsen. Es konnte aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der verwendeten Techniken gezeigt werden, dass CNTs nicht von reinem metallischem Nickel, sondern ausgehend von einer Carbidschicht auf der Oberfläche eines metallischen Nickelteilchens wachsen. Nichtsdestotrotz entsteht nicht ein Nickelcarbid-Volumenteilchen wie im Fall von Ni/dC.

Aus diesem Grund schließen wir, dass das Wachstum von CNFs oder CNTs direkt mit der Kohlenstoffaufnahme (in die unteren Oberflächenschichten) in die Nickelpartikel während der Aktivierung des Katalysators verbunden ist (Abbildung 4). Dosierungsexperimente mit Ethylen wurden bei

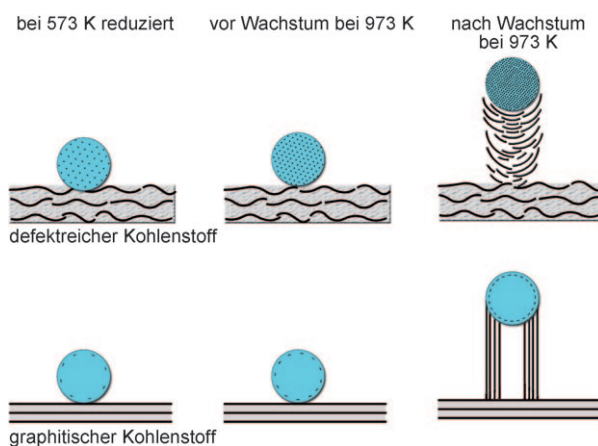


Abbildung 4. Das Wachstum von Nanokohlenstoff auf einem Nickel-Kohlenstoff-Katalysator. C hellblau, C schwarz/grau.

niedrigen Temperaturen an Ni/gC durchgeführt, um diese Hypothese zu prüfen. Bei niedrigen Temperaturen löst sich ein Teil des zudosierten Ethylens an der Oberfläche der Nickelpartikel und bildet dort Kohlenstoffablagerungen, wodurch ein defektreicher Kohlenstoffträger simuliert werden würde.

In-situ-XP-Spektren zeigen, dass der Kohlenstoff nicht direkt nach dem Dosieren von Ethylen bei 673 K in das Nickel aufgenommen wurde, sondern dass er während des weiteren Erhitzens auf 973 K in inerte Atmosphäre in die unteren Oberflächenregionen diffundiert (Abbildungen 5b und 3c). Nanofasern, die bei 973 K wuchsen, weisen eine ungeordnete Struktur auf, ähnlich den Fasern, die auf Ni/dC wuchsen (Abbildung 5a).

Unsere Arbeit zeigt, wie Kohlenstoffträger die katalytische Aktivität von Übergangsmetallpartikeln auf ihrer Oberfläche beeinflussen können. Bisher wurden die beobachteten Unterschiede in der katalytischen Aktivität mit dem Vorhandensein von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche erklärt. Unsere Arbeit belegt nun, dass defektreicher Kohlenstoff eine entscheidende Rolle spielt. Wir konnten zeigen, dass es möglich ist, entweder CNFs oder MWCNTs zu erzeugen, indem man vor dem Wachstum die Nickelpartikel mit Kohlenstoffatomen dotiert. Kohlenstoffatome werden entweder vom Träger oder durch die Behandlung mit Ethylen bei niedrigen Temperaturen zur Verfügung gestellt (Abbildung 4). Zusätzlich sind die Kohlenstoffspezies, die nach der Behandlung mit Ethylen in den unteren Oberflächenschichten gebildet wurden, unter Reaktionsbedingungen stabil.

Das Wachstum von CNFs anstelle von MWCNTs auf Nickelpartikeln, in die Kohlenstoff bei niedrigen Temperaturen eingefügt wurde, kann durch elektronische und strukturelle Effekte erklärt werden. Wie in Abbildung 2b gezeigt, führt die Kohlenstoffaufnahme zu einer Verschiebung in der Zustandsdichte, was zu einer Veränderung der katalytischen Aktivität der Nickelatome führt. Zusätzlich führt die Diffusion von Kohlenstoff in die Nickelpartikel zu einer Rekonstruktion der Partikel (Abbildung 1c). Die Teilchen werden polykristallin mit verschiedenen Oberflächenorientierungen.

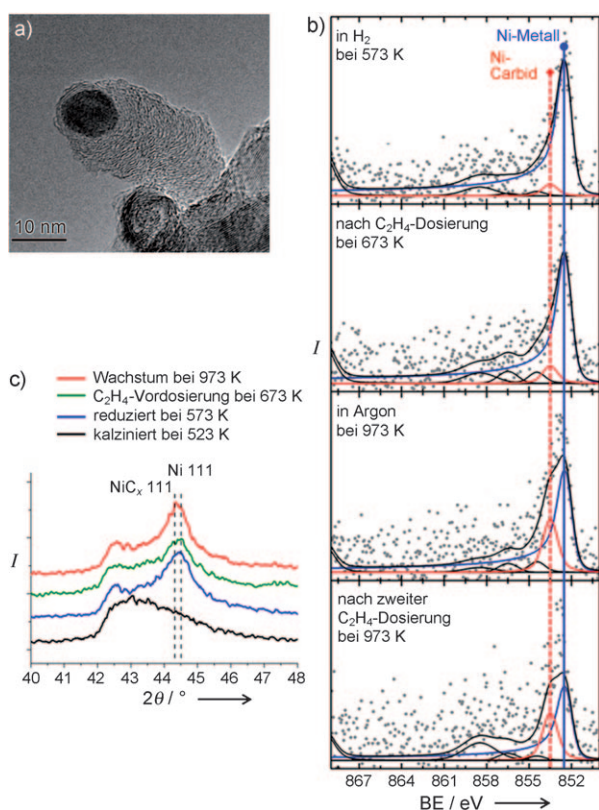


Abbildung 5. TEM-Aufnahme eines CNF, gewachsen auf Ni/gC nach Ethylenbehandlung bei 673 K vor dem Wachstum bei 973 K (a). Entwicklung des Ni 2p-Spektrums für Ni/gC nach Reduktion, Ethylenbehandlung bei 673 K, Erhitzen auf 973 K und Wachstum (b). In-situ XRD-Diffraktogramm von Ni/gC nach Reduktion, Vorbehandlung und Wachstum (c). Die Spektren in (c) sind vertikal gegeneinander verschoben.

Während des Wachstums entstehen kleine Graphen-Schichten, die miteinander regellos verbunden sind und daher eine Carbon-Black-ähnliche Struktur bilden.

Diese Experimente führen zu drei Ergebnissen. Erstens, ist es nun klar, dass Unterschiede in der katalytischen Aktivität, die in den letzten 50 Jahren für Metallkatalysatoren auf verschiedenen Kohlenstoffträgern beobachtet wurden, teilweise durch Kohlenstoffaufnahme aus dem Träger erklärt werden können. Die Menge des aufgenommenen Kohlenstoffs ist relativ gering und kann nur mit hoch empfindlichen In-situ-Techniken gemessen werden; dies erklärt, wieso ein solcher Effekt nicht schon früher erkannt wurde. Wir erwarten außerdem, dass die Kohlenstoffaufnahme die beobachteten Unterschiede, zum Beispiel beim Ammoniakabbau auf

Ru/C oder bei Hydrierungen an Pd/C, erklärt. Was die zweite Reaktion betrifft, so konnten Teschner et al. mithilfe von In-situ-XPS ein PdC_x -Signal finden, als sie einen frischen Pd/CNT-Katalysator untersuchten, der in der Hydrierung von Pentin eine höhere Selektivität ergab als $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.^[15] Zweitens konnten wir eine Kohlenstoffaufnahme schon während der Reduktion bei 573 K, also unter typischen Bedingungen für die Katalysatoraktivierung, zeigen. Deshalb könnte Kohlenstoff auch für Reaktionen bei niedrigen Temperaturen eine Rolle spielen. Schließlich konnten wir zeigen, dass es möglich ist, Kohlenstoff in die unteren Oberflächenschichten einzubringen, indem das aktive Metall bei niedrigen Temperaturen Kohlenwasserstoffen ausgesetzt wird. Dies eröffnet neue Möglichkeiten, um die katalytische Aktivität von Metallpartikeln zu kontrollieren, und könnte neue Wege für das rationale Design von Heterogenkatalysatoren eröffnen.

Eingegangen am 22. Oktober 2010

Online veröffentlicht am 24. Februar 2011

Stichwörter: Gelöster Kohlenstoff · Kohlenstoffnanoröhren · Nanopartikelkatalysatoren · Nickel · Trägerkatalysatoren

- [1] O. Vohler, F. von Sturm, E. Wege, H. von Kienle, M. Voll, P. Kleinschmitt in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, **1986**.
- [2] J. Donnet, R. C. Bansal, M. Wang, *Carbon Black*, CRC, Boca Raton, **1993**.
- [3] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Dordrecht, **2006**.
- [4] P. Serp, J. L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [5] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, *Science* **1981**, 211, 1121–1125.
- [6] L. Zwell, E. Fasiska, Y. Nakada, A. Keh, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1968**, 242, 765–766.
- [7] V. K. Portnoi, *Phys. Met. Metallogr.* **2010**, 109, 153–161.
- [8] A. Wiltner, C. Linsmeier, T. Jacob, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 084704.
- [9] Y. Zhao, C. Bowers, I. Spain, *Carbon* **1988**, 26, 291–293.
- [10] M. P. Andersson, F. Abild-Pedersen, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 649–655.
- [11] J. Boah, P. Winchell, *Metall. Mater. Trans. A* **1975**, 6, 717–724.
- [12] W. Cribb, R. Reed-Hill, *Metall. Mater. Trans. A* **1978**, 9, 887–890.
- [13] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature* **2004**, 427, 426–429.
- [14] S. Hofmann et al., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 1648–1656.
- [15] D. Teschner et al., *J. Catal.* **2006**, 242, 26–37.