

Kohlenstoff-katalysierte oxidative Dehydrierung von *n*-Butan: Einfluss der sp^3 / sp^2 -Phasenumwandlung auf die Produktselektivität**

*Xi Liu, Benjamin Frank, Wei Zhang, Thomas P. Cotter, Robert Schlögl und Dang Sheng Su**

Die Forschung an sp^3 - und sp^2 -hybridisiertem nanostrukturiertem Kohlenstoff und verwandten Materialien wie C_3N_4 hat das Interesse sowohl der Wissenschaft als auch der Industrie geweckt.^[1] Diese Materialien haben ein beträchtliches Potential in der metallfreien Katalyse, z. B. für C-H-Aktivierungen, C=C-Hydrierungen und in der Wasserspaltung.^[2-4] Die chemische Beschaffenheit der Kohlenstoffoberfläche lässt sich in einem weiten Bereich über die Defektdichte und den Einbau von Heteroatomen kontrollieren.^[5-7] Niederdimensionale Nanokohlenstoffmaterialien mit wohldefinierter Mikrostruktur weisen eine bemerkenswerte Stabilität und Verkokungsresistenz bei der katalytischen Oxidation und oxidativen Dehydrierung (ODH) von Kohlenwasserstoffen auf. Studien zum Reaktionsmechanismus deuten auf die wichtige Rolle der Chinongruppen hin, die die katalytische Funktion von Gittersauerstoffatomen in Metallociden nachahmen und eine Schlüsselrolle bei der Dehydrierung spielen.^[8] Die Volumenphase unter der Oberfläche dient als Gerüst und wird durch die Aktivierung der Oberfläche wenig beeinflusst,^[2] was z. B. im Fall von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) auch an der thermodynamischen Stabilität graphitischen Kohlenstoffs liegt. Eine Struktur-Wirkungs-Beziehung wurde dagegen z. B. für die Oxidation von Butan an $VOPO_4$ gefunden, bei der eine chemisch induzierte Phasenumwandlung stattfindet.^[9] Eine getrennte und detaillierte Analyse des Zusammenwirks der kinetisch kontrollierten ODH und der thermodynamisch kontrollierten Oberflächenaktivierung, d. h. der Einfluss der Reaktion auf Oberfläche und Volumen des Katalysators, kann somit einen Einblick in die Dynamik der Materialien im Nanometerbereich geben.

Hier berichten wir über die herausragenden katalytischen Eigenschaften von ultradispersem Diamant (UDD; Beijing Grish Hitech Co., China) in der ODH von *n*-Butan. Das Material wurde über eine Explosionsmethode hergestellt und

oxidativ durch $H_2SO_4/HClO_4$ -Säurebehandlung von Ruß gereinigt.^[10,11] Die hohe spezifische Oberfläche von UDD ($320\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) ermöglicht einen katalytischen Umsatz vergleichbar dem von CNT-Katalysatoren. Die Katalyse induziert eine umfassende Umstrukturierung des Kohlenstoffgitters von kubischem sp^3 -hybridisiertem UDD zu graphitischen sp^2 -hybridisierten supramolekularen Fullerenschalen, wobei die hohe Oberfläche von $328\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ nach den katalytischen Tests erhalten bleibt. Die Strukturumwandlung erzeugt eine Kohlenstoffoberfläche, welche die ODH von *n*-Butan sehr selektiv katalysiert. UDD ist thermodynamisch instabil, und der Phasenübergang zu „Kohlenstoff-Nanozwiebeln“ (OLC) ist wegen deren guter Eigenschaften bei der Abschirmung elektromagnetischer Strahlung von Interesse.^[12] Im Allgemeinen ist die Graphitisierung kinetisch gehindert und benötigt extreme Reaktionsbedingungen ($T > 1000\text{ K}$, Inertgas). Somit belegt die oberflächeninduzierte Gitterumwandlung unmittelbar und überzeugend die Aktivierung der Oberfläche des UDD-Katalysators.

Ein Vergleich der katalytischen Leistung verschiedener Nanokohlenstoffmaterialien ist in Abbildung 1a und Tabelle 1 gezeigt. Ähnliche Umsätze von 9–12% erlauben den direkten Vergleich der Selektivitäten unabhängig vom Whee-

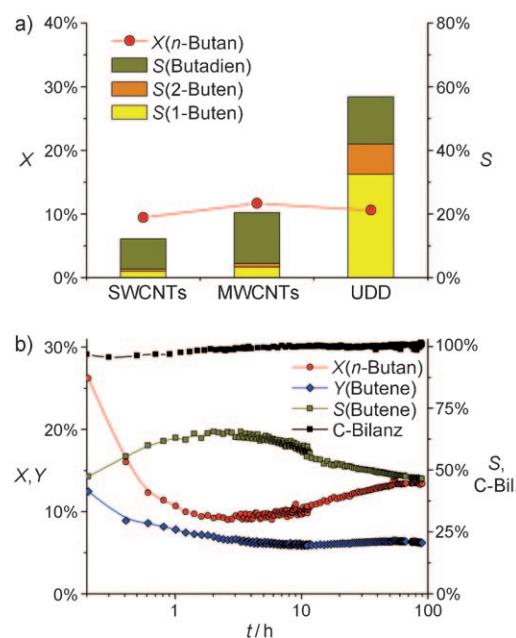


Abbildung 1. a) Katalytische Leistung von Nanokohlenstoffkatalysatoren nach einer Reaktionsdauer von 10 h, X = Umsatz, S = Selektivität; b) Herausbildung der katalytischen Eigenschaften von UDD als Funktion der Reaktionsdauer, X = Umsatz, Y = Ausbeute, S = Selektivität, $C\text{-Bil.}$ = Kohlenstoffbilanz.

[*] Dr. X. Liu, Dr. B. Frank, Dr. W. Zhang, T. P. Cotter, Prof. R. Schlögl, Prof. 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

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)

[**] Diese Studie wurde durch das EnerChem-Projekt (Max-Planck-Gesellschaft) gefördert. D.S.S. dankt dem 973 Program of China (Grant No. 2011CBA00504). B.F. dankt Dr. C. Bamberg für Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006717> zu finden.

Tabelle 1: Katalytische Leistung der Nanokohlenstoffmaterialien^[a].

Katalysator	X [%]	S [%]			Y(C ₄₌) [%]	
		1-C ₄ H ₈	2-C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	CO	CO ₂
SWCNT	9	2	1	10	8	80
MWCNT	12	3	1	16	8	72
UDD	11	33	9	15	15	28

[a] Alle Daten wurden nach einer Reaktionsdauer von 10 h bei stabiler katalytischer Leistung gemessen (Abbildung 1b).

ler-Typ-III-Reaktionsnetzwerk aus Haupt- und Folgereaktionen^[13] der ODH von *n*-Butan. Es werden lediglich 12 % Selektivität in der Umwandlung zu Butenen an einwandigen CNTs (SWCNTs) und 20 % an mehrwandigen CNTs (MWCNTs) erzielt. An beiden CNT-Katalysatoren ist die Bildung von Butadien höher als die von 1-Buten und 2-Buten, und CO₂ ist das überwiegende Nebenprodukt, während CO nur in Spuren gebildet wird. Frühere Studien zeigten, dass die Verbrennung von Reaktanten und gebildeten Olefinen an unbehandelten MWCNTs an den nicht-chinoiden Sauerstoffspezies abläuft,^[4] was die Selektivität herabsetzt. Dies ist somit auch der dominante Reaktionspfad an den SWCNTs.

UDD zeichnet sich besonders durch seine katalytische Leistung aus: nach einer Reaktionsdauer von 10 h werden 11 % Umsatz und 56 % Selektivität beobachtet. Die Konzentrationen von 1-Buten und 2-Buten sind höher als die von Butadien, die weitere Dehydrierung ist demnach deutlich gehindert. Die Senkung der Selektivität für CO_x und das Ansteigen des CO/CO₂-Verhältnisses deuten auf die effektive Unterdrückung der Verbrennung von *n*-Butan hin. Unabhängig voneinander lassen beide Effekte auf eine geringere Menge elektrophiler Sauerstoffspezies schließen, welche 1) die unselektive Verbrennung fördern, und 2) die Verbrennung von CO zu CO₂ katalysieren^[14] (TPD-Profile der UDD vor und nach der Reaktion: siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Vor der Reaktion liegt die Desorptionstemperatur von CO und CO₂ jeweils bei etwa 850 K, ein Beweis für die Sättigung der Oberfläche mit Anhydridgruppen. Nach der Reaktion verschieben sich die Desorptionstemperaturen von CO (975 K) und CO₂ (925 K) nach oben, was die Bildung von Chinon- und Lactongruppen nahelegt. Der Austausch elektrophiler gegen nukleophile Sauerstoffspezies ist durch die Graphitisierung bedingt, wird durch frühere Arbeiten bestätigt und zeigt einmal mehr auf, dass die basischen Sauerstoffspezies die aktiven und selektiven Zentren für die ODH darstellen. Verglichen mit MWCNTs ist auf der Oberfläche der UDD weniger Sauerstoff gebunden, was zeigt, dass nicht alle Gruppen gleichermaßen aktiv sind. Allerdings weisen die TPD-Profiles von MWCNTs deutliche Schultern im Tieftemperaturbereich auf, welche typisch für saure Carboxy- und Anhydridgruppen sind, die wiederum unselektiv in der ODH wirken; die Ergebnisse der Katalyse in Tabelle 1 zeigen dies sehr deutlich.

In der Anfangsphase des katalytischen Tests ist ein hoher Umsatz von *n*-Butan festzustellen (Abbildung 1b). Dies könnte auf anfängliche Adsorption auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden, wofür auch die Kohlenstoffbilanz von etwa 95 % innerhalb der ersten zwei Stunden spricht. Dennoch wirkt der Katalysator im ursprünglichen Zustand

ehler unselektiv, was vermutlich an der amorphen Kohlenstoffschicht liegt, welche die kristallinen UDD-Facetten bedeckt. Eine nennenswerte Abscheidung von Ruß kann aufgrund konstanter BET-Oberflächen vor und nach der Reaktion ausgeschlossen werden. Eine herausragende katalytische Leistung entwickelt sich nach einer Reaktionsdauer von 2–3 h. Die höchste Selektivität von 60 % wird hier bei einem Umsatz von 11 % beobachtet. Danach sinkt die Selektivität geringfügig, wobei der Umsatz von *n*-Butan tendenziell leicht ansteigt. Der Langzeittest der UDD (Abbildung 1b) zeigt, dass ein stationärer Zustand nach etwa 50 h bei 13 % Umsatz und 47 % Selektivität erreicht wird. Die Kohlenstoffbilanz liegt bei $100 \pm 1\%$, und der Gewichtsverlust ist verglichen mit anderen Nanokohlenstoffmaterialien vernachlässigbar.^[15] Im Vergleich zu den CNT-Katalysatoren aus früheren^[4] und der vorliegenden Studie zeigen die unbehandelten UDDs eine signifikant verbesserte katalytische Leistung bei der ODH von *n*-Butan.

Der Durchmesser der UDD wurde mittels hochauflösender TEM (HRTEM) zu etwa 10–15 nm bestimmt (Abbildung 2a). Die hervorgehobenen Gitterebenen zeigen die

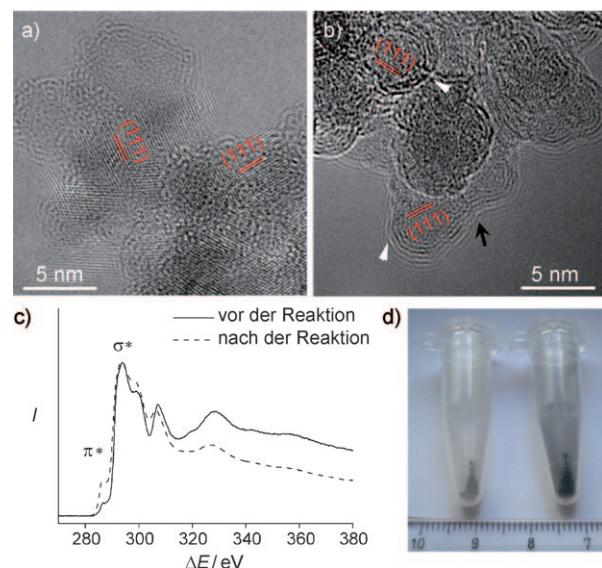


Abbildung 2. a) HRTEM-Bild der UDDs; b) HRTEM-Bild des Katalysators nach der Reaktion; c) EELS-Profil der Proben vor und nach der Reaktion; d) Photographische Abbildung der Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) der Reaktion.

(111)-Ebenen von Diamant mit einem Abstand von 0.206 nm und die UDD-Oberfläche ist teilweise mit amorphem Kohlenstoff bedeckt. Die drastische Änderung der Morphologie nach der Reaktion hin zu geschlossenen gekrümmten Strukturen aus konzentrischen graphitischen Schichten mit einem Kern aus Diamant ist in Abbildung 2b gezeigt (weiße Pfeile). Der Durchmesser dieser Strukturen beträgt 5–15 nm mit etwa 3–10 Graphenschichten. Die Bildung langer Partikel mit getrennten sphärischen Schalen, welche über gemeinsame externe Graphenschichten verbunden sind (eine sogenannte Peapod- oder Schoten-Struktur) wird ebenfalls beobachtet (schwarzer Pfeil).^[16] Die Graphitisierung wurde auch mittels

Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS, Abbildung 2c) verfolgt. Die Hauptsignale bei >290 eV sind charakteristisch für $1s-\sigma^*$ -Übergänge, wohingegen das kleine Signal bei 285 eV dem $1s-\pi^*$ -Übergang in graphitischem Kohlenstoff zugeordnet wird. Ein deutlicher Anstieg der Intensität des $1s-\pi^*$ -Übergangs wird nach der Reaktion festgestellt, was die durch die Katalyse induzierte Graphitisierung belegt. Dementsprechend ändert sich auch die Farbe des Katalysators von Grau nach Schwarz (Abbildung 2d).

Die Bildung der Fullerenschalen wird der Strukturänderung der UDD zugeschrieben, da 1) die Kohlenstoffbilanz während der katalytischen Tests bei 100 % liegt und keine Gewichtsänderung stattfindet, 2) UDD und die gebildeten Nanopartikel mit einer Mikrostruktur bestehend aus Kern und Schale eine ähnliche Größenverteilung aufweisen und 3) eine strahlungsinduzierte Restrukturierung während der HRTEM-Analyse durch eine kurze Analysenzeit ausgeschlossen werden kann.^[17] Damit beinhaltet die Kohlenstoffquelle zur Bildung der Fullerenschalen zum einen den amorphen Kohlenstoff an der UDD-Oberfläche und zum anderen die UDD selbst. Dies wird gestützt durch die quantitative Auswertung der EELS-Spektren, welche einen Anstieg des Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff während des katalytischen Tests von 10 auf 25 % ergibt.

Die HRTEM-Abbildungen der bei 773 K in Inertgas kalzinierten UDD (Abbildung S2) zeigen, dass eine solche Tieftemperaturbehandlung nicht zur Bildung zwiebelartiger Schalen ausreicht. Diese Beobachtung stimmt mit früheren Studien zur gezielten Synthese derartiger Strukturen überein (Tabelle 2). Die Schlüsselrolle für die Restrukturierung des

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen für den Phasenübergang von UDD zu OLC.^[12]

<i>d</i> [nm]	<i>T</i> ^[a] [K]	<i>T</i> ^[b] [K]	Umgebung	Produkte ^[c]	Lit.
5	1273	>1423	Ar, 1 bar	OLC-Schale + Diamantkern	[12a]
5	1173	>1473	2 GPa	OLC, PHC, NR	[12b]
5	1400	1900	Vakuum	OLC	[12c]
5	1400	2140	Ar	PHC, NR	[12c]
5	1573	1873	Ar, 1 bar	OLC, PHC, NR	[12d]
5	773	1173	O_2 , 1 bar	Verbrennung	[12d]

[a] Starttemperatur der Graphitisierung. [b] Temperatur für vollständige Umsetzung. [c] Gefundene Produkte bei vollständiger Umsetzung der UDD; PHC=polyedrische Kohlenstoff-Nanopartikel, NR=Nanobänder, G=Graphit.

Kohlenstoffs kommt der Aktivierung von Kohlenwasserstoff- und/oder Sauerstoffmolekülen zu. Spuren von letzteren können auch in den Kalzinierungsexperimenten^[12] nicht vollständig ausgeschlossen werden und initiieren möglicherweise auch hier den Phasenübergang. Die Stabilität der UDD gegenüber der Tieftemperatur-Kalzinierung wurde zudem mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM, Abbildung 3a) bestätigt. Zu Beginn wurde eine starke Aufladung bedingt durch die Isolatoreigenschaft der UDD (Abbildung 3a, Pfeile) festgestellt. Danach beginnt, aufgrund der strahlungsinduzierten oberflächlichen Graphitisierung,^[17] eine rasche Agglomeration (P) von Nanopartikeln (Abbil-

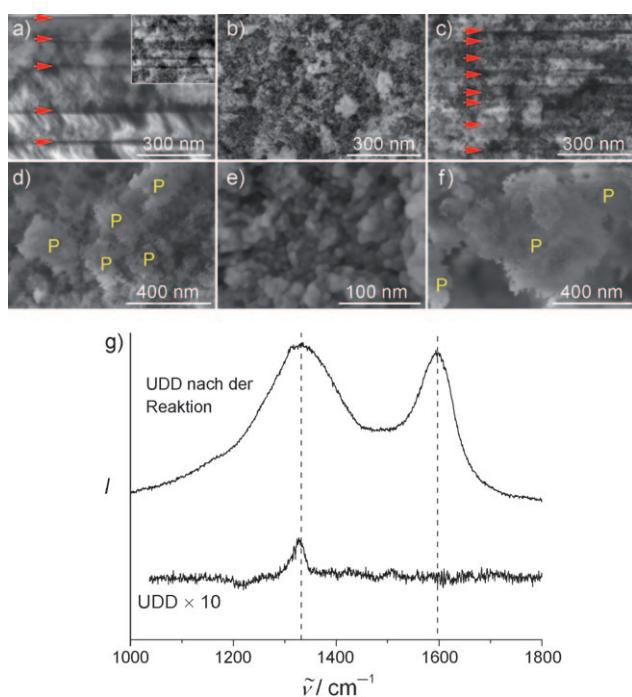


Abbildung 3. SEM-Bilder von UDD a,d) in seiner ursprünglichen Form, b,e) nach der Reaktion und c,f) nach der Kalzinierung. Der Einschub in (a) zeigt ein geringfügig vergrößertes SEM-Bild. Die roten Pfeile markieren die Aufladung der Probe und die gelben P zeigen die gebildeten Partikel. g) Raman-Spektren der ursprünglichen und der behandelten UDDs.

dung 3d). Dieses Phänomen wurde ebenfalls bei den kalzierten UDDs beobachtet (Abbildung 3c und f), nicht aber bei den UDDs, die in der Katalyse eingesetzt wurden (Abbildung 3b und e). Dies liegt an der Bildung stabiler zwiebelartiger Schalen.

Die Graphitisierung während der ODH-Katalyse nahe der Oberfläche wurde außerdem mit Raman-Spektroskopie untersucht (Abbildung 3g). Nach Abzug des Fluoreszenz-Hintergrundes zeigt das Rohmaterial ein kleines Signal bei 1330 cm^{-1} , das der periodischen C-C-Bindung in Diamant entspricht (F_{2g} -Mode). Nach der Reaktion erscheinen zwei breite Banden bei 1330 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} , die den amorphen (D-Bande) und graphitischen (G-Bande) Anteilen von Kohlenstoff zugeschrieben werden. Ihre Anwesenheit belegt die Bildung nanokristalliner graphitischer Partikel. Die breite und intensive D-Bande weist auf ein defektreiches Material hin, wie für die stark gekrümmte OLC-Struktur zu erwarten. HRTEM und Raman-Spektren zeigen, dass der OLC-Katalysator deutlich weniger amorphe Kohlenstoffablagerungen und Oberflächendefekte aufweist als MWCNT-Katalysatoren, die in der ODH von Propan eingesetzt wurden.^[5] Weil amorpher Kohlenstoff bekanntermaßen die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gegenüber deren Dehydrierung begünstigt,^[7] schließen wir daraus, dass die In-situ-Restrukturierung, aus der die aktive, selektive und stabile Oberfläche hervorgeht, eine notwendige Voraussetzung für herausragende katalytische Eigenschaften ist.

Der Einfluss von Butan und Sauerstoff auf den chemisch induzierten Phasenübergang von ω -VOPO₄ wurde bereits

beschrieben,^[9] wobei der Effekt mit CO oder H₂ weniger stark ausgeprägt ist. Es wurde vorgeschlagen, dass der Phasenübergang durch Sauerstoff-Leerstellen ausgelöst wird und die Reduktion von Metallzentren eine wichtige Rolle spielt. Die Umstrukturierung von UDD muss dagegen einem anderen Mechanismus ohne Beteiligung von mobilem Sauerstoff folgen. Der Mechanismus der Phasenumwandlung von UDD zu OLC wurde bereits umfassend diskutiert; die C-C-Bindungen zwischen der äußeren und der darunterliegenden (111)-Ebene brechen, und die äußere Schicht ebnet sich daraufhin ein, wobei eine Art kuppelförmiges gespanntes graphitisches Impfareal entsteht.^[10,12c,18] Der derart induzierten Bildung von „graphitischen Inseln“ folgt die umfassende Graphitisierung. Abgelöste (111) Ebenen des Diamanten verbinden sich undwickeln sich um die Oberfläche des UDD, wobei eine geschlossene Graphenschicht gebildet wird. Der Nanodiamant im Innern behält seine ursprüngliche Form und schrumpft Stück für Stück während der Transformation. Schließlich wird ein Nanokohlenstoffmaterial mit zwiebelartiger Schale und Diamantkern gebildet.

Wir stellen hiermit ein vielversprechendes Mitglied aus der Katalysatorfamilie der nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien vor. Der herausragende Katalysator mit Fullereneschalen und einem Kern aus Diamant geht aus einer UDD-Vorstufe hervor, und die spezifische lokale Umgebung, die für die Einbettung der aktiven Zentren, d.h. der Chinongruppen, benötigt wird, wird während der Strukturumwandlung von sp³- zu sp²-hybridisiertem Kohlenstoff generiert. Der große Unterschied zwischen (kommerziell erhältlichen) MWCNTs und OLCs legt nahe, dass die graphitische Oberfläche, bedingt durch die kontrollierte Aktivierung von Sauerstoff, sehr stark die selektive Alkanaktivierung begünstigt. Die stark gekrümmte und gespannte graphitische Oberfläche, deren Kohlenstoffatome durch einen gewissen Grad an sp³-Hybridisierung charakterisiert sind, scheint eine geeignete Matrix für die selektive Bildung von Chinongruppen zu sein und unterdrückt sehr effektiv die Bildung elektrophiler Sauerstoffgruppen wie Carbonsäuren und deren Anhydride. Diese Annahme wird durch vorangegangene Arbeiten untermauert, da eine Modifizierung mit P₂O₅ oder B₂O₃ ebenfalls deutlich die unselektive Totaloxidation von Alkanen unterdrückt.^[4,5,19] Die gezielte Änderung der Eigenschaften der Oberfläche, etwa durch den Einbau von Heteroatomen oder Kohlenstoffabscheidung, kann daher die katalytischen Eigenschaften verbessern. Die gute Leistung derartiger Kern-Schale-Kohlenstoffkatalysatoren wurde kürzlich bei der nicht-oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol gezeigt.^[20] Ähnlich dem Typus der ODH-Reaktionen bestimmt hier das Redoxpaar C=O und C-OH die katalytische Umsetzung, wobei die Regenerierung des aktiven Zentrums allerdings durch thermische Dehydrierung erreicht wird, im Gegensatz zur vorliegenden Studie, in der C-OH mit Sauerstoff reoxidiert wird.

Experimentelles und Methoden

Katalytische Tests wurden in einem Quarz-Rohrreaktor mit Katalysator (180 mg) bei 723 K und Atmosphärendruck durchgeführt (Fluss: 10 mL min⁻¹, Feed: 2.64 Vol-% n-Butan und 1.32 Vol-% O₂ in

He). Die Reaktionsprodukte wurden mittels Gaschromatographie (Varian 4900 Micro-GC) quantifiziert. SWCNTs (SP7267) und MWCNTs (NC 3100) wurden von Thomas Swan und Nanocyl bezogen. Die thermische Stabilität wurde durch Kalzinieren von UDD (180 mg) bei 773 K in He (10 mL min⁻¹) für 90 h im selben Reaktor überprüft. Laser-Raman-Spektroskopie wurde an Pulverproben an einem ISA-LabRam-Instrument mit einem Olympus BX40-Mikroskop durchgeführt. Die Anregungswellenlänge lag bei 632.8 nm, die spektrale Auflösung bei 0.9 cm⁻¹. HRTEM und EELS wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM200 FEG) bei 200 kV gemessen. SEM-Abbildungen wurden mit einem Hitachi S-4800 bei 2 kV erhalten.

Eingegangen am 26. Oktober 2010
Online veröffentlicht am 1. März 2011

Stichwörter: Katalyse · Nanodiamanten · Nanozwiebeln · Oberflächenaktivierung · Phasenübergang

- [1] a) K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, *42*, 481; b) P. Serp, J. L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley, Hoboken, **2009**; c) Inno.CNT, Innovationsallianz Carbon Nanotubes, <http://www.inno-cnt.de/> (accessed August 12, **2010**); d) C. N. R. Rao, A. Sood, K. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7890–7916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752–7777.
- [2] J. Zhang, D. S. Su, A. Zhang, D. Wang, R. Schlögl, C. Hébert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7460–7464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7319–7323.
- [3] a) H. Xie, Z. Wu, S. H. Overbury, C. Liang, V. Schwartz, *J. Catal.* **2009**, *267*, 158–166; b) C. Liang, H. Xie, V. Schwartz, J. Howe, S. Dai, S. H. Overbury, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7735–7741; c) D. E. Resasco, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 708–709; d) D. S. Su, J. Zhang, B. Frank, A. Thomas, X. Wang, J. Paraknowitsch, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 169–180; e) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80; f) K. Chizari, I. Janowska, M. Houillé, I. Florea, O. Ersen, T. Romero, P. Bernhardt, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* **2010**, *380*, 72–80.
- [4] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, *322*, 73–77.
- [5] B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7046–7051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6913–6917.
- [6] J. P. Tessonner, A. Villa, O. Majoulet, D. S. Su, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6665–6668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6543–6546.
- [7] A. Rinaldi, J. Zhang, B. Frank, D. S. Su, S. B. Abd Hamid, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 254–260.
- [8] a) J. Zhang, X. Wang, Q. Su, L. Zhi, A. Thomas, X. Feng, D. S. Su, R. Schlögl, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11296–11297; b) M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A* **1999**, *184*, 153–160; c) Y. Iwasawa, H. Nobe, S. Ogasawara, *J. Catal.* **1973**, *31*, 444–449.
- [9] M. Conte, G. Budroni, J. K. Bartley, S. H. Taylor, A. F. Carley, A. Schmidt, D. M. Murphy, F. Girgsdies, T. Ressler, R. Schlögl et al., *Science* **2006**, *313*, 1270–1273.
- [10] V. L. Kuznetsov, A. L. Chivilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, V. M. Titov, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 343–348.
- [11] N. R. Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, F. Volk, *Nature* **1988**, *333*, 440–442.
- [12] a) V. Kuznetsov, S. Moseenkov, A. Ischenko, A. Romanenko, T. Buryakov, O. Anikeeva, S. Maksimenko, P. Kuzhir, D. Bychanok, A. Gusinski et al., *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 2051–2054; b) J. Qian, C. Pantea, J. Huang, T. Zerda, Y. Zhao, *Carbon* **2004**,

- 42, 2691–2697; c) V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, V. I. Zaikovskii, A. L. Chuvilin, *Carbon* **2004**, *42*, 1057–1061; d) N. S. Xu, J. Chen, S. Z. Deng, *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 249–256; e) O. Shenderova, C. Jones, V. Borjanovic, S. Hens, G. Cunningham, S. Moseenkov, V. Kuznetsov, G. McGuire, *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 2245–2251;
- [13] A. Wheeler, *Adv. Catal.* **1951**, *3*, 249–327.
- [14] A. Bielański, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, CRC, Boca Raton, FL, **1991**.
- [15] B. Frank, A. Rinaldi, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4462–4470.
- [16] R. Langlet, P. Lambin, A. Mayer, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 115706.
- [17] V. V. Roddatis, V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, D. S. Su, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1964–1967.
- [18] A. Bródka, L. Hawelek, A. Burian, S. Tomita, V. Honkimäki, *J. Mol. Struct.* **2008**, *887*, 34–40.
- [19] B. Frank, M. Morassutto, R. Schomäcker, R. Schlögl, D. S. Su, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 644–648.
- [20] J. Zhang, D. S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. Yang, A. Gajović, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8822–8826; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8640–8644.