

Katalyse der Sauerstoffinsertion durch sp²-Kohlenstoff**

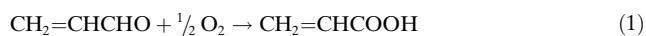
Benjamin Frank, Raoul Blume, Ali Rinaldi, Annette Trunschke* und Robert Schlögl

Dem Fritz-Haber-Institut zum 100-jährigen Bestehen gewidmet

Elementarer sp²-hybridisierter Kohlenstoff ist allgegenwärtig und in seiner natürlichen Form Graphit wichtig in Bleistiften, Batterien, Schmiermitteln, Stahl oder Elektromotoren. Bauteile für Elektronik oder Moderatoren in Kernkraftwerken bestehen aus synthetischem Graphit mit geringer Defekt-dichte (Zahl von Fehlstellen in der hexagonalen Gitterstruktur). Nanostrukturierter Kohlenstoff wird als Pigment (Druckerschwärze) oder Polymeradditiv eingesetzt. Die Entdeckung und Synthese nichtplanarer Kohlenstoffallotropen, wie Kohlenstoffnanoröhren oder Fullerene,^[1] läutete eine neue Ära innovativer Anwendungen für elementaren Kohlenstoff ein. Dessen Struktureinheit besteht aus Graphen^[2] mit Kantendefekten und einer durch nichtsechszählige Kohlenstoffringe induzierten Krümmung.

In der Chemie zeigt graphitischer Kohlenstoff ein faszinierendes Katalysepotenzial mit einem breiten Anwendungsspektrum von Hydrierungen, Oxidationen und Polymerisationen bis hin zu Chlorierungen.^[3,4] Die neuesten Entwicklungen wurden kürzlich von Dreyer und Bielawski beschrieben,^[5] die ihrerseits den Einsatz von Graphenoxid in zahlreichen Reaktionen unter milden Reaktionsbedingungen in Flüssigphase untersucht haben.^[6] Das bekannteste Beispiel für die heterogene Gasphasenkatalyse mit Kohlenstoff ist die Aktivität nukleophiler Sauerstoffatome an den Kanten und Defekten von/in Graphitschichten für die oxidative Dehydrierung (ODH) von Ethylbenzol,^[7,8] eine Reaktion mit sehr guten Perspektiven für industrielle Prozesse. Im sauerstoff-freien Regime (DH) übertrifft die Aktivität nanokristalliner Diamanten mit einer defektreichen Graphenhülle sogar die des industriellen Eisenkatalysators mit Kaliumpromotor.^[9] Die geringere Alkenselektivität im Fall der ODH kurzkettiger Alkane ist wenig überraschend, bedenkt man, dass die C-H-Bindung im Reaktionsprodukt schwächer ist als in der Ausgangsverbindung^[10] – ein bekanntes Problem bei Selektivoxidationen.^[11] Punktdefekte mit elektrophilem Sauerstoff leiten unselektive Reaktionspfade ein. Der relativ einfache

Aufbau nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien bietet die einzigartige Möglichkeit, die chemische Umgebung der aktiven Zentren kontrolliert zu modifizieren und zu optimieren und somit eindeutige Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zu erhalten. Die Abwesenheit stark Lewis-saurer Metallkationen minimiert die Verkokung der Oberfläche und eine damit einhergehende Desaktivierung. Der Verzicht auf die Zugabe von Dampf oder auf eine periodische Regenerierung des Katalysators kann Prozesskosten einsparen.^[9] Dieser Fortschritt in ODH- und DH-Katalyse ließ auf die Eignung nanostrukturierter Kohlenstoffkatalysatoren für die Sauerstoffinsertion in der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure (AA) als Modellreaktion hoffen [Gl. (1)].



Hier folgt der H-Abstraktion an der Formylgruppe die Sauerstoffinsertion unter Bildung einer Carboxygruppe. Der industrielle Prozess läuft an einem Mo/V-Mischoxidkatalysator mit Ausbeuten > 95 % bei einer Reaktionstemperatur von 200–300 °C ab.^[12] Dampfzusatz erhöht die Katalysatorleistung und -lebensdauer.^[12–14] Graphitischer Kohlenstoff ist unter diesen Bedingungen stabil.^[15] Allerdings zeigen natürliche Graphitflocken als Heterogenkatalysator nur einen marginalen C₃H₄O-Umsatz von 0.4 % bei einer Selektivität für die Bildung von AA von lediglich 37 %. Der Vergleich von Graphitflocken unterschiedlichen Durchmessers weist die Lage der aktiven Zentren aus: Kleinere Flocken in Kugelmühlen-gemahlenem synthetischem Graphit führen zu einem erhöhten Umsatz von 8.8 % bei der noch recht moderaten Selektivität von 66 %, was auf die Kanten der gestapelten Graphenschichten als direkte Umgebung der aktiven Zentren schließen lässt. Bedingt durch die anfängliche Umstrukturierung der Sauerstoffgruppen an der Kohlenstoffoberfläche und die Heilung von Punktdefekten wird ein ausgeprägtes Anfahrverhalten in den ersten 12 h Reaktionszeit beobachtet (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen), wobei der Umsatz sinkt und die Selektivität steigt. Ähnlich wie bei den Metalloxiden wird ein Wechsel zwischen oxidiertem und reduziertem Form des Katalysators durch Reoxidation mit Gasphasensauerstoff realisiert. Im Unterschied zu Metallociden und dem abgeleiteten Mars-van-Krevelen-Redoxmechanismus kann das Volumen des Graphits jedoch nicht als Sauerstoffreservoir fungieren, eine Aufgabe, die stattdessen von der graphitischen (0001)-Oberfläche übernommen wird. Diese ermöglicht die dissoziative Adsorption von O₂^[16] und wirkt zudem als Elektronenreservoir für den Redoxprozess an den aktiven Zentren. Die AA-Bildungsgeschwindigkeit von 86.5 μmol g⁻¹ h⁻¹ an natürlichem Graphit ist allerdings sehr niedrig, vergleicht man sie mit dem industriellen und

[*] Dr. B. Frank, Dr. R. Blume, Dr. A. Rinaldi, Dr. A. Trunschke, Prof. Dr. R. Schlögl
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: trunschke@fhi-berlin.mpg.de
Homepage: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/ac/>

[**] Diese Arbeit wurde finanziell vom EnerChem-Projekt der Max-Planck-Gesellschaft gefördert. Wir danken D.S. Su und O.V. Khavryuchenko für Diskussionen und L.I. Csepei experimentelle Unterstützung. Die chemischen Strukturen in den Abbildungen 1, 3 und S3 wurden mit Jmol-Open-Source-software erstellt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103340> zu finden.

akademischen Stand der Technik.^[12,17]

Das Screening niederdimensionaler Kohlenstoffallotropen^[18] gibt Einblick in grundlegende Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (Tabellen 1 sowie S1 den Hintergrundinformationen). Eine hohe Leistung wird an Strukturen mit gebogenen

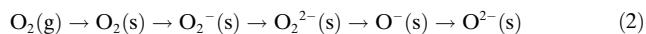
Tabelle 1: Struktur und katalytische Leistung verschiedener Kohlenstoffallotrope bei der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure.

Nanokohlenstoff	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	d ^[a] [nm]	X[C ₃ H ₄ O] ^[b] [%]	S[AA] ^[b] [%]
nat. Graphit	11.0	123	0.4	37
synth. Graphit	349	6	8.8	66
MWCNT	541	9.9	14	85
Fischgräten-CNF	50	15–20	1.8	35
OLC	315	5–15	4.5	75
Nanodiamant	1.7	5–15	3	51
Fullerene	320	0.7	31 ^[c]	41 ^[c]
MCT	5.0	–	5	12
Aktivkohle	835	–	26 ^[c]	51 ^[c]

[a] Charakteristischer Durchmesser der nanostrukturierten Kohlenstoffe, bestimmt mit HR-TEM, XRD für natürlichen Graphit (L_s) und Raman-Analyse für synthetischen Graphit (L_s). [b] Gemessen nach 15 h Reaktionszeit; 5 Vol.-% C₃H₄O/10 Vol.-% O₂/He, 300°C, 3000 h⁻¹; Nebenprodukte sind CO, CO₂ und Spuren von Essigsäure. [c] Keine stabile Leistung wegen Verbrennung (C-Bilanz > 100%).

Graphenschichten beobachtet, etwa mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNTs) oder -Nanowiebeln (OLC), wogegen sp³-hybridisierter Nanodiamant nur geringe Selektivität für die Bildung von AA zeigt. Wenig geordnete Formen von Kohlenstoff, wie Aktivkohle, können die selektive Reaktion nicht koordinieren und werden schnell durch ihre Verbrennung deaktiviert.^[15] Ein schneller Aktivitätsverlust wird auch für C₆₀-Fullerene beobachtet, die in der oxidierenden Atmosphäre vermutlich eine geöffnete Käfigstruktur aufweisen und zeigen, dass einwandige graphitische Allotrope wie Fullerene, Graphen oder einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs) unter Reaktionsbedingungen bei 300°C innerhalb weniger Stunden verbrennen. Ein Modellheterogenkatalysator mit nukleophilen Chinongruppen^[7] (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen) zeigt ebenfalls nur eine geringe Selektivität für die Bildung der Säure. Bezogen auf die Menge an Keto- und Phenoleinheiten, die in der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) bei 650–850°C zu CO zerfallen, lassen sich Reaktionsgeschwindigkeiten von 6.8×10^{-5} und $1.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für Graphit- und MWCNT-Katalysatoren abschätzen. Die Sauerstoffgruppen an den Kanten und Defekten gekrümmter Graphenschichten sind demnach reaktiver als diejenigen, die eine ebene (0001)-Oberfläche begrenzen. Darüber hinaus bewirkt die Krümmung einen beträchtlichen Anstieg in der Selektivität für die Bildung von AA. Die Lokalisierung der Ladung als Folge der Krümmung fördert die Adsorption und Aktivierung von O₂ und steuert möglicherweise die Art der gebildeten Oberflächenspezies hin zu einer selektiven Reaktion. Auf der flachen Basalebene könnten unselektive Peroxogruppen als Intermediate der O₂-Adsorption mit stufenweisem Ladungstransfer [Gl. (2)] stabiler sein als die Epoxygruppen, die als Pro-

dukt der Dissoziation auf der gekrümmten Basalebene durch die Lokalisierung der Ladung bevorzugt sind.



Die Wechselwirkung und Aktivierung kleiner Moleküle wie O₂, H₂O, CO, oder CO₂ mit der defektbehafteten (0001)-Oberfläche wurde bereits theoretisch untersucht.^[19] Ein hoher Grad an sp³-Hybridisierung, wie in Aktivkohle oder Nanodiamant, ist der Selektivität für die AA-Bildung allerdings abträglich. Die nur moderate Leistung grätenartiger Kohlenstoff-Nanofasern (CNFs), die ausschließlich prismatische Kanten als äußere Oberfläche aufweisen, lässt darauf schließen, dass ausgedehnte Bereiche der (0001)-Basalebene für die Katalyse relevant sind. Die geringe Leistung des Chinon-Modellkatalysators (MCT) im Vergleich zu seiner herausragenden Leistung in der ODH von Ethylbenzol^[7] ist mit dieser Hypothese in Einklang und wirft die Frage auf, ob die nukleophilen Chinongruppen für die Selektivoxidation von C₃H₄O zu AA ausreichend sind. Die Stabilität des Systems wurde für die Reaktionsdauer von 120 h bestätigt (Abbildung S4 der Hintergrundinformationen). Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) und Raman-Spektroskopie zeigen, dass der eingesetzte MWCNT-Katalysator strukturell stabil und frei von tiefergehenden Oberflächenschäden ist. Entsprechend den industriellen Prozessbedingungen wurden dem eingespeisten Reaktantstrom 5 Vol.-% H₂O zugegeben. An den MWCNTs stieg der C₃H₄O-Umsatz von 14 auf 19%; zugleich stieg die AA-Selektivität ebenfalls von 85 auf 87%. Ein weiterer Anstieg des Dampfgehalts auf 40% treibt den Umsatz von C₃H₄O und die AA-Selektivität auf 24 bzw. 90%. Die Verbesserung der Katalyseleistung kann mit den veränderten Oberflächeneigenschaften der Kohlenstoffoberfläche unter nassen Reaktionsbedingungen erklärt werden. Die TPD-Analysen der Katalysatoren zeigen einen Anstieg der Zahl an Carboxygruppen beim Wechsel vom trockenen zum nassen Reaktantstrom (Abbildung 1A,B), während die Zahl anderer Sauerstoffgruppen nahezu konstant bleibt. Ein ähnliches Ergebnis wird in der Quasi-in-situ-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erhalten (Abbildung 1C–E), wo entsprechend der Bandenzuordnung in der Literatur^[15] die Carboxybande bei 533.0–533.5 eV zu finden ist. Dem zugehörig ist der C1s-Bereich (Abbildung S5 der Hintergrundinformationen) von Banden bei 286 und 288.5 eV geprägt, die C–O- und C=O-Bindungen als Bestandteil der funktionellen Gruppen an der Oberfläche anzeigen. Auch hier ist ihre Intensität beim MWCNT-Katalysator höher als beim Graphitkatalysator.

Dies belegt den Einfluss der Acidität der Oberfläche, wie er analog für Metallocide diskutiert wird.^[13,20] H₂O überführt Lewis-saure Zentren in Brønsted-Säuren und blockiert somit nachhaltig die Zentren, welche die Totaloxidation initiieren. Die Protonierung der Oberfläche begünstigt zudem die Bildung von AA aus dem intermediär gebildeten Acrylatkomplex, und zusätzlich erleichtert Wasserdampf die AA-Desorption von der Katalysatoroberfläche durch kompetitive Adsorption. Die deutlichste Veränderung im CO-Desorptionsprofil ist eine Verschiebung des Phenolsignals von 725

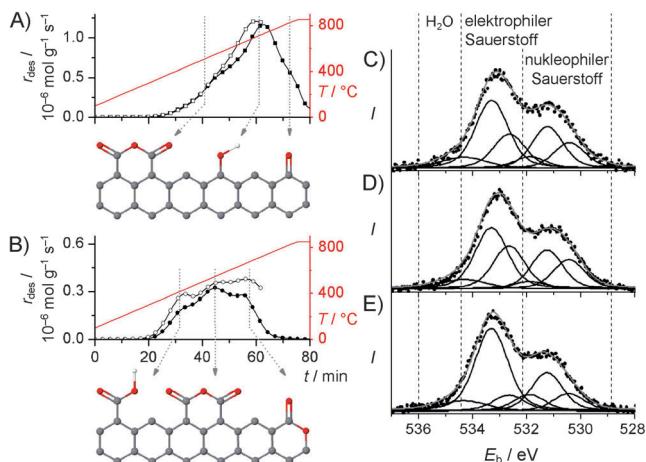


Abbildung 1. Oberflächenanalyse der verwendeten Katalysatoren.

A) CO-Desorption von MWCNTs als Indikator für Anhydride [(500 ± 120) °C], Phenole [(610 ± 120) °C] und Ketone/Chinone [(830 ± 150) °C]. B) CO₂-Desorption von MWCNTs als Indikator für Carbonsäuren [(270 ± 170) °C], Anhydride [(490 ± 120) °C] und Lactone [(700 ± 110) °C].^[3] MWCNTs wurden 15 h bei 300 °C in 5 Vol.-% C₃H₄O/10 Vol.-% O₂/He vorbehandelt, danach in He auf 100 °C gekühlt. Die TPD-Profilen (volle Symbole) wurden bei einer Heizgeschwindigkeit von 10 K min⁻¹ (rote Linien) aufgezeichnet. Der Versuch wurde unter nassen Bedingungen wiederholt (offene Symbole), d. h., 5 Vol.-% H₂O wurden dem Reaktanten- und Trägergas bei Vorbehandlung, Kühlung und TPD zugegeben. Die Funktionalisierung der Oberfläche ist unter den jeweiligen TPD-Profilen dargestellt. C–E) Synchrotron-angeregte Quasi-in-situ-XP-Spektren (O1s-Bereich) von C synthetischem Graphit und MWCNTs [D] trocken, E) nass].

auf 690 °C (Abbildung 1A). Die Destabilisierung dieser Spezies, die höchstwahrscheinlich die reduzierte Form des aktiven Zentrums ist, wird auch ihre Reaktivität mit Wasserstoff beeinflussen. Der positive Einfluss von Wasser auf die Reoxidation von Katalysatoren^[15,21] steht in einer Reihe mit einigen Ähnlichkeiten zwischen metalloxid- und kohlenstoffbasierten Katalysatoren.

Die Isotopenmarkierung im stationären Zustand (SSITKA; Abbildung S6 der Hintergrundinformationen) durch Austausch von ¹⁶O₂ gegen ¹⁸O₂ zeigt einen lebhaften Austausch des O-Atoms in Acrolein und könnte für die reversible Bildung eines Acetal-artigen Adsorbatkomplexes sprechen, der allerdings nicht zwingend ein Reaktionsintermediat sein muss. Dennoch führt dieser Prozess zur Bildung einfacher und doppelt markierter AA. Dieser Effekt ist auch bei Mo/V-Katalysatoren bekannt.^[14] Die anschließende TPD-Analyse der ¹⁸O₂-behandelten MWCNTs (Abbildung S6c,d der Hintergrundinformationen) weist O-Atome aus, die für die Wasserstoffinsertion in das Substratmolekül verantwortlich sind. Der ¹⁸O/¹⁶O-Austausch wird vornehmlich im Tieftemperaturbereich der CO/CO₂-Desorption beobachtet, wogegen der Hochtemperaturbereich von C¹⁶O_x dominiert ist. Nukleophile Keto- und Chinoneinheiten, wie auch die Phenolgruppen als reduzierter Gegenpart, werden während des Redoxzyklus demnach nicht entfernt, anders als bei der ODH, die bei höherer Temperatur abläuft.^[22] Folgerichtig liefert die temperaturprogrammierte Reaktion von C₃H₄O an frisch oxidierten MWCNTs nur eine kleine Menge von AA

(7.3 μmol g⁻¹, Abbildung S7 der Hintergrundinformationen), die im Bereich der Mengen liegt, die auch während der TPD-Analysen freigesetzt wurden (7.8 μmol g⁻¹). Dies belegt eindeutig, dass die stabilen Carbonylgruppen (1.4 mmol g⁻¹) nicht für den Sauerstofftransfer zum Substratmolekül verfügbar sind. Stattdessen insertieren eher instabile elektrophile Sauerstoffatome in die C-H-Bindung der Formylgruppe, nachdem diese durch nukleophile Sauerstoffspezies aktiviert wurde. Angesichts der Tatsache, dass eine hohe Aktivität und Selektivität strikt an die Exposition der (0001)-Basalebene gekoppelt ist, schlagen wir epoxidische C-O-C-Gruppen als elektrophile Produkte der dissoziativen Adsorption von O₂ als Intermediate für eine selektive Reaktion vor.^[16,23] Diese Gruppen sind durch die hohe Ringspannung sehr reaktiv, weil die beiden beteiligten Kohlenstoffatome ihre planare sp²-Hybridisierung zugunsten einer verzerrten sp³-Hybridisierung geändert haben. Graphitische Epoxygruppen können zu den prismatischen Kanten diffundieren,^[16,23] wo die katalytische Umsetzung stattfindet, oder sich bereits bei 200 °C zu stabileren Gruppen umformen (einschließlich CO/CO₂-Bildung).^[24] Die Insertion von Epoxy-Sauerstoff, der auf Graphenoxid gebunden ist, in organische Moleküle wurde kürzlich angedeutet,^[25] indem das Verschwinden einer Epoxid-typischen IR-Bande mit einer Aktivität in der Oxidation von Benzylalkohol einhergeht. Die Entfernung dieser Gruppe unter Rückbildung der intakten (0001)-Basalebene wurde überdies theoretisch für die Reaktion von Epoxiden mit adsorbiertem Wasserstoff vorhergesagt, wobei Hydroxylradikale und/oder Wasser gebildet werden.^[26]

Eine genauere Lokalisierung der aktiven Zentren wurde mit der Oberflächenmodifizierung der MWCNTs mit jeweils 1 Gew.-% B₂O₃ und P₂O₅ angestrebt. Diese Heteroatome blockieren bevorzugt die Zickzack- und Armchair-Terminierungen der Graphenschichten.^[27] Geringere Umsätze von C₃H₄O von 6.5 % an den B₂O₃/MWCNTs und 5.2 % an den P₂O₅/MWCNTs sprechen daher für eine katalytische Aktivität beider Modifikationen. Die P-Modifizierung führt jedoch zu einer erhöhten Selektivität für die Bildung von AA (90.9 %), wogegen die B-modifizierten Proben einen Selektivitätsabfall auf 83.9 % zeigen. Chinongruppen an den Zickzack-Terminierungen agieren demnach selektiver in der Oxidation von C₃H₄O als solche in Armchair-Konfiguration, obgleich dieser Effekt nur gering ausgeprägt ist. Es sollte zudem berücksichtigt werden, dass diese Art der Modifizierung ebenfalls die Acidität beeinflusst sowie Punktdefekte heilen kann. Die Robustheit des Systems ist einzigartig: Weder (kurzzeitige) scharfe Oxidation noch Hochtemperatur-Kalzinierung, welche die Oberfläche nahezu vollständig defunktionalisiert, können dem Katalysator nachhaltig Schaden zufügen. Der MWCNT-Katalysator erholt sich nach einer Behandlung in Luft bei 500 °C sowie nach den TPD-Messungen in He bei 850 °C und erreicht seine ursprüngliche Katalyseleistung innerhalb weniger Stunden (Abbildung S8 der Hintergrundinformationen). Anders als üblicherweise bei Metalloxidkatalysatoren (oftmals eine Mischung mehr oder weniger aktiver und selektiver kristallographischer Phasen, die im Laufe der Reaktionszeit ineinander übergehen und somit zu einer irreversiblen Desaktivierung führen) ist der graphitische Kohlenstoff die thermodynamisch günstigste

Form und bietet einer Strukturänderung somit keinen Angriffspunkt.^[10b]

Die Variation der Raumgeschwindigkeit (GHSV) offenbart eine leicht abfallende Selektivität für die Bildung von AA mit steigendem C_3H_4O -Umsatz bis auf 15% (Abbildung S9 der Hintergrundinformationen). Die Bildung von CO_x als wichtigstem Nebenprodukt erfolgt demnach durch Verbrennung von C_3H_4O , während AA stabiler gegen Totaloxidation ist. Die H_2O -Konzentration hat einen stärkeren Einfluss auf die Produktverteilung als die O_2 -Konzentration. Daher wurde der Einfluss von H_2O auf die Reaktionskinetik genauer untersucht. Der präexponentielle Faktor bleibt bei Zugabe von 5% H_2O nahezu konstant bei etwa $(3 \pm 1) \times 10^{24}$ Moleküle $g^{-1} s^{-1}$, was darauf schließen lässt, dass sich die Zahl aktiver Zentren beim Wechsel vom trockenen zum nassen Reaktantenstrom nicht ändert. Allerdings sinkt die effektive Aktivierungsenergie von 85 auf 80 kJ mol⁻¹ (Abbildung 2 A). Die Senkung der Barriere muss auf die Acidität der Oberfläche durch Carboxygruppen zurückgeführt werden, die wahrscheinlich die Adsorption der Reaktanten und/oder die Stabilität des Übergangszustands beeinflusst. Die Aktivierungsenergie unter trockenen Bedingungen stimmt mit der Mobilitätsbarriere der Epoxygruppen (0.9 eV) überein, die quantenmechanisch berechnet wurde.^[23] Dies könnte darauf hinweisen, dass die Diffusion von Sauerstoff auf der graphi-

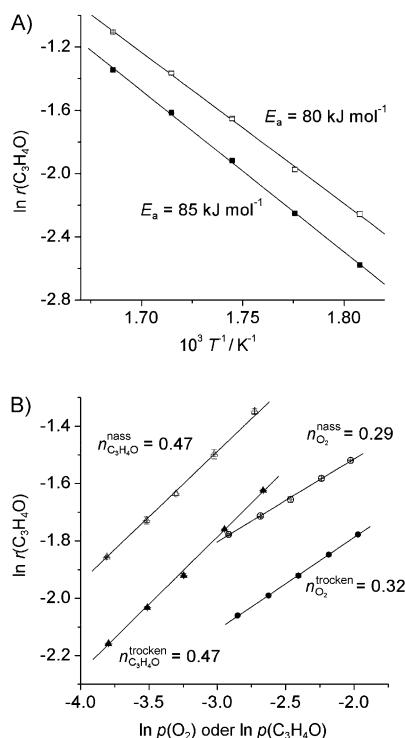


Abbildung 2. Reaktionskinetik der Oxidation von C_3H_4O . A) Arrhenius-Diagramm der Reaktionsgeschwindigkeiten unter trockenen (■) und nassen Bedingungen (□) bei 280–320°C in 5 Vol.-% C_3H_4O /10 Vol.-% O_2 /He. B) Geschwindigkeit der Oxidation von C_3H_4O als Funktion der Partialdrücke von O_2 (Kreise) oder C_3H_4O (Dreiecke) über MWCNTs unter trockenen (volle Symbole) und nassen Bedingungen (offene Symbole). Die Geschwindigkeiten wurden bei 300°C gemessen. Nasse Reaktionsbedingungen beziehen sich auf die Zugabe von 5% H_2O zum Reaktantenstrom.

tischen (0001)-Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion ist, was plausibel ist, wenn die Reaktion an den Kanten der Basalebenen stattfindet. Ein moderater Einfluss der Katalysator-Reoxidation spiegelt sich auch in einem kinetischen Isotopeneffekt (KIE) von $k(^{16}O_2)/k(^{18}O_2) = 1.06$ wider (Abbildung S6b der Hintergrundinformationen). Die Reaktionsordnungen von C_3H_4O und O_2 an den MWCNTs unter trockenen Bedingungen liegen bei 0.47 und 0.32 (Abbildung 2B). Ungeradzahlige Reaktionsordnungen geben den mehrstufigen Mechanismus wider und deuten eine Sättigung der Kohlenstoffoberfläche mit C_3H_4O und/oder AA an. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird limitiert durch die Oberflächenreaktion von C_3H_4O mit der oxidierten Kohlenstoffoberfläche, durch die Reoxidation des Katalysators und durch die Desorption von AA vom aktiven Zentrum. Konjugierte π -Elektronen in Substrat und Reaktionsprodukt können deren Adsorption auf der (0001)-Basalebene über Van-der-Waals Kräfte begünstigen. Die Reaktionsordnung von C_3H_4O bleibt auch bei Zugabe von 5% H_2O konstant, die C-H-Aktivierung wird demnach nicht beeinflusst. Die Reduzierung der Reaktionsordnung von O_2 auf 0.29 kann dagegen gut mit einer beschleunigten Reoxidation der Kohlenstoffoberfläche erklärt werden, was bei der Verbrennung von graphitischem Kohlenstoff, wie auch bei der Oxidation von auf γ -Al₂O₃ fixierten VO_x -Clustern beobachtet wurde.^[15, 21] Unter Berücksichtigung all dieser experimentellen Befunde und des theoretischen Hintergrunds schlagen wir einen Reaktionsmechanismus für die C_3H_4O -Oxidation gemäß Abbildung 3 vor.

In der vorliegenden Studie wurde das Element Kohlenstoff als ein äußerst robuster und selektiver Katalysator für eine chemische Modellreaktion mit Insertion eines Sauerstoffatoms in ein organisches Molekül vorgestellt. In der Selektivoxidation von Acrolein konnte eine Produktivität von Acrylsäure von 26.5 mmol g⁻¹ h⁻¹ erreicht werden, ein Wert, der annähernd halb so hoch ist wie der von industriell ein-

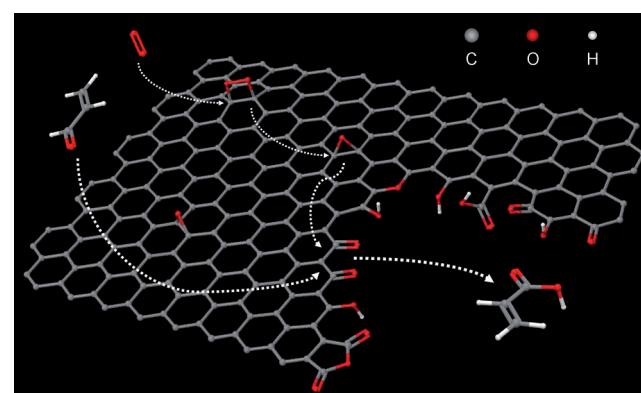


Abbildung 3. Vorgeschlagener Reaktionspfad für die Oxidation von C_3H_4O an der graphitischen Kohlenstoffoberfläche. Die aktive Domäne ist als rechtwinklige planare Graphenschicht mit einem Lochdefekt, der von willkürlich verteilten Sauerstoff-Funktionalitäten begrenzt ist, dargestellt. O_2 adsorbiert dissoziativ auf der (0001)-Oberfläche, und die gebildeten mobilen Epoxygruppen diffundieren zu den prismatischen Kanten. Die Adsorption von Acrolein an den nukleophilen Sauerstoffzentren, d.h. an den Keton-/Chinongruppen, initiiert die Sauerstoff-Insertion mittels Epoxy-Sauerstoff unter Bildung von Acrylsäure.

gesetzten, dotierten Mo/V-Mischoxiden (etwa $60 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$).^[12] Grundlegende Struktur-Aktivitäts-Beziehungen konnten abgeleitet werden, um die katalytische Leistung als Funktion der Mikrostruktur des Kohlenstoffs und der Prozessbedingungen zu optimieren. Eine derartige morphologische Kontrolle ist bei Metall(oxid)en auf makroskopischer Ebene nur schwer zu erreichen,^[28] was elementarem Kohlenstoff eine einzigartige Position in der Katalyseforschung verleiht. Generell bietet sich Kohlenstoff wegen des Fehlens polyvalenter Metallkationen mit komplexen elektronischen Strukturen und Spin-Zuständen für eine einfache und tiefergehende theoretische Betrachtung an und ist somit ein idealer Kandidat für das Verständnis von Reaktionsmechanismen. In der vorliegenden Arbeit konnten grundlegende Aspekte des Reaktionsmechanismus der Selektivoxidation von $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ aufgeklärt werden. Die Bedeutung von nukleophilen und elektrophilen Zentren, wie auch von prismatischen Kanten und Basalebenen und nicht zuletzt die Verfügbarkeit von Protonen entweder von Carboxygruppen oder von Wasser, wurde aufgezeigt. Wichtige Beiträge von Ab-initio-Rechnungen, die für Graphen bereits vorlagen, bildeten eine unabhängige Basis für die Interpretation der experimentellen Daten. Schlussendlich konnten wir grundlegende Gemeinsamkeiten zwischen der metall-oxid- und der kohlenstoffkatalysierten Reaktion aufzeigen, was helfen könnte, eine Brücke zwischen diesen beiden scheinbar unvereinbaren Katalysesystemen zu errichten.

Experimentelles

Katalytische Tests: Jeweils 500 mg der Proben (100–300 μm) wurden in einem Festbettreaktor aus Quarzglas unter Atmosphärendruck getestet. Der Reaktor wurde mit 5 K min^{-1} auf 300°C beheizt und der Reaktantenstrom aus 5% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, 10% O_2 und 0–5% H_2O in He wurde über Massenflussregler (O_2 , He) und Sättiger (H_2O , $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$) bei einem Gesamtfluss von 25 mL min^{-1} (GHSV von 3000 h^{-1}) dosiert. Kinetische Messungen wurden bei 275 – 325°C mit Konzentrationen von 2–10% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ und 5–20% O_2 in He durchgeführt. Das differentielle Regime mit Umsätzen von $\text{C}_3\text{H}_4\text{O} < 5\%$ wurde bei einem erhöhten Fluss von 100 mL min^{-1} erreicht. Die Reaktanten und Produkte wurden mit einem On-line-Gaschromatographen quantifiziert (Varian CP-4900).

Strukturelle Charakterisierung: HR-TEM-Analysen wurden an einem Philips-CM-200-LaB6-Mikroskop (200 kV) durchgeführt. Die Proben wurden in Ethanol suspendiert, tropfenweise auf ein C-grid aufgetragen und an der Luft getrocknet. Laser-Raman-Spektroskopie erfolgte an pulverförmigen Proben an einem ISA-LabRam-Gerät mit einem Olympus-BX40-Mikroskop. Die Anregungswellenlänge lag bei 632.8 nm bei einer spektralen Auflösung von 0.9 cm^{-1} . Spezifische Oberflächen wurden über N_2 -Physisorption bei -196°C gemessen und über die Adsorption im Bereich von $p/p_0 = 0.05$ – 0.3 nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) berechnet. Für die XPS- und TPD-Analysen wurden die Proben jeweils im trockenen und nassen Reaktantenstrom heruntergekühlt. Die TPD erfolgte direkt mithilfe einer Temperaturrampe (10 K min^{-1}) in 25 mL min^{-1} He. Bis 850°C freigesetzte Moleküle wurden mit On-line-Massenpektrometer und On-line-Gaschromatograph quantifiziert. Synchrotron-angeregte XPS wurde an der ISSS-Beamline am BESSY II

durchgeführt. Die gepressten Probentabletten wurden unter Quasi-in-situ-Bedingungen im Ultrahochvakuum bei 300°C analysiert.

Eingegangen am 16. Mai 2011,
veränderte Fassung am 9. Juni 2011
Online veröffentlicht am 16. August 2011

Stichwörter: Aldehyde · Carbokatalyse · C-H-Aktivierung · Graphit · Sauerstoff

- [1] a) S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58; b) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669. Siehe auch: A. K. Geim, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7100–7122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6966–6985; K. S. Novoselov, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7123–7141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6986–7002.
- [3] P. Serp, J. L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [4] K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, *42*, 481.
- [5] D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1233.
- [6] a) H.-P. Jia, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4431–4434; b) H.-P. Jia, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 528–532; c) D. R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3443; d) D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] a) 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; b) X. Liu, B. Frank, W. Zhang, T. P. Cotter, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3376–3380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3318–3322; c) B. Frank, M. Morassutto, R. Schomäcker, R. Schlögl, D. S. Su, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 644–648.
- [11] B. K. Hodnett in *Supported Catalysts and Their Applications* (Hrsg.: D. C. Sherrington, A. P. Kybett), RSC, **2001**, S. 1–8.
- [12] T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, K. Marten, H. Greim in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [13] J. Tichý, *Appl. Catal. A* **1997**, *157*, 363–385.
- [14] P. Kampe, L. Giebel, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haa, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, H. Vogel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3577.
- [15] B. Frank, A. Rinaldi, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4462–4470.
- [16] R. T. Yang, C. Wong, *Science* **1981**, *214*, 437–438.
- [17] M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, W. Ueda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1515–1518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1493–1496.
- [18] O. Shenderova, V. Zhirnov, D. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *27*, 227–356.
- [19] a) M. K. Kostov, E. E. Santiso, A. M. George, K. E. Gubbins, M. B. Nardelli, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 136105; b) S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. R. Hahn, H. Kang, *Phys. Rev. Lett.*

- 1999, 82, 217; c) S. C. Xu, S. Irle, D. G. Musaev, M. C. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18772–18777.
- [20] T. V. Andrushkevich, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35, 213–259.
- [21] B. Frank, R. Fortrie, C. Hess, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A* **2009**, 353, 288–295.
- [22] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, 322, 73–77.
- [23] J.-L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 176101.
- [24] H.-K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin, E. S. Kim, J. J. Bae, Y. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 470, 255–258.
- [25] D. R. Dreyer, H.-P. Jia, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6965–6968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6813–6816.
- [26] A. Jelea, F. Marinelli, Y. Ferro, A. Allouche, C. Brosset, *Carbon* **2004**, 42, 3189–3198.
- [27] C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2453–2459.
- [28] a) X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature* **2009**, 458, 746–749; b) A. Celaya Sanfiz, T. W. Hansen, A. Sakthivel, A. Trunschke, R. Schlögl, A. Knoester, H. H. Brongersma, M. H. Looi, S. B. A. Hamid, *J. Catal.* **2008**, 258, 35–43.