

Stabilisierung von Eisenoxid-Nanostrukturen mit mehrlagigem Kohlenstoff und Einsatz als Oxidationskatalysator**

Yongjun Gao, Ding Ma,* Gang Hu, Peng Zhai, Xinhe Bao, Bo Zhu, Bingsen Zhang und Dang Sheng Su*

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

Nanopartikel aus Eisen und Eisenoxid haben ein großes Anwendungspotenzial bei Datenspeicherung, magnetischen Flüssigkeiten, Wirkstofftransport, In-vivo-Kernspintomographie und Katalyse.^[1–4] Letzteres ist motiviert durch die Suche nach günstigen Alternativen zu teuren Edelmetallen wie Platin. Ein Erfolgsbeispiel ist die Entwicklung eisenbasierter Nanopartikel mit hoher katalytischer Aktivität in Oxidations-,^[3] Hydrierungs-^[5] und C-C-Verknüpfungsreaktionen.^[6] Ihre Eigenschaften werden maßgeblich durch Zusammensetzung, Struktur und Größe bestimmt.^[3] Üblicherweise werden derartige Nanopartikel durch Reduktion von Eisensalzen,^[7] in inversen Micellen^[8] oder durch thermische reduktive Zersetzung einer metallorganischen Eisenverbindung hergestellt,^[9] meistens unter Einsatz von Tensiden wie Oleylamin oder Ölsäure. Die abschirmende Wirkung dieser Moleküle begrenzt jedoch den Zugang der Reaktanten zur Oberfläche der Katalysatorpartikel.

Mehrlagige Kohlenstoffmaterialien sind aufgrund des einzigartigen konjugierten π -Elektronensystems und der großen Oberfläche aussichtsreiche Kandidaten für den Einsatz in der Katalyse.^[10–12] Eine dreidimensionale Makrostruktur aus Edelmetall-Nanopartikeln (Au, Ag, Pd, Ir, Rh, Pt usw.) und Graphen kann über die kontrollierte Anordnung

mithilfe von Proteinen als Verankerungen synthetisiert werden,^[13] obgleich die effiziente Kontrolle über Struktur und Größe der Nanopartikel durch die Heterogenität der Graphen/Graphenoxid-Oberfläche noch nicht erreicht wurde.^[13]

Vor kurzem berichteten wir über das Aufbringen metallorganischer Verbindungen wie Ferrocen auf geschichteten Kohlenstoffmaterialien mit einem π -Elektronensystem über starke π - π -Wechselwirkungen.^[14] Im Folgenden zeigen wir einen generellen Ansatz zur In-situ-Synthese von Eisen- und Eisenoxid-Nanopartikeln verschiedener Größe und Struktur auf mehrlagigem Kohlenstoff auf, der auf dieser sandwichartigen Struktur beruht. Bei relativ niedriger Temperatur gelingt die Synthese hohler Nanopartikel aus Eisenoxid, wohingegen höhere Temperaturen zu größeren Partikeln mit einer komplexen Kern-Hohlraum-Schale-Struktur führen. Wir führen die Bildung unterschiedlich strukturierter Nanopartikel auf eine Konkurrenz zwischen Kristallkeimbildung und Oxidation von Eisen unter den unterschiedlichen Bedingungen auf den geschichteten Kohlenstoffmaterialien zurück. Die erzeugten komplexen Materialien sind ein guter Ersatz für Edelmetall-Katalysatoren und zeigen eine hohe Selektivität in der Oxidation sekundärer Alkohole.

Die oxidierte Form des mehrlagigen Kohlenstoffs (OLC, oxide form of layered carbon), auch bekannt als Graphenoxid, wurde über eine modifizierte Methode nach Hummer^[15] hergestellt. Derart erzeugtes OLC weist eine Vielzahl sauerstoffhaltiger Gruppen auf und zeigt im Röntgendiffraktogramm (XRD) einen (002)-Reflex bei 11.2°, entsprechend einem Schichtabstand d von 0.7 nm, was etwa einer Verdopplung des Abstands im ursprünglichen Graphit entspricht (Abbildung 1 A). Salpetersäure und OLC wurden nacheinander unter Rühren in eine Ferrocen-Lösung gegeben. Nach 24 h wurde die Suspension filtriert, gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird im Folgenden Fc-OLC genannt. Mit Salpetersäure oxidiertes Ferrocen in Form von positiv geladenen Ferroceniumionen $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ wechselwirkt elektrostatisch mit der negativ geladenen Oberfläche des OLC, was die Adsorption und Insertion der Ferroceniumionen auf und in den OLC bewirkt, die durch die π - π -Wechselwirkung zwischen $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ und dem mehrlagigen Kohlenstoff verstärkt werden. Die induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP) zeigt einen Eisengehalt von etwa 4 Gew.-% (entsprechend einem Ferroceniumgehalt von etwa 12.8 Gew.-%) im Fc-OLC-Komposit. Das XRD ist frei von Reflexen, die kristallinem Ferrocen zugeordnet werden könnten (Abbildung 1 A), was auf eine molekulare Dispersion von Ferroceniumionen auf dem OLC-Träger hindeutet.

[*] Y. Gao, Prof. Dr. X. Bao

State Key Lab of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023 (China)

Y. Gao, Prof. Dr. D. Ma, P. Zhai

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences
College of Chemistry and Molecular Engineering
Peking University, Beijing 100871 (China)
E-Mail: dma@pku.edu.cn

Dr. G. Hu

Exponent Inc., Innovation Tower, Suite 30
3850 Jiangnan Blvd. Hangzhou, 310053 (China)

Dr. B. Zhu, Dr. B. Zhang, Prof. Dr. D. S. Su

Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
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 110006 (China)

[**] Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von der Natural Science Foundation of China (20773121) und 973 Project (2011CB201402). Wir danken der SSRF für die Nutzung der Beamline.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101737> zu finden.



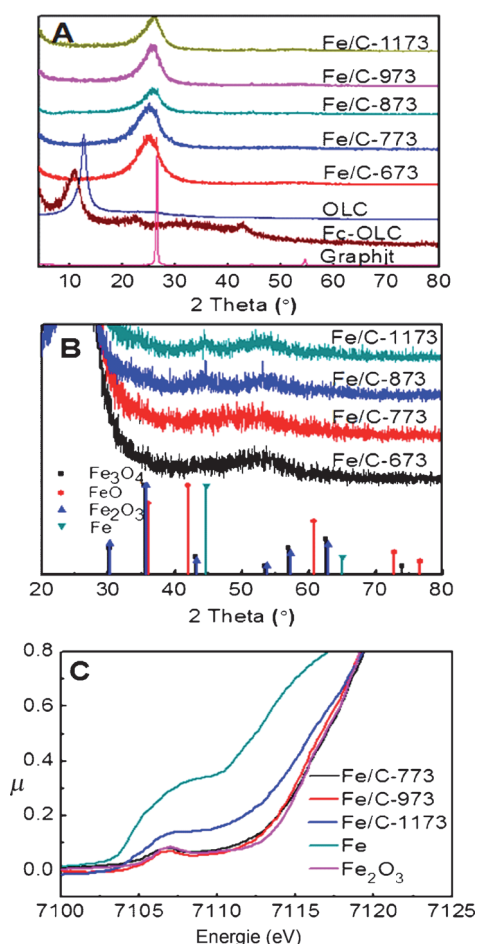


Abbildung 1. A) XRD-Profile verschiedener Proben, B) vergrößerte XRD-Profile und C) EXAFS der Fe-K-Kante der Fe/C-Katalysatoren und Referenzproben.

Die Verschiebung des (002)-Reflexes auf 10.8° deutet ein Anschwellen der Schichtstruktur des OLC durch den Einbau von Ferroceniumionen an.

Eine Hochtemperaturbehandlung (z. B. bei 1173 K) von derart erzeugtem Fc-OLC in H_2 führt zu einer interessanten Matrix aus Eisen- und Eisenoxid-Nanopartikeln, die auf dem mehrlagigen Kohlenstoff dispergiert sind, wie es in Abbildung 2A auf einer typischen SEM-Aufnahme gezeigt ist. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigt eine Größenverteilung im Bereich von 6 bis 22 nm (Abbildung 2B). Interessanterweise sind die sphärischen Nanopartikel entweder hohl oder komplex strukturiert mit einem Kern, der über einen Hohlraum von der Schale getrennt ist (im Folgenden KHS-Partikel genannt). Die zerknitterte Struktur der Schichten lässt von Seiten der TEM-Analyse keine Aussage zu, ob sich die Partikel auf der Oberfläche oder im Inneren der 2 bis 25 nm dicken Schichten befinden (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).

Die kristallographische Analyse der Fe/C-Proben erfolgte mit XRD (Abbildung 1A). Die Diffraktogramme hochtemperaturbehandelter Proben zeigen eine Verschiebung des (002)-Reflexes zu höheren Winkeln, die allerdings nicht den Wert des ursprünglichen Graphits erreicht. Zudem sind die

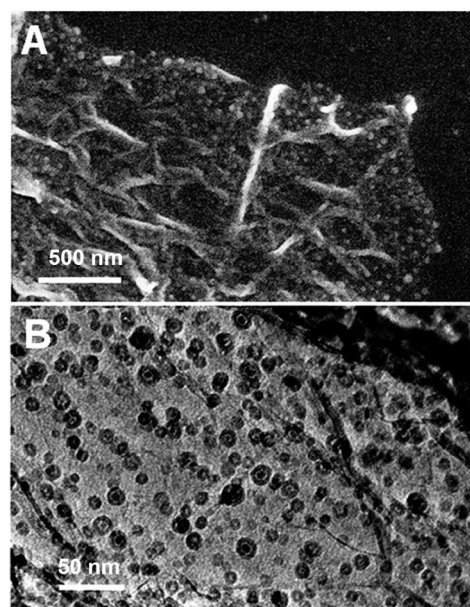


Abbildung 2. A) SEM- und B) TEM-Aufnahmen von Fe/C-1173.

Peaks bei allen Fe/C-Proben breit. Dies zeigt einen reduzierten Schichtabstand als Folge der Temperaturbehandlung von Fc-OLC, was durch die Zersetzung sauerstoffhaltiger Gruppen zwischen den Schichten des OLC bedingt ist. Die Diffraktogramme von Fe/C weisen kaum erkennbare Signale bei höheren Winkeln zwischen 35 und 70° auf (Abbildung 1B), die Eisen- oder Eisenoxid zugeordnet werden können. Unter Berücksichtigung der Größe der Nanopartikel (Abbildungen 2 und 3) führen wir die Verringerung der Signalintensität auf die Linienverbreiterung zurück, die ein bekanntes Phänomen bei Kristalliten im Nanometerbereich ist.

Einen weiteren Beleg für die Anwesenheit von Eisen in den Fe/C-Proben liefert die Röntgenabsorptionsspektrosko-

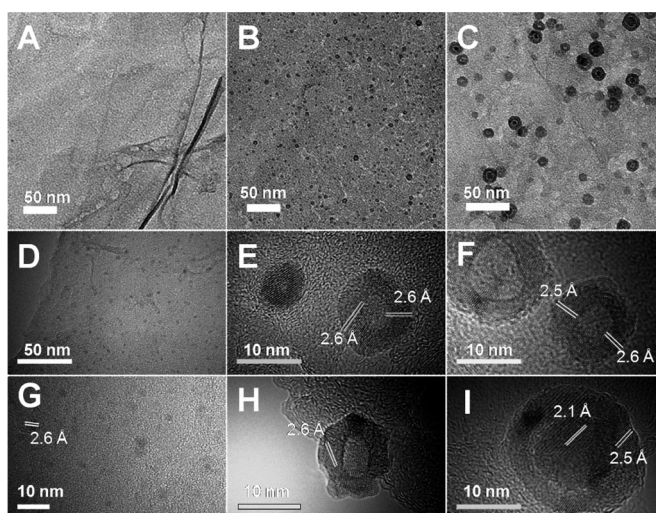


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von OLC (A), Fe/C-873 (B), Fe/C-1173 (C) und Fe/C-773 (D) sowie HRTEM-Aufnahmen von Fe/C-773 (G), Fe/C-873 (E,H) und Fe/C-1173 (F,I).

pie (XAS) mit der Fe-K-Kante im Absorptionsprofil (Abbildung 1 C). Die Spektren der Proben Fe/C-773 und Fe/C-973 sind dem der Eisenoxid-Referenz sehr ähnlich. Das Profil der Probe Fe/C-1173 liegt dagegen zwischen den Kurven von Eisenoxid (Fe_2O_3 oder Fe_3O_4) und elementarem Eisen, was das Vorliegen niedervalenter Eisenverbindungen anzeigt. Die Reduktionstemperatur beeinflusst neben dem Valenzzustand des Eisens auch die Morphologie der auf dem Kohlenstoffsubstrat gebildeten Partikel. Bei 773 K werden auf der Fe/C-Probe in der TEM in Durchschnitt 2 nm kleine Partikel gefunden (Abbildungen 3 D, S2 und S3). Bei 873 K werden hohle Partikel mit 4–10 nm Durchmesser gebildet (Abbildung 3 B). Bei 1173 K schließlich wird eine Mischung aus hohlen Partikeln und den bereits beschriebenen KHS-Partikeln erzeugt, wie in den Abbildungen 2 B und 3 C, sowie in Abbildungen S4–S7 gezeigt ist. Die mittlere Größe der hohlen sphärischen Strukturen liegt bei bis zu 10 nm mit einer einheitlichen Schalendicke von 3–5 nm. Die KHS-Partikel hingegen haben eine relativ enge Größenverteilung von 14–25 nm. Die mittlere Schalendicke dieser Strukturen liegt ebenfalls bei 3–5 nm, wohingegen der Durchmesser der Kernpartikel zwischen 1–3 und 10 nm schwankt. Eine erwähnenswerte Beobachtung sind Risse und Löcher in den Kohlenstoffschichten auf allen Fe/C-Proben, nachdem die Nanopartikel gebildet wurden. Bei Fe/C-773 sind diese kaum zu erkennen, wohingegen bei Fe/C-873 unregelmäßige Risse mit einer mittleren Länge von etwa 50 nm deutlich erkennbar sind (Abbildung 3 B). Die weitere Erhöhung der Temperatur auf 973 und 1173 K führt zum Zusammenwachsen der Risse und zur Bildung runder und elliptischer Löcher (Abbildungen S4 und S6). Diese Risse und Löcher werden von Eisen und Eisenoxid in den mehrlagigen Kohlenstoff geätzt, ein Phänomen, das bereits von Johnson et al. beschrieben wurde.^[16]

Die Eisenpartikel wurden zudem mit HRTEM und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) untersucht. Die HRTEM-Abbildung von Fe/C-773 (Abbildung 3 G) zeigt einen Gitterabstand von 2.6 Å, entsprechend dem Abstand der (311)-Ebenen von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder Fe_3O_4 . In der Probe Fe/C-873 wurde ein ähnliches Gitter gefunden, was belegt, dass die hohlen sphärischen Partikel aus polykristallinem Eisen bestehen (Abbildungen 3 E und H). Der Kern eines typischen KHS-Partikels im HRTEM zeigt einen Gitterabstand von 2.1 Å, was dem (110)-Gitterabstand von elementarem Eisen zugeordnet werden kann (Einkristall, Abbildung 3 I). Dagegen zeigt die HRTEM-Abbildung der Schale desselben Partikels das typische (311)-Gitter von Eisenoxid (Abbildungen 3 F und J). Die Profile der O-K-Kante in der EELS geben Auskunft über Valenzzustand und Struktur der Sauerstoffatome und können somit zur Identifizierung verschieden gebundener Sauerstoffatome herangezogen werden. Die Spektren der O-K-Kante ähneln den von Wang et al.^[17] beschriebenen und weisen vier typische Peaks auf, die in Abbildung 4 mit a, b, c und d gekennzeichnet sind. Die O-K-Kante von Fe/C-1173 ähnelt dem entsprechenden Bereich im Spektrum von Fe_3O_4 .^[18,19] Zudem liegt das Intensitätsverhältnis von Peak a zu Peak b für Fe/C-1173 bei 0.56, was dem Wert der Kern-Schale-Eisenoxidpartikel aus Wangs Bericht^[17] (0.57) sehr

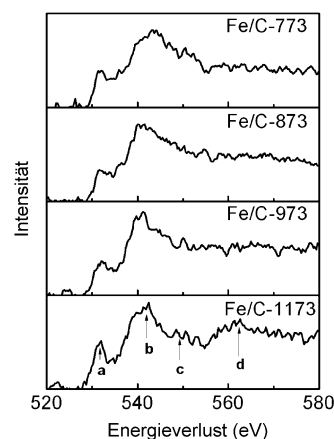


Abbildung 4. EELS-Spektren der O-K-Kante von Fe/C-773 (A), Fe/C-873 (B), Fe/C-973 (C) und Fe/C-1173 (D).

nahe kommt, allerdings niedriger ist als der Wert der Fe_3O_4 -Referenzprobe (0.69).

Die Struktur der Schalen aller Partikel ähnelt demnach der von Fe_3O_4 , sie weist allerdings mehr Defekte in Form von Fe^{2+} auf als die Fe_3O_4 -Referenz.^[17] Die Werte von a/b der Proben Fe/C-773, Fe/C-873 und Fe/C-973 liegen bei 0.47, 0.40 und 0.41 (Abbildung 4). Die Peaks b und d liefern Informationen über Defekte und Fe-O-Bindungslängen in den Nanostrukturen.^[17,18] Im Vergleich zur Fe_3O_4 -Referenz sind die beiden Peaks der Probenspektren zu niedrigeren Energien verschoben, was auf einen höheren Anteil an Fe^{2+} und eine längere Fe-O-Bindung hindeutet. Dennoch zeigt die Analyse des Randbereichs der XAS-Spektren, dass lediglich der Valenzzustand der Probe Fe/C-1173 zwischen diejenigen von elementarem Eisen und Eisenoxid fällt. Prinzipiell zeichnet EXAFS nur volumengemittelte Daten der Eisenverbindungen auf, wohingegen EELS durch die Kopplung an ein Elektronenmikroskop eine räumliche Auflösung ermöglicht. Daher erscheint letztere Methode geeigneter für die Analyse der Eisenkerne der KHS-Partikel in der Fe/C-1173 Probe.

Über die Synthese ähnlicher eisenbasierter KHS-Partikel gibt es bereits einige Berichte.^[2,17,20–22] Im Unterschied zur vorliegenden Studie konnten die komplexen Nanostrukturen bislang allerdings nur in der Flüssigphase und ohne Träger hergestellt werden, üblicherweise über die Zersetzung einer Vorstufe.^[20] Derart erhaltene Partikel weisen eine oxidische Schale und einen metallischen Kern auf. Die Triebkraft für die Bildung der oxidischen Schale ist die spontane Oxidation der Eisen-Nanopartikel, was schließlich zur Bildung der Kern-Schale-Nanostruktur führt. Die weitere und tiefergehende Oxidation dieser Partikel kann durch höhere Oxidationstemperaturen erreicht werden, wobei eine sehr dünne Grenzschicht zwischen Eisenkern und Oxidschale resultiert.^[20] Diese Struktur entsteht durch Koaleszenz der Hohlräume an der Grenzfläche und ist ein klares Anzeichen für Stoffdiffusion durch die Oxidschicht, wobei Leerstellen zurückbleiben.^[20] Mithilfe dieses nanoskaligen Kirkendall-Effekts konnten Alivisatos et al. monodisperse Eisen/Eisenoxid-Nanopartikel unterschiedlicher Struktur in Flüssigphase herstellen.^[20] Wir nehmen an, dass in der vorliegenden Studie die Bildung der verschiedenen eisenbasierten Nanostruktu-

ren dem gleichen Prinzip folgt, wobei der Prozess selbst komplexer sein wird als die Synthese in Flüssigphase. Die Synthese von Fe/C-Proben umfasst die sequenziell und/oder simultan ablaufende Beseitigung sauerstoffhaltiger Gruppen vom Graphenoxid, die Zersetzung von Ferrocen und die Bildung der Eisen/Eisenoxid-Nanopartikel. Unter Berücksichtigung der Zahl der oben angeführten komplexen Reaktionsschritte und der Beladung unterschiedlich großer OLC-Schichten mit Ferroceniumionen kann die Keimbildung von Eisen als kinetisch begrenzend angenommen werden. Zudem kann angenommen werden, dass die Keimbildung bedingt durch die Heterogenität der Oberfläche des mehrlagigen Kohlenstoffs und deren dynamische Änderung durch die Entfernung der Sauerstoffgruppen nicht so einfach abläuft wie in Flüssigphase. Stattdessen werden zuerst sehr kleine Eisenoxid-Nanopartikel gebildet (Fe/C-773). Mit dem Ansteigen der Temperatur und mit dem Ziel der Minimierung der Oberflächenenergie agglomerieren die Metallnanopartikel. Diffusionsprozesse zwischen den Partikeln und anschließende Agglomeration und Sintereffekte führen zur Bildung größerer Partikel (Fe/C-873 und Fe/C-1173). Die überaus heterogene Oberflächenstruktur des mehrlagigen Kohlenstoffs bestimmt die Diffusionsmoden der Partikel sowie die Bildung von Strukturen unterschiedlicher Größen und Formen. Da Eisen an Luft leicht oxidiert, werden bei den Proben mit relativ kleinen Partikeln Hohlkugeln erhalten (z. B. Fe/C-773 und Fe/C-873). Bei großen Eisenpartikeln ist die Geschwindigkeit der Oxidation schneller als die der Diffusion der Eisenatome aus den Partikeln und es wird ein Hohlraum zwischen äußerer oxidischer Schale und metallischem Kern gebildet. Somit führt eine breite Größenverteilung mit großen Partikeln zu eventuell zu einer Mischung aus hohlen Nanopartikeln und KHS-Partikeln.

Die erhaltenen Fe/C-Kompositmaterialien weisen eine relative große Oberfläche auf (Tabelle 1) und zeigen eine sehr hohe Aktivität in der katalytischen Oxidation. Üblicherweise werden für die selektive Oxidation von Alkoholen Edelmetallkatalysatoren wie Ru/C,^[23] Pt/C,^[24] Au/TiO₂^[25] oder Pd/SBA-15^[26] benötigt. In der Oxidation von Cyclohexanol bei 363 K zeigen sämtliche Fe/C-Katalysatoren eine hohe Selektivität zum Keton (über 90 %), wohingegen die Blindprobe ohne Katalysator und die metallfreie reduzierte Graphenoxid-Probe (RGO) relativ geringe Aktivitäten und Selektivitäten zeigen. Fe/C-673 ist am aktivsten, was wir auf die

Tabelle 1: Die Aktivität von Fe/C-Katalysatoren in der Oxidation von Cyclohexanol zu Cyclohexanon.^[a]

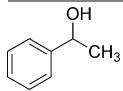
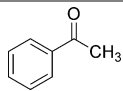
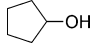

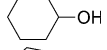

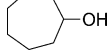

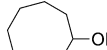

Katalysator	Fe [Gew.-%] ^[b]	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
–	–	–	10.6	64.9
RGO	–	444.1	11.0	71.1
Fe/C-673	3.4	257.0	65.5	89.5
Fe/C-773	3.7	324.9	57.4	92.1
Fe/C-873	3.8	262.1	40.9	90.0
Fe/C-973	3.9	287.1	32.7	90.0
Fe/C-1173	4.2	308.7	20.9	89.7

[a] 5 mmol Substrat, 1 mL TBHP (70 %), 0.01 g Katalysator und 5 mL CH₃CN als Lösungsmittel bei 363 K, 24 h. [b] Bestimmt durch ICP.

kleineren und gleichmäßigeren Partikel zurückführen. Mit ansteigender Größe und breiterer Größenverteilung bleibt die hohe Selektivität erhalten, die Aktivität sinkt jedoch beträchtlich. Diese Studie belegt, dass Eisenoxid-Nanopartikel auf mehrlagigem Kohlenstoff als Träger sehr aktive Katalysatoren für die selektive Oxidation sind, eine Reaktionsklasse, die seit jeher Edelmetallkatalysatoren vorbehalten war.

Unsere Forschung zeigt zudem, dass diese Katalysatoren auch andere sekundäre Alkohole selektiv oxidieren. Die Daten in Tabelle 2 weisen eine beträchtliche katalytische Leistung des Fe/C-Kompositkatalysators für alle untersuchten Substrate aus, was das Potenzial dieses einfach herzustellenden, preiswerten und umweltverträglichen neuartigen Materials für katalytische Anwendungen aufzeigt.

Tabelle 2: Aktivität des Fe/C-673-Katalysators in der Oxidation verschiedener sekundärer Alkohole.^[a]

Substrat	Produkt	Umsatz [%]	Selektivität [%]
		98.9	94.1
		55.7	93.9
		65.5	89.5
		76.3	87.0
		70.3	68.4

[a] 5 mmol Substrat, 1 mL TBHP (70 %), 0.01 g Katalysator und 5 mL CH₃CN als Lösungsmittel, 363 K, 24 h.

Zusammenfassend wurde ein schichtförmig aufgebauter Kohlenstoff-Eisenoxid-Nanokomposit gezielt hergestellt. Größe und Struktur der Eisenoxid-Partikel, die in den mehrlagigen Kohlenstoff eingebettet sind, können relativ einfach über eine Änderung der Reduktionstemperatur kontrolliert werden. Die Bildung von Hohlkugeln und KHS-Nanopartikeln unterschiedlichen Größen und Durchmessern der Kerne und Hohlräume ist kinetisch gesteuert und beinhaltet Kristallisations- und Oxidationsprozesse. Die Kompositkatalysatoren sind sehr aktiv in Oxidationen, vergleichbar mit Edelmetallkatalysatoren.

Experimentelles

Materialien: Natürliche Graphitflocken (99.9 %) wurden von der LiuMao Graphite Mine Company bezogen. Alle anderen Reagentien sind kommerziell erhältlich und wurden in analytischer Reinheit ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Synthese von OLC: Die oxidierte Form des mehrlagigen Kohlenstoffs wurde über eine modifizierte Methode nach Hummer^[15] hergestellt. In einem typischen Ansatz wurden 0.5 g Graphit und 0.5 g NaNO₃ in einen Kolben mit 23 mL konzentrierter H₂SO₄ gegeben. Durch den Einsatz eines Eisbads wurde ein Ansteigen der Temperatur der Suspension über 293 K vermieden. 3 g KMnO₄ wurde langsam und unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde schließlich für 30 min in einem Wasserbad (308 K) gehalten. Etwa

46 mL dest. H₂O wurde dann langsam hinzugegeben und der Kolben wurde in ein Ölbad (371 K) transferiert. Nach 15 min wurde die Suspension mit 140 mL dest. H₂O verdünnt, gefolgt von 100 mL 3 % H₂O₂, um übriggebliebenes KMnO₄ und MnO₂ zu entfernen. Der Feststoff wurde filtriert und wiederholt mit 5 % HCl gewaschen, bis mit BaCl₂ kein Sulfat mehr nachweisbar war, danach mit dest. H₂O bis pH 7 gewaschen und in Luft bei 333 K für 120 h getrocknet.

Synthese von Fe/C-Materialien: Zunächst wurde Ferrocen auf OLC aufgebracht. Typischerweise wurden 2 g Ferrocen in einen 250 mL-Becherglas mit 20 mL dest. H₂O gegeben. 20 mL 16 M HNO₃ wurde unter schnellem Rühren in die Suspension getropft, wobei eine tiefblaue Lösung entstand. Nach dem Zufügen von 60 mL deionisiertem H₂O wurde eine Suspension von 0.2 g OLC in 100 mL H₂O in die blaue Lösung gegeben. Die Suspension wurde nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur filtriert und intensiv mit dest. H₂O gewaschen, bis ein klares Filtrat erhalten wurde. Der Feststoff wurde bei 333 K für 120 h getrocknet und anschließend zu einem feinen Pulver vermahlen. 0.1 g dieses Pulvers wurde in ein Quarzrohr gegeben, und dieses wurde in einen Festbettreaktor transferiert (Innendurchmesser 50 mm), wo die Proben schnell auf die vorgegebene Temperatur geheizt und unter H₂ (30 mL min⁻¹) für 1 min gehalten wurden. Beispielsweise wurde die Probe Fe/C-673 bei 673 K behandelt.

Charakterisierung: Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde an einem RINTD/MAX-2500-Diffraktometer mit Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) gemessen. Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurde an einem JSM-6700F Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-SEM) durchgeführt. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wurde an einem Philips-CM200-FEG bei 200 KV mit einem Gatan-Filter gemessen. Röntgen-Photoemissionsspektroskopie (XPS) wurde mit einem Imaging Photoelectron Spectrometer (Kratos Analytical Ltd.) aufgezeichnet. Die erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur (EXAFS) wurde an der Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF) gemessen. BET-Messungen erfolgten an einem Micromeritics-ASAP-2010-Apparat. Vor den N₂-Physisorptionsmessungen wurden alle Proben bei 423 K behandelt.

Katalytische Messungen: Üblicherweise wurden Substrat (0.5 g), Fe/C-Katalysator (0.01 g), TBHP (1 mL, 70 %) und CH₃CN (5 mL) der Reihe nach in einen 50-mL-Rundkolben gegeben. Dieser Kolben wurde in ein Ölbad mit Rückflusskühler gegeben. Die Mischung wurde unter Rühren auf Reaktionstemperatur erwärmt und für eine Zeit lang gehalten. Nach der Reaktion wurden 0.5 g 1,4-Dioxan als interner Standard für die gaschromatographische (GC) Analyse in den Kolben gegeben. Umsatz und Selektivität (zum Keton) wurden an einem Agilent 7890 GC mit HP-Innowax-Säule.

Eingegangen am 10. März 2011

Online veröffentlicht am 8. August 2011

Stichwörter: Eisenoxid · Heterogene Katalyse · Kern-Hohlraum-Schale-Partikel · Mehrlageriger Kohlenstoff · Oxidation

- [1] X. X. Zhang, G. H. Wen, S. M. Huang, L. M. Dai, R. P. Gao, Z. L. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *231*, L9–L12.
- [2] Y. Qiang, J. Antony, A. Sharma, J. Nutting, D. Sikes, D. Meyer, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 489–496.
- [3] F. Shi, M. K. Tse, M. M. Pohl, A. Bruckner, S. M. Zhang, M. Beller, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9022–9024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8866–8868.
- [4] M. M. Mojtahedi, M. S. Abaee, T. Alishiri, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2322–2325.
- [5] P. H. Phua, L. Lefort, J. A. F. Boogers, M. Tristany, J. G. de Vries, *Chem. Commun.* **2009**, 3747–3749.
- [6] X. B. Fan, Z. Y. Tao, C. X. Xiao, F. Liu, Y. Kou, *Green Chem.* **2010**, *12*, 795–797.
- [7] M. J. Bonder, Y. Zhang, K. L. Kiick, V. Papaefthymiou, G. C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *311*, 658–664.
- [8] M. D. Shultz, W. Braxton, C. Taylor, E. E. Carpenter, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 07A522.
- [9] S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10676–10677.
- [10] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, *442*, 282–286.
- [11] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [12] G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mulhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262–8270.
- [13] J. B. Liu, S. H. Fu, B. Yuan, Y. L. Li, Z. X. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7279–7281.
- [14] Y. J. Gao, G. Hu, W. Zhang, D. Ma, X. H. Bao, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4542–4547.
- [15] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339–1339.
- [16] S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, A. T. C. Johnson, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1912–1915.
- [17] C. M. Wang, D. R. Baer, J. E. Amonette, M. H. Engelhard, J. Antony, Y. Qiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8824–8832.
- [18] C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 11402–11411.
- [19] Z. Y. Wu, S. Gota, F. Jollet, M. Pollak, M. GautierSoyer, C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 2570–2577.
- [20] A. Cabot, V. F. Puentes, E. Shevchenko, Y. Yin, L. Balcells, M. A. Marcus, S. M. Hughes, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10358–10360.
- [21] M. D. Fan, P. Yuan, J. X. Zhu, T. H. Chen, A. H. Yuan, H. P. He, K. M. Chen, D. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 3515–3519.
- [22] S. Peng, S. H. Sun, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4233–4236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4155–4158.
- [23] S. Mori, M. Takubo, K. Makida, T. Yanase, S. Aoyagi, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Chem. Commun.* **2009**, 5159–5161.
- [24] Y. H. Ng, S. Ikeda, T. Harada, Y. Morita, M. Matsumura, *Chem. Commun.* **2008**, 3181–3183.
- [25] J. Ni, W. J. Yu, L. He, H. Sun, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan, *Green Chem.* **2009**, *11*, 756–759.
- [26] C. L. Li, Q. H. Zhang, Y. Wang, H. L. Wan, *Catal. Lett.* **2008**, *120*, 126–136.