

# Oxidative Dehydrierung an Nanokohlenstoff: Identifizierung und Quantifizierung aktiver Zentren durch chemische Titration\*\*

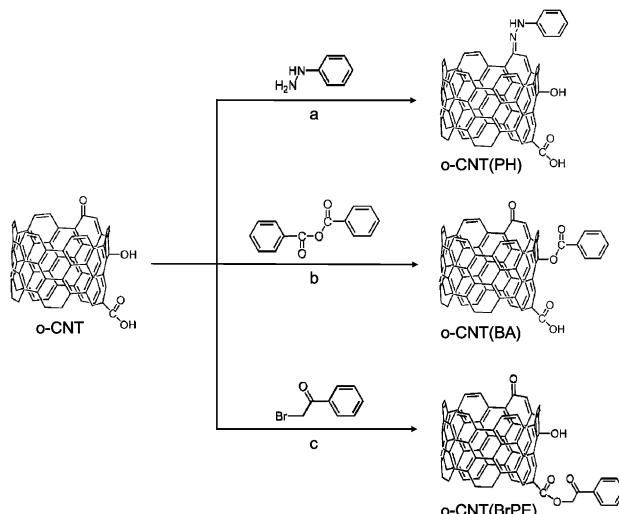
Wei Qi, Wei Liu, Bingsen Zhang, Xianmo Gu, Xiaoling Guo und Dangsheng Su\*

Nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien zeigen eine hohe katalytische Aktivität in zahlreichen wichtigen Reaktionen und den damit verbundenen industriellen Prozessen, wie etwa der oxidativen Dehydrierung (ODH) von Kohlenwasserstoffen oder der Friedel-Crafts-Acylierung.<sup>[1]</sup> Hier zeigen sich, bedingt durch einstellbare Säure/Base-Eigenschaften, Elektronendichte und Wiederverwendbarkeit, signifikante Vorteile gegenüber herkömmlichen Metall(oxid)katalysatoren, was im Sinne einer nachhaltigen Chemie ist.<sup>[2]</sup> Folgerichtig erlebte die Katalyseforschung mit Nanokohlenstoff eine beispiellose Entwicklung neuer Synthesen und Anwendungen in neuen Reaktionssystemen. Dennoch wächst der mechanistische Einblick in kohlenstoffkatalysierte Reaktionen, welcher verwandte Forschungsrichtungen vorantreiben könnte, nur langsam.<sup>[2c,3]</sup>

Frühere Berichte deuten auf sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, insbesondere auf Nanokohlenstoff verankerte elektronenreiche ketonische Carbonylgruppen, als die aktiven Zentren für die ODH von Alkanen zu Alkenen hin.<sup>[4]</sup> Der Prozess wird ähnlich dem an Übergangsmetallocidkatalysatoren beschrieben.<sup>[5]</sup> Die aliphatische C-H-Bindung dissoziert an aktiven Sauerstoffgruppen, und die Wasserstoffatome werden von Lewis-basischen Elektronenpaaren abstrahiert. Nach der Desorption des Alkens reagiert O<sub>2</sub> aus der Gasphase mit dem abstrahierten Wasserstoff zu H<sub>2</sub>O. Diese Regeneration des aktiven Zentrums schließt den Katalyzyklus.<sup>[6]</sup> Diesem unspezifischen Mechanismus mangelt es jedoch an einer belastbaren chemischen Identifizierung des aktiven Zentrums sowie an einer kinetischen Studie. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der chemischen Struktur ist hierbei das kritischste Problem bei der quantitativen Beschreibung der Reaktion an Nanokohlenstoff.<sup>[7]</sup> Die Koexistenz verschiedener Arten von Oberflächenfunktionalitäten (u. a. Hydroxy-, Carbonyl- und Carbonsäuregruppen) ist unvermeidbar, da Synthese oder Nachbehandlung der Materialien üblicherweise unter extremen physikalisch-chemi-

schen Bedingungen geschieht, wie etwa Laserbehandlung oder Oxidation in HNO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> oder O<sub>3</sub>.<sup>[8]</sup> Durch diese Komplexität mangelt es nach wie vor an verlässlichen Methoden für die Quantifizierung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche von Nanokohlenstoff.<sup>[9]</sup> Somit ist die Wechselzahl (TOF, turnover frequency) als Richtwert für die intrinsische Aktivität heterogener Nanokohlenstoffkatalysatoren nur selten beschrieben, womit sowohl eine detaillierte Reaktionskinetik als auch ein objektiver Vergleich unterschiedlich strukturierter Systeme unmöglich ist. Die quantitative Oberflächenanalytik wäre auch für die Anwendung dieser Materialien als Katalysatorträger oder in elektrochemischen Systemen wünschenswert. Diese Bereiche sind die mengenmäßig größten für die Anwendung für Nanokohlenstoff, und auch hier ist die Oberflächenstruktur essentiell für die physiko-chemischen Eigenschaften, wie z. B. die Affinität zu Metall-nanopartikeln oder Metallionen.<sup>[10]</sup>

Zur Ergänzung der bekannten Quantifizierungsmethoden für Sauerstoffgruppen<sup>[11]</sup> stellen wir hier eine chemische Titration vor, um die Oberflächenkonzentrationen typischer Gruppierungen (-C=O, -COH und -COOH) an der Oberfläche von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) zu bestimmen (Schema 1). Deren spezifische Desaktivierung gefolgt von einem Test in der ODH von Ethylbenzol (EB) liefert einen chemischen Beweis dafür, dass die ketonischen Carbonylgruppen die aktiven Zentren für die ODH von EB sind. Durch die Titration aktiver Zentren können wir somit erstmals TOFs angeben, welche die intrinsische Aktivität der CNT-Katalysatoren widerspiegeln.



**Schema 1.** Prinzip der Titrationsreaktionen für a) ketonische Carbonyl-, b) Phenol- und c) Carbonsäuregruppen an CNTs.

[\*] Dr. W. Qi, W. Liu, Dr. B. Zhang, X. M. Gu, X. L. Guo, Prof. Dr. D. S. Su  
Shenyang National Laboratory for Materials Science  
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences  
Shenyang, 110016 (China)  
E-Mail: dssu@imr.ac.cn

[\*\*] Die Autoren danken dem MOST (2011CBA00504), der NSFC (51221264, 21261160487, 21133010, 21303226, 21203215), der China Postdoctoral Science Foundation (General Financial Grant (2012M520651) und Tingsui Ke (Fellowship) für finanzielle Unterstützung sowie Prof. Dr. Robert Schlögl, Dr. Benjamin Frank und Dr. Annette Trunschke (FHI Berlin) und Prof. Dr. Garry Haller (Yale) für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306825> zu finden.

Kommerziell erhältliche CNTs wurden zunächst mit konz.  $\text{HNO}_3$  behandelt (*o*-CNT), wodurch diese mit Phenol-, Carbonyl-, Carbonsäure-, Anhydrid- und Lactongruppen dekoriert werden (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[12,13]</sup> Für die quantitative Titration der Carbonylgruppen auf *o*-CNT wurde Phenylhydrazin (PH) gewählt (Schema 1 a), da hier unter milden Bedingungen sehr spezifisch (> 99.9 %) die entsprechenden Hydrazone gebildet werden.<sup>[9,14]</sup> PH hat eine ähnliche Größe, Struktur und Polarität wie EB und ist somit ein geeignetes Analogon für die Quantifizierung in Betracht kommender aktiver Zentren. Die Analyse von *o*-CNT sowie *o*-CNT(PH) mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigt, dass Form und Größenverteilung der Probe nach der Reaktion mit PH unverändert vorliegen (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1).

Ähnliche  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisothermen (Abbildung S2), Porenvolumina und spezifische Oberflächen von *o*-CNT und *o*-CNT(PH) (*o*-CNT:  $1.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; *o*-CNT(PH):  $1.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $222 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) zeigen zudem, dass die Probe nach der Derivatisierung keine signifikanten Mengen an adsorbiertem PH mehr aufweist. Die Raman-Spektren der unbehandelten CNTs sowie von *o*-CNT und *o*-CNT(PH) zeigen zwei charakteristische Banden, welche defektreiche (D) und graphitische (G) Domänen anzeigen (Abbildung S3). Üblicherweise wird das Intensitätsverhältnis dieser Banden ( $I_D/I_G$ ) zur Charakterisierung der Defektdichte bzw. des Gehalts an amorphen Kohlenstoffablagerungen auf den CNTs herangezogen.<sup>[15,16]</sup> Dieser Wert ist bei *o*-CNT größer als am Ausgangsmaterial (1.9 bzw. 1.7), was die Defektbildung durch die aggressive  $\text{HNO}_3$ -Behandlung belegt.<sup>[17]</sup> Andererseits bleibt  $I_D/I_G$  in *o*-CNT(PH) unverändert; die Derivatisierung hat demnach keinen Einfluss auf die Defekte.

Im Vergleich zu *o*-CNT zeigt das Infrarotspektrum von *o*-CNT(PH) einen deutlichen Intensitätsverlust der  $\text{C=O}$  Bande bei  $1548 \text{ cm}^{-1}$ . Zudem erscheint nach der Titration eine Bande bei  $1840 \text{ cm}^{-1}$ , welche einer  $\text{C=N}$ -Bindung zuzuordnen ist und somit auf die erfolgreiche Reaktion zwischen PH und den Ketogruppen der CNTs schließen lässt (Abbildung S4). Die Dekonvolution des O1s-Bereichs im Röntgenphotoemissionsspektrum (XPS) weist relative Oberflächenkonzentrationen unterschiedlicher Sauerstoffspezies aus (Abbildung 1a).<sup>[18,19]</sup> Demnach sinkt der Gehalt ketonischer  $\text{C=O}$  Gruppen nach Reaktion mit PH um etwa 84 %, wohingegen sich das Verhältnis von  $\text{C-OH}$ - (Phenole) zu  $\text{O=C-O}$ -Gruppierungen (Carbonsäure-, Anhydrid-, Lacton- und Estergruppen) kaum verändert. Im Vergleich zu *o*-CNT zeigt *o*-CNT(PH) zudem einen Peak im N1s-Bereich (Abbildung 1b), welcher dem eingebauten Stickstoff gemäß Schema 1 a entspricht. Der N-Gehalt (XPS) in *o*-CNT(PH) liegt bei 0.71 At.-%, und somit liegt die Oberflächenkonzentration der  $\text{C=O}$ -Gruppen, welche mit PH reagiert haben, bei etwa  $0.8 \text{ C=O nm}^{-2}$ . Die Reaktion zwischen PH und  $\text{C=O}$  (Schema 1 a) wird hierbei als quantitativ angesehen.<sup>[14]</sup>

Der Verbrauch von PH während der Titration wurde zudem mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. In  $\text{CHCl}_3$  gelöstes PH zeigt zwei Absorptionsbanden bei 249 und 288 nm, welche beide zur Berechnung des PH-Verbrauchs während der Titration herangezogen werden können (Abbildung S5).

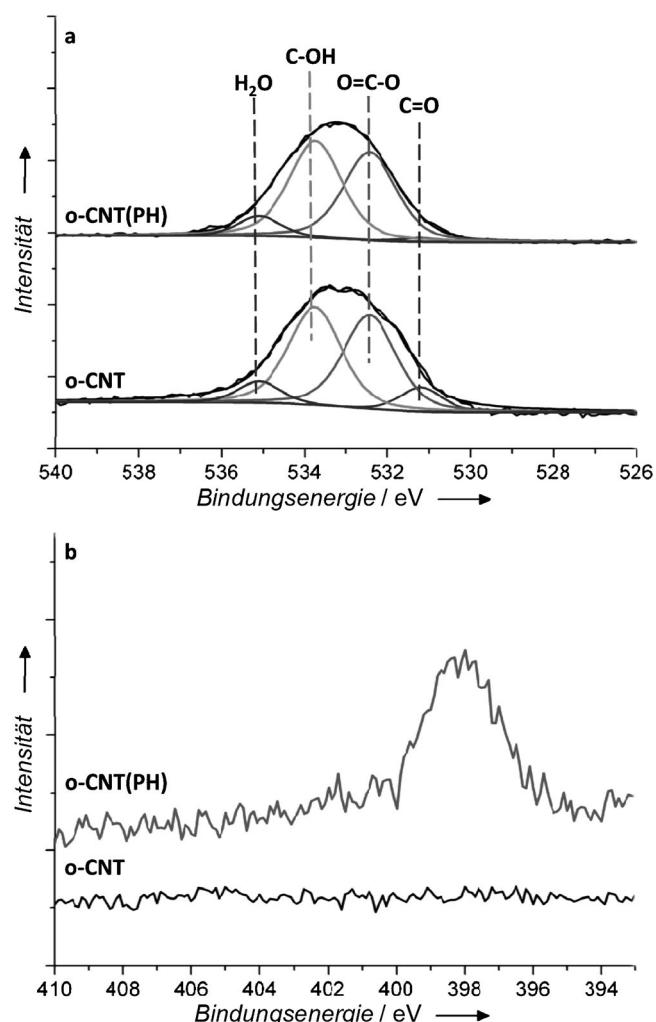


Abbildung 1. a) O1s- und b) N1s-XPS-Spektren von *o*-CNT (jeweils unten) und *o*-CNT(PH) (jeweils oben).

Das erhaltene Ergebnis ( $0.9 \text{ C=O nm}^{-2}$ ) ist mit der XPS-Analyse konsistent.

Mithilfe zweier anderer spezifischer und quantitativer Reaktionen können Phenol-<sup>[11]</sup> und Carbonsäuregruppen<sup>[20]</sup> selektiv titriert und deaktiviert werden (Schema 1 b,c). Die entsprechenden Derivate werden im folgenden *o*-CNT(BA) und *o*-CNT(BrPE) genannt. Auch hier können die entsprechenden Gruppierungen mittels XPS oder Gaschromatographie (GC) der Titrierlösung ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser beiden unabhängigen Methoden sind in hohem Maße konsistent (Tabelle 1), was die Präzision der Titration belegt. Zudem zeigen unabhängige Kontrollexperimente der Reaktanten aus Schema 1 und kleineren organischen Molekülen mit Phenol-, Keto- oder Carbonsäurefunktionalitäten eine hohe Selektivität zu den entsprechenden Funktionalitäten (z.B. für PH vs.  $\text{C=O}$ :  $S > 98\%$ , siehe Abbildung S6). Es gibt anscheinend keinerlei Wechselwirkung zwischen den Reaktionen, sodass die gewählten Titrationen sehr selektiv in der quantitativen Desaktivierung der einzelnen funktionellen Gruppen wirken.<sup>[9]</sup>

**Tabelle 1:** Oberflächenkonzentrationen von ketonischen Carbonyl-, Phenol-, und Carbonsäuregruppen an CNTs.

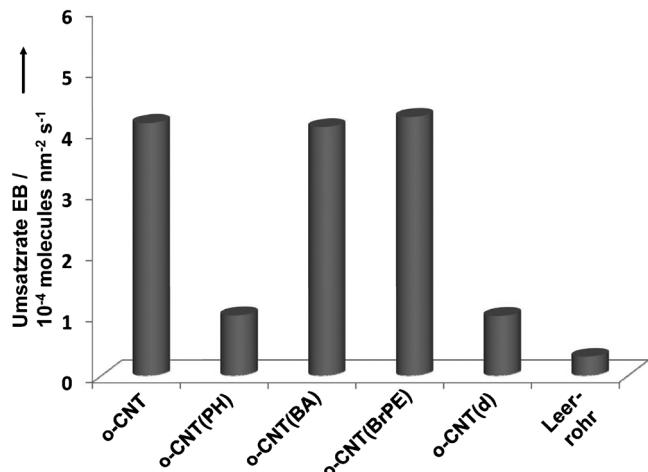
Sauerstofffunktionalität	Carbonyl	Phenol	Carboxyl
Oberflächenkonzentration <sup>[a]</sup>	0.8	6.9	1.3
Oberflächenkonzentration <sup>[b]</sup>	0.9	7.6	1.0

[a] Oberflächenkonzentration (Gruppen/nm<sup>2</sup>) aus der XPS-Analyse der entsprechenden CNT-Derivate. [b] Oberflächenkonzentration (Gruppen/nm<sup>2</sup>) aus UV/Vis-Spektroskopie und GC-Analyse während der Titration.

Die Ergebnisse der Titration wurden überdies mit temperaturprogrammierter Desorption gekoppelt mit Massenspektrometrie (TPD-MS) überprüft. Obwohl die Absolutwerte der Oberflächenkonzentrationen hier nur schlecht abgebildet werden, lassen sich aus den TPD-Profilen von *o*-CNT einige Gruppen identifizieren bzw. das Molverhältnis einiger Funktionalitäten mit Gewissheit berechnen, da die Temperaturbereiche und Produkte der Zersetzung (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>) einiger Sauerstoffgruppen bekannt ist.<sup>[21]</sup> So liefert die Dekonvolution des CO-TPD-Profs (Abbildung S7) ein molares Verhältnis von Phenol- zu Carbonylgruppen auf *o*-CNT bei 9.2 ± 0.4, was mit dem titrierten Wert (9.5) gut übereinstimmt und somit die Glaubwürdigkeit der mittels Titration erhaltenen Oberflächenkonzentrationen bestätigt.

Die ODH von EB wurde als Modellreaktion für die Bewertung der katalytischen Aktivität von *o*-CNT sowie deren Derivaten *o*-CNT(PH), *o*-CNT(BA) und *o*-CNT(BrPE) ausgewählt, da die entsprechenden Sauerstoffgruppen (-C=O, -C-OH und -COOH) maßgeblich zur Aktivität beitragen. Die Reaktion wurde unter relativ milden Bedingungen durchgeführt, um die strukturelle Integrität der CNT-Derivate zu erhalten. So liegt die Reaktionstemperatur mit 265 °C unterhalb der Zersetzungstemperatur der Derivate (oberhalb 300 °C, Abbildung S8). Die Unversehrtheit der Proben nach einer Reaktionsdauer von 10 h wurde mittels XPS und Elementaranalyse bestätigt. Mit einer Selektivität von > 98 % ist Styrol das Hauptprodukt der Reaktion an allen Katalysatoren. Daneben wurden nur geringe Mengen an Benzol und CO<sub>2</sub> gefunden, letzteres als Produkt der Verbrennung. Die Umsatzraten, bezogen auf die spezifischen Oberflächen von *o*-CNT und Derivaten, sind in Abbildung 2 dargestellt. Während die Aktivitäten von *o*-CNT, *o*-CNT(BA) und *o*-CNT(BrPE) ähnlich hoch sind, liegt die von *o*-CNT(PH) deutlich (etwa 80 %) unter diesem Wert. Dies legt nahe, dass die Aktivität der Proben von ketonischen Carbonylgruppen herrührt. Dieses Ergebnis bestätigt frühere In-situ-XPS-Untersuchungen der Oberfläche von *o*-CNT-Katalysatoren, welche ebenfalls auf Carbonylgruppen als Bestandteil aktiver Zentren in der ODH hingedeutet haben.<sup>[13]</sup>

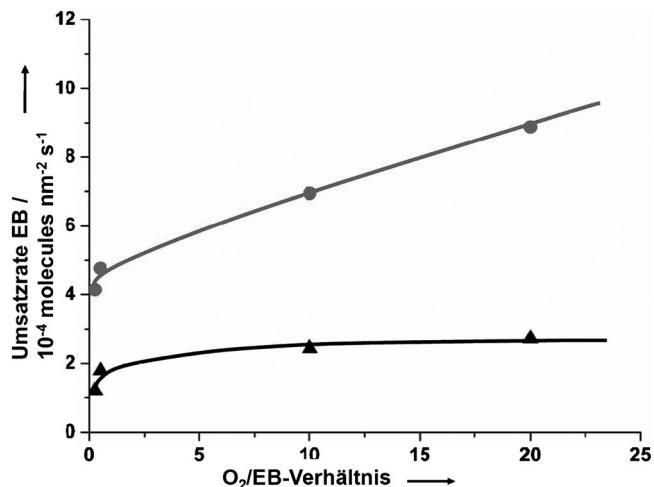
Ein Kontrollexperiment sollte den Ursprung der verbliebenen Aktivität von *o*-CNT(PH) aufklären. Dazu wurde *o*-CNT zunächst für 30 min bei 1300 °C in Ar behandelt, um sämtlichen Sauerstoff von der Oberfläche zu entfernen. Diese CNTs, welche lediglich Defekte an der Oberfläche aufweisen (*o*-CNT(d)), zeigen eine ähnlich hohe Aktivität wie *o*-CNT(PH) (Abbildung 2, 0.86 vs. 0.85 × 10<sup>-4</sup> Moleküle nm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>). Die verbliebene Aktivität von *o*-CNT(PH) kann demnach den Oberflächendefekten zugeordnet werden, welche bei der HNO<sub>3</sub>-Behandlung der CNTs entstehen.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 2:** Umsatzraten in der ODH von EB an *o*-CNTs und dessen Derivaten. Im Leerrohrexperiment wurde eine entsprechende Masse an Glaswolle eingesetzt. Reaktionsbedingungen: 538 K, 2.8 kPa EB und 1.4 kPa O<sub>2</sub> in He, 100 mg Katalysator.

XPS und Elementaranalyse belegen, dass der Sauerstoffgehalt von *o*-CNT(d) nach einer Reaktionsdauer von 10 h von 0 auf 2 % gestiegen ist, was mit der Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an den CNTs, insbesondere durch Chemisorption an den chemisch aktivierten Defekten, erklärt werden kann.<sup>[22]</sup> Diese neu gebildeten Gruppen an den CNTs, speziell ketonische Carbonylgruppen, bilden aktive Zentren der ODH von EB und sind somit für eine Restaktivität von *o*-CNT(PH) verantwortlich.

Die Aktivitäten von *o*-CNT und *o*-CNT(PH) unter veränderten Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 3 dargestellt. Stets zeigt *o*-CNT(PH) eine deutlich geringere Aktivität (75–85 %) als *o*-CNT. Die Umsatzraten von EB an *o*-CNT steigen nahezu linear mit dem steigenden Partialdruck von O<sub>2</sub>, wohingegen an *o*-CNT(PH) bei O<sub>2</sub>/EB > 10 ein Plateau erreicht wird und die verbliebene Aktivität somit nicht mehr

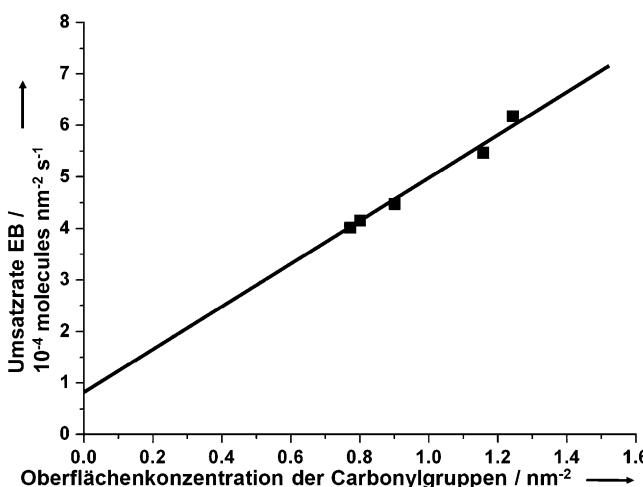


**Abbildung 3:** Umsatzraten der ODH von EB an *o*-CNT (oben, Kreise) und an *o*-CNT(PH) (unten, Dreiecke) als Funktion des molaren Einsatzverhältnisses von O<sub>2</sub> und EB. Reaktionsbedingungen: 538 K, 0.28–2.8 kPa EB und 0.12–5.6 kPa O<sub>2</sub> in He, 100 mg Katalysator.

von  $O_2$  abhängt. Dieser Befund ist insofern konsistent mit den obigen Hypothesen, als dass die geringe Aktivität von *o*-CNT(PH) aus neu entstandenen Carbonylgruppen während der Oxidation von Oberflächendefekten herrührt. Letztere sind in ihrer Zahl limitiert und somit auch die Menge neu zu bildender Carbonylgruppen.

Abschließend korrelierten wir die Aktivität in der ODH mit der Oberflächenkonzentration der Carbonylgruppen. Hierzu wurden *o*-CNT mit unterschiedlichem Gehalt an Sauerstoffgruppen durch Anpassung der Oxidationsdauer mit siedendem  $HNO_3$  (0.5–20 h) hergestellt.<sup>[26]</sup> Die Oberflächenkonzentration der ketonischen Carbonylgruppen wurde jeweils mittels chemischer Titration mit PH ermittelt. Die Umsatzrate von EB zeigt eine lineare Abhängigkeit von diesem Wert (Abbildung 4), was die ketonischen Carbonyl-

bonyl, Phenol und Carboxyl) an CNTs vorgestellt. Die Genauigkeit der Methode wurde mittels unabhängiger Analysen (XPS, TPD) bestätigt. Zugleich liefert die chemische Titration einen Absolutwert der Oberflächenkonzentrationen sauerstoffhaltiger Gruppen, welcher im Gegensatz zu herkömmlichen spektroskopischen Methoden unzweideutig und objektiv erscheint. Überdies erbringen wir mit einem Vergleich der katalytischen Aktivitäten unterschiedlicher CNT-Derivate einen direkten chemischen Beweis, dass Carbonylgruppen die aktiven Zentren der kohlenstoffkatalysierten ODH darstellen. Die katalytische Aktivität der CNTs in der ODH von EB korreliert direkt mit der Oberflächenkonzentration ketonischer Carbonylgruppen. TOFs der CNTs in der ODH von EB geben die intrinsische Aktivität des Katalysators an, womit ein angemessener Vergleich zwischen unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien gezogen werden kann. Diese Werte sind der Ansatzpunkt für eine quantitative Beschreibung, einen Mechanismus und eine Struktur-Wirkungs-Analyse von Kohlenstoffkatalysatoren.



**Abbildung 4:** Umsatzraten der ODH von EB an *o*-CNTs mit unterschiedlicher Oberflächenkonzentration an Carbonylgruppen. Reaktionsbedingungen: 538 K, 2.8 kPa EB und 1.4 kPa  $O_2$  in He, 100 mg Katalysator.

gruppen als aktive Zentren der kohlenstoffkatalysierten ODH-Reaktion bestätigt. Abbildung 4 zeigt zudem, dass die Extrapolation der Ausgleichsgeraden nach null einen positiven Achsenabschnitt liefert, welcher mit  $0.82 \times 10^{-4}$  Moleküle  $\text{nm}^{-2} \text{s}^{-1}$  den Beitrag der Defekte zur Aktivität in der ODH widerspiegelt. Dies belegt eine akkurate und quantitative Titration der aktiven Zentren (ketonische Carbonylgruppen) mit PH. Die Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 4 entspricht der katalytischen Aktivität einer einzelnen Carbonylgruppe nach Abzug des Beitrags der Defekte, welches als TOF bekannt ist. Der Wert von  $4.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ist identisch für alle *o*-CNT-Proben in der vorliegenden Studie, da alle aktiven C=O-Funktionalitäten die gleiche Struktur aufweisen. Dieser TOF Wert ist scheinbar um einige Größenordnungen zu klein verglichen mit den üblicherweise in der heterogenen Katalyse ermittelten Werten,<sup>[23]</sup> stimmt jedoch mit dem von Figueiredo et al. publizierten Wert für die gleiche Reaktion sehr gut überein.<sup>[24]</sup>

Zusammenfassend haben wir eine neuartige chemische Titrationsmethode zur Quantifizierung dreier wichtiger Arten von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (Car-

### Experimentelles

Chemische Titration der Sauerstoffgruppen an *o*-CNT: Für die Titration der Carbonylgruppen wurden 2 g PH und 100  $\mu\text{L}$  HCl (38 %) in 100 mL  $\text{CHCl}_3$  gelöst. 1 g *o*-CNT wurde in die Lösung gegeben und 72 h gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und 20 h in einem Soxhlet-Extraktor mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen. Der schwarze Niederschlag wurde bei 60°C für 24 hvakuumgetrocknet (*o*-CNT(PH)). Die Titration der Phenol- und Carboxylgruppen verlief nach ähnlicher Prozedur mit BA bzw. BrPE als Titrant.

Messung der katalytischen Aktivität: Die Reaktionsgeschwindigkeiten der ODH von EB an den (derivatisierten) *o*-CNT-Katalysatoren (0.1–0.2 g) wurden bei 538 K in Quarzrohrreaktoren mit Pfpfenströmung gemessen. Die Reaktantenmischungen enthielten EB (99.9%, Fisher Scientific),  $O_2$  (99.99%, Praxair) und He (99.999%, Praxair) bei einer typischen Belastung von 6000 mL Gas  $\text{h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Die molaren Flüsse wurden entsprechend der gewünschten Partialdrücke von EB (0.28–2.8 kPa) und  $O_2$  (0.12–5.6 kPa) angepasst. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden als Umsatzraten von EB berechnet und auf die spezifische Oberfläche der Katalysatoren, welche mittels  $N_2$ -Physisorption gemessen wurde, oder auf die Zahl der aktiven Zentren bezogen.

Eingegangen am 4. August 2013  
Online veröffentlicht am 8. November 2013

**Stichwörter:** Aktive Zentren · Heterogene Katalyse · Katalysemechanismen · Nanokohlenstoff · Oxidative Dehydrierung

[1] a) N. Keller, N. I. Maksimova, V. V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl, Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1962–1966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1885–1888; b) F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4579–4583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467–4471; c) J. Bitter, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7312–7321; d) B. Frank, R. Blume, A. Rinaldi, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10408–10413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10226–10230; e) H. Yu, F. Peng, J. Tan, X. Hu, H. Wang, J. Yang, W. Zheng, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4064–4068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3978–3982.

- [2] a) J. de J. D. Velásquez, L. M. C. Suárez, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A* **2006**, *311*, 51–57; b) I. F. Silva, J. Vital, A. M. Ramos, H. Valente, A. M. B. Rego, M. J. Reis, *Carbon* **1998**, *36*, 1159–1165; c) D. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Catal. Today* **2012**, *186*, 1–6.
- [3] D. Su, J. Zhang, B. Frank, A. Thomas, X. Wang, J. Paraknowitsch, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 169–180.
- [4] J. Carlsson, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 1–4.
- [5] a) J. Marulanda in *Carbon Nanotubes*, InTech, Rijeka, **2010**; b) J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15872–15884.
- [6] B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlögl, D. Su, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7046–7051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6913–6917.
- [7] H. Boehm, *Carbon* **2002**, *40*, 145–149.
- [8] a) S. T. Oyama, R. Radhakrishnan, M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen, K. Asakura, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1845–1852; b) C. Werncke, C. Limberg, C. Knispel, S. Mebs, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12129–12135.
- [9] a) L. Langley, D. Villanueva, D. Fairbrother, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 169–178; b) K. Wepasnick, B. Smith, J. Bitter, D. Fairbrother, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 1003–1014.
- [10] a) I. Kvande, J. Zhu, T. Zhao, N. Hammer, M. Ronning, S. Raaen, J. Walmsley, D. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1752–1762; b) M. Lee, A. Dillen, J. Bitter, P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13573–13582.
- [11] a) C. Larabi, E. Quadrelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3014–3022; b) K. Wepasnick, B. Smith, K. Schrote, H. Wilson, S. Diegelmann, D. Fairbrother, *Carbon* **2011**, *49*, 24–36; c) A. Setyan, J. Sauvain, M. Rossi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6205–6217.
- [12] a) S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16869–16878; b) I. Gerber, M. Oubenali, R. Bacsa, J. Durand, A. Goncalves, M. Pereira, F. Jolibois, L. Perrin, R. Poteau, P. Serp, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11467–11477.
- [13] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, D. Su, *Science* **2008**, *322*, 73–77.
- [14] D. Applequist, H. Babad, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 288–290.
- [15] F. Tuinstra, J. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126–1130.
- [16] I. Maciel, N. Anderson, M. Pimenta, A. Hartschuh, H. Qian, M. Terrones, H. Terrones, J. Campos-Delgado, A. Rao, L. Novotny, A. Jorio, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 878–883.
- [17] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3712–3718.
- [18] T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. Brown, *Carbon* **2005**, *43*, 153–161.
- [19] Lit. [12a].
- [20] N. Dementev, X. Feng, E. Borguet, *Langmuir* **2009**, *25*, 7573–7577.
- [21] a) T. G. Ros, A. J. van Dillen, D. C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1151–1162; b) W. Xia, D. Su, A. Birkner, L. Ruppel, Y. Wang, J. Qian, C. Liang, G. Marginean, W. Brandle, M. Muhler, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5737–5742.
- [22] a) C. G. Salzmann, S. A. Llewellyn, G. Tobias, M. A. H. Ward, Y. Huh, M. L. H. Green, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 883–887; b) V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* **2008**, *46*, 833–840.
- [23] M. Boudart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 661–666.
- [24] M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A* **1999**, *184*, 153–160.