

Aktive Zentren und Mechanismen der direkten Oxidation von Benzol zu Phenol an Kohlenstoffkatalysatoren**

Guodong Wen, Shuchang Wu, Bo Li, Chunli Dai und Dang Sheng Su*

Abstract: Die direkte Oxidation von Benzol zu Phenol mit H_2O_2 als Oxidationsmittel gilt als umweltfreundlicher Prozess und verläuft sehr effizient an Kohlenstoffkatalysatoren. Es gibt jedoch kontroverse Ansichten bezüglich der Rolle des Kohlenstoffkatalysators und der aktiven Zentren. Hier führen wir eine grundlegende Betrachtung möglicher Reaktionsmechanismen für diese Oxidationsreaktion an niedermolekularen Modellkatalysatoren durch. Unsere Schlussfolgerungen sind auf Raman-Spektren, statische Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), DFT-Rechnungen, ATR- und UV-Spektren gestützt. Es wird gefunden, dass Defektstrukturen, welche die Bildung aktiver Sauerstoffspezies begünstigen, die aktiven Zentren darstellen. Ein spezifischer Defekt, der hierbei identifiziert werden konnte, ist die Armchair-Konfiguration.

Kohlenstoff ist ein aufstrebender nichtmetallischer Katalysator mit zahlreichen Anwendungen, z.B. in der Thermo-katalyse (Ethylbenzol- und Alkandehydrierung,^[1] Oxidation von Ethylbenzol und Cyclohexan,^[2] Alkoholoxidation^[3] und Olefinhydrierung^[4]), in der Photo-^[5] und in der Elektrokatalyse.^[6] Trotz der Entwicklung zahlreicher Kohlenstoffkatalysatoren sind die Reaktionsmechanismen, insbesondere die Identifizierung der aktiven Zentren, aufgrund der komplexen Oberflächenstrukturen (z.B. Defekte, amorpher und graphitischer Kohlenstoff), der Koexistenz unterschiedlicher funktioneller Gruppen und der Anwesenheit von Metallrückständen^[7] noch nicht gut erforscht. Mit großem Aufwand konnten wir zeigen, dass Carbonylgruppen die aktiven Zentren in der oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen (Ethylbenzol und leichte Alkane) sowie in der Reduktion von Nitrobenzol sind.^[1a,b,7b,8]

Die wertsteigernde oxidative Aktivierung von Arenen unter milden Reaktionsbedingungen, wie z.B. die Oxidation von Benzol zu Phenol, ist ein aktuelles Forschungsthema in der angewandten Katalyseforschung wie auch in der Grund-

lagenforschung.^[9] Da Benzol als sehr stabiles Molekül schwer zu aktivieren ist, ist die Phenolausbeute in den meisten Berichten relativ gering und der Prozess somit eine Herausforderung. Die direkte Oxidation mittels H_2O_2 ist eine alternative, nachhaltige und einstufige Route zum kommerziell genutzten mehrstufigen Cumol-Verfahren.^[10] Obwohl Kohlenstoffkatalysatoren als aussichtsreiche Kandidaten gehandelt werden, gibt es noch kontroverse Ansichten bezüglich der aktiven Zentren und der Mechanismen. Die Aktivität wurde entweder Sauerstoffgruppierungen, der gekrümmten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffoberfläche oder Defekten der Graphenschichten zugeschrieben.^[11] In der vorliegenden Studie wurde die Reaktion mittels SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie), DFT-Rechnungen, Raman-, Quasi-in-situ-ATR- und UV-Spektroskopie untersucht. Es wird gefunden, dass Defektstrukturen, welche die Bildung aktiver Sauerstoffspezies begünstigen, die aktiven Zentren darstellen. Ein spezifischer Defekt, der hierbei identifiziert werden konnte, ist die Armchair-Konfiguration.

Zunächst wurde die katalytische Leistung unterschiedlicher Arten von Kohlenstoffmaterialien geprüft (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ergebnisse der direkten Oxidation von Benzol an verschiedenen Kohlenstoffkatalysatoren.^[a]

Katalysator	Phenolausbeute [%]	Phenolelektivität [%]
CNT7000	5.8	91.5
Aktivkohle	1.7	90.9
FG7-10	1.4	89.1
Nanodiamant	0.4	72.4
Acetylenruß	0.1	100.0
Blindreaktor ^[b]	–	–

[a] Reaktionsbedingungen: 60°C, 6 h, 50 mg Katalysator, 0.5 mL Benzol, 10 mL Acetonitril, molares Einsatzverhältnis H_2O_2 /Benzol = 2. [b] Ohne Katalysator: keine Detektion von Phenol.

Dies beinhaltete Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs, CNT7000), Aktivkohle, Graphitflocken (FG7-10), Nanodiamant und Acetylenruß. Hier zeigen CNTs eine deutlich höhere Phenolausbeute als alle anderen Kohlenstoffkatalysatoren. Obwohl die CNTs für 20 h in konzentrierter HCl vorbehandelt wurden, um mögliche Metallrückstände zu beseitigen, konnten diese nicht vollständig entfernt werden; daher ließ sich eine katalytische Rolle der Metallrückstände vorerst nicht ausschließen. Die Phenolausbeute sinkt jedoch nicht bei erneuter – verlängerter – HCl-Wäsche, sodass die Aktivität auf den Kohlenstoff zurückgeführt werden kann. Graphitflocken weisen von Natur aus eine äußerst geringe Verunreinigung mit Metallrückständen auf,^[3b] und wir erhielten eine Phenolausbeute von 1.4% über diesem Katalysator.

[*] Dr. G. D. Wen, Dr. S. C. Wu, Dr. B. Li, Dr. C. L. Dai, Prof. Dr. D. S. Su
Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences
72 Wenhua Road, Shenyang 110016 (China)
E-Mail: dssu@imr.ac.cn

[**] Diese Studie wurde von der Doctoral Starting up Foundation of Liaoning Province, China (20121068), der National Natural Science Foundation of China (No. 21133010, 21261160487, 51221264), dem National Basic Research Program (973 Program, No. 2011CBA00504) und dem Strategic Priority Research Program der Chinese Academy of Sciences, Grant No. XDA09030103, finanziell unterstützt. Wir danken Prof. Robert Schlögl (FHI Berlin) für Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410093> zu finden.

Auch Yang et al. schlussfolgern, dass die Aktivität von Kohlenstoff in der Benzoloxidation nicht von Metallrückständen beeinflusst wird.^[11a]

Im Anschluss untersuchten wir den Mechanismus und insbesondere die Natur der aktiven Zentren. Die katalytische Leistung von drei Sorten von CNTs (CNT7000, CNT9000 und HHT) mit unterschiedlichen Durchmessern soll den Einfluss der Krümmung aufzeigen. TEM-Aufnahmen sind in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen gezeigt. Die mittleren Durchmesser von CNT7000, CNT9000 und HHT liegen bei 6–8, 10 und 100 nm. Abbildung S2 zeigt, dass die höchste Phenolausbeute mit 5.8% an CNT7000 und die niedrigste mit 0.2% an HHT erhalten wird. Scheinbar kann die Phenolausbeute einem kleinen Krümmungsradius zugeordnet werden, was in ähnlicher Form bereits berichtet wurde.^[11c] Die TEM-Aufnahmen wiesen jedoch auch deutliche Unterschiede in den Oberflächenstrukturen aus (Abbildung S3), sodass der Einfluss physikochemischer Eigenschaften der Oberfläche berücksichtigt werden muss.

HHT sind typische CNTs, die bei bis zu 2700°C behandelt wurden und in gut graphitisierter Form mit einem Metallgehalt (Fe) < 100 ppm vorliegen. In der folgenden Studie haben wir HHT aufgrund der sehr geringen Zahl intrinsischer Defekte ausgewählt, da hierdurch der Effekt der HNO₃-Oxidation zur Erhöhung der Defektdichte gut untersucht werden konnte. HHT wurde für 20 h bei Raumtemperatur in konzentrierter HCl behandelt, bevor eine Oxidation in konzentrierter HNO₃ bei 120, 140 und 160°C durchgeführt wurde (Die angegebenen Temperaturen entsprechen der Temperatur des Ölbad. Probenbezeichnung HHT120, HHT140 und HHT160). Die spezifische Oberfläche erhöht sich durch die Behandlung, während Porenvolumen und -durchmesser nicht beeinflusst werden (Tabelle S1). Die katalytische Leistung dieser CNTs ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Phenolausbeute ist sehr gering, steigt aber nach Behandlung der HHT bei 120 und 140°C und fällt erst wieder nach der Behandlung bei 160°C.

Die Oxidation mit HNO₃ ist eine übliche Methode, um Kohlenstoffmaterialien mit sauerstoffhaltigen Gruppen zu funktionalisieren und die Dichte an Oberflächendefekten zu erhöhen.^[11b, 11b,d,e] Mittels XPS konnte dieser Effekt für HHT

bestätigt werden (Abbildung S4 und S5). Die O1s-Spektren lassen sich in drei Peaks entfalten, welche Maxima bei 531.4 eV, 532.5 eV und 533.7 eV aufweisen und C=O, O=C–O und C–OH zugeordnet werden können.^[7b] Unter diesen Beiträgen steigt nur derjenige von C=O bis zu einer HNO₃-Behandlungstemperatur von 140°C (Tabelle 2 und Abbildung S6), was einen positiven Einfluss der Carbonylgruppen auf den Reaktionsfortschritt nahelegt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der XPS O1s-Daten.^[a]

Katalysator	Gesamt (At.-%)	C=O (At.-%)	O=C–O (At.-%)	C–OH (At.-%)
HHT	1.38	0.03	0.75	0.59
HHT120	2.25	0.25	0.88	1.12
HHT140	2.89	0.74	1.08	1.07
HHT160	2.49	0.29	1.12	1.08

[a] Mengenangaben in Atomprozent.

Das Intensitätsverhältnis I_{D1}/I_G , welches üblicherweise zur Beschreibung der Defektdichte herangezogen wird,^[11b, 12] steigt leicht nach der Oxidation bei 120°C und sehr stark nach der Oxidation bei höheren Temperaturen (Abbildung S7). Die Phenolausbeute zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Defektdichte (Abbildung 2), was den kritischen

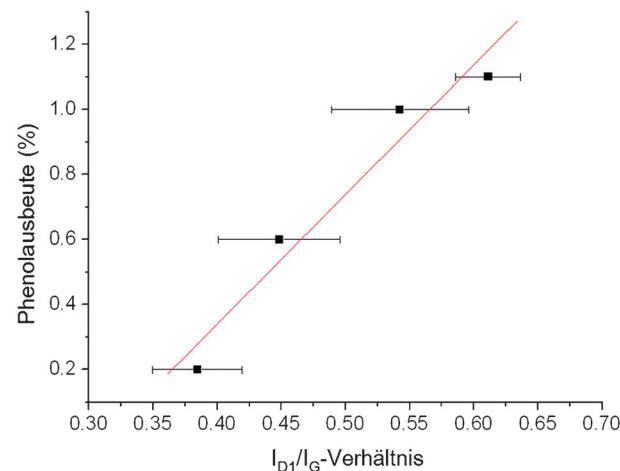


Abbildung 2: Phenolausbeute in Abhängigkeit vom Verhältnis I_{D1}/I_G .

Einfluss der Defekte auf die Aktivität der Katalysatoren zeigt. TEM-Aufnahmen der HHT-Katalysatoren sind in Abbildung 3 gezeigt. Die Oberfläche von HHT140 erscheint deutlich rauer als die der übrigen Proben, was die Raman-Daten bestätigt. Der Siedepunkt von konzentrierter HNO₃ liegt bei 130°C, weshalb die Säure bei den Synthesen von HHT140 und HHT160 bereits siedete. Die gasförmige HNO₃ kann bei einer Ölbadtemperatur von 160°C nicht hinreichend schnell kondensieren, sodass die Behandlung bei 140°C am effizientesten für die Erzeugung von Defekten ist.

Vor kurzem demonstrierten wir die Verwendung von 9,10-Anthrachinon, Hydrochinon, Phthalid, Benzoësäure und Benzylether als Modellkatalysatoren, um den Einfluss von

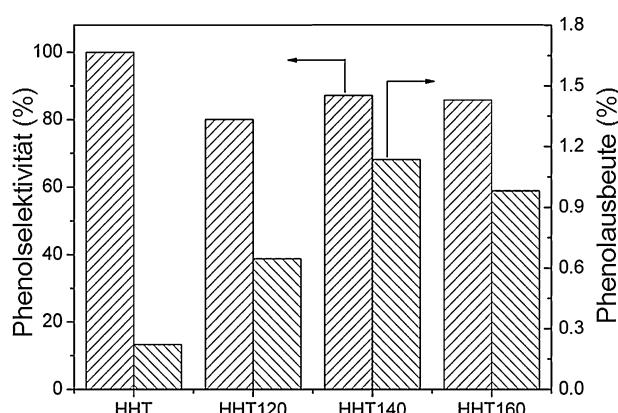


Abbildung 1: Katalytische Leistung von HHT und mit HNO₃ behandelten HHT. Reaktionsbedingungen: 60°C, 6 h, 50 mg Katalysator, 0.5 mL Benzol, 10 mL Acetonitril, molares Einsatzverhältnis H₂O₂/Benzol = 2.

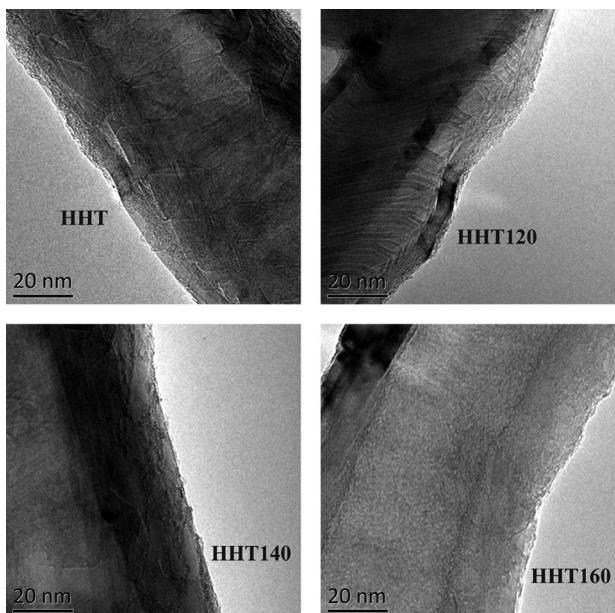


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von HHT, HHT120, HHT140 und HHT160.

Carbonyl-, Phenol-, Lacton-, Carbonsäure- und Ethergruppen in einer Flüssigphasenreaktion zu untersuchen.^[8] Auch in dieser Studie wurden derartige niedermolekulare Verbindungen eingesetzt, um den Einfluss verschiedener Oberflächengruppen zu testen (Tabelle 3). Sämtliche Versuche führen

Tabelle 3: Katalytische Leistung der Modellkatalysatoren in der Benzol-oxidation.^[a]

Katalysator	Nachgebildete Gruppe/Struktur	Phenol-ausbeute [%]	Phenol-selektivität [%]
Phenanthrachinon	Carbonyl	0.3	100
9,10-Anthrachinon	Carbonyl	0.1	100
Hydrochinon	Phenol	0.1	100
Phthalid	Lacton	0.1	100
Benzoesäure	Carboxylsäure	0.1	100
Benzylether	Ether	0.1	100
Phenanthren	Armchair	0.4	100
Anthracen	Zigzag	0.1	100
Blindreaktor ^[b]	–	–	–

[a] Reaktionsbedingungen: 60 °C, 6 h, 50 mg Katalysator, 0.5 mL Benzol, 10 mL Acetonitril, molares Einsatzverhältnis $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Benzol} = 2$. [b] Ohne Katalysator: keine Detektion von Phenol.

ten jedoch nur zu einer vernachlässigbaren Phenolausbeute, das darauf hindeutet, dass Sauerstoffgruppen in dieser Reaktion keine kritische Rolle spielen. Dies steht im Gegensatz zu unserer obigen Annahme, dass Carbonylgruppen möglicherweise die Reaktion fördern. Der UV-Detektor zeigt die Phenolkonzentration sehr genau an, sodass auch kleine Unterschiede in der Phenolausbeute identifiziert werden können (ohne Katalysator wird kein Phenol gebildet). Obwohl zahlreiche Reaktionen von Defekten katalysiert werden,^[1b,11b,13] bleibt es bei der Vielzahl möglicher Strukturen eine Herausforderung, die genaue Konfiguration zu ermitteln. Vor

kurzem konnte mittels First-Principles-Rechnungen gezeigt werden, dass ein spezifischer Stone-Wales-Defekt mit zwei Stickstoffatomen ein mögliches aktives Zentrum für die ORR-Reaktion darstellt,^[13] wenngleich die experimentelle Überprüfung ungleich schwerer ist. Zur Analyse spezifischer Defekte setzten wir die beiden Modellkatalysatoren Phenanthren und Anthracen ein, um zwei Arten von Defekten, die Zigzag- und die Armchair-Terminierung, nachzubilden. Phenanthren ergab hier eine weitaus höhere Ausbeute an Phenol als Anthracen, was darauf hindeutet, dass die Armchair-Konfiguration einen positiven Einfluss auf die Reaktion haben könnte.

In den Quasi-in-situ-ATR-Spektren (Abbildung S8) zeigt sich während der oxidativen Behandlung von Phenanthren eine C-O-C-Streckschwingung bei 1046–1328 cm⁻¹,^[14] was die Bildung einer aktiven Sauerstoffspezies unter Reaktionsbedingungen anzeigen. Der B-Band $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in den Quasi-in-situ-UV-Spektren von Phenanthren stützt diese Annahme. Der Peak bei 376 nm schwächt sich während der oxidativen Behandlung leicht ab, wohingegen eine Schulter bei 355 nm erscheint (Abbildung S9). Diese Schulter ähnelt dem Peak von Sauerstoffgruppen in polycyclischen Kohlenwasserstoffen,^[15] was eine starke Wechselwirkung zwischen dem Oxidationsmittel und Phenanthren nahelegt. Eine niedrigere DFT-Adsorptionsenergie des Oxidationsmittels an der Armchair-Kante deutet an, dass diese Terminierung reaktiver ist (Abbildung S10) als die Zigzag-Kante. Dies wird von der experimentellen H_2O_2 -Zersetzung gestützt (Abbildung S11).

SIMS ist eine effektive Methode zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur. Die oberen Atomlagen von Kohlenstoffmaterialien können untersucht werden, wobei die freigesetzten Fragmente nach dem Beschuss der Oberfläche mit energiereichen Ionen detektiert werden. Die SIMS-Spektren in Abbildung S12 zeigen intensive Peaks negativ geladener C_2H^- , C_2H_2^- und C_2^- -Fragmenten. Die C_2H^- - und C_2^- -Fragmente sind zuverlässige Indikatoren für aromatische C-H-Gruppen und aromatischen/graphitischen Kohlenstoff.^[16] Das Peakverhältnis $\text{C}_2\text{H}^-/\text{C}_2^-$ wurde als direktes Maß für die Oberflächenkonzentration aromatischer C-H-Gruppen, d.h. invers zur Größe des aromatischen Systems, vorgeschlagen.^[16] Das Signal von C_2H_2^- als Acetylenähnliches Fragment steigt mit dem Abtrag der Oberfläche,^[17] was die Beschreibung der hydrierten Defekte in der graphitischen Matrix ermöglicht. Kürzlich charakterisierten wir die Oberflächendefekte anhand des $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{C}_2^-$ -Verhältnisses und fanden heraus, dass diese Defekte die aktiven Zentren in der Methanzersetzung an Kohlenstoff-Nanomaterialien darstellen.^[16d] In der vorliegenden Studie wurde die Phenolausbeute ebenfalls gegen das Peakverhältnis $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{C}_2^-$ aufgetragen (Abbildung 4). In Übereinstimmung mit den Raman-Spektren steigt die Phenolausbeute mit ansteigendem $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{C}_2^-$ -Peakverhältnis, was einen positiven Einfluss der Defekte auf die Oxidationsreaktion anzeigt.

Basierend auf den obigen Ergebnissen und im Kontext früherer Literatur^[1–11c] vermuten wir, dass H_2O_2 -Moleküle während der Reaktion an den Defektstellen adsorbieren und intermediär aktive Sauerstoffspezies bilden. Letztere aktivieren an benachbarter Stelle durch π - π -Wechselwirkung

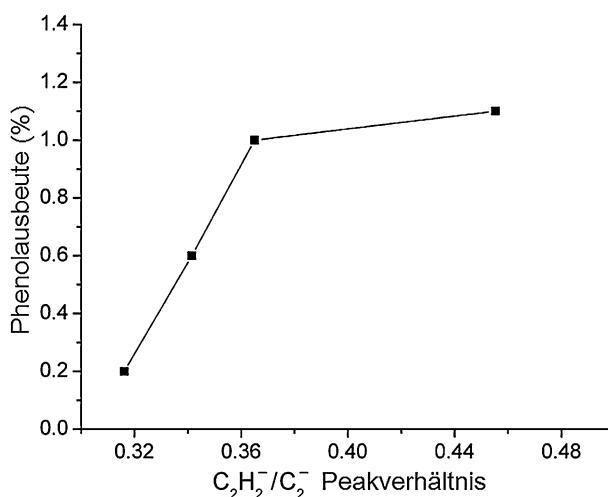


Abbildung 4. Die Beziehung zwischen dem Peakverhältnis $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{C}_2^-$ und der Phenolausbeute.

adsorbierte Benzolmoleküle, was zur Bildung von Phenol führt. Unter den zahlreichen bekannten Defektsorten konnten wir die spezifische Struktur der aktiven Zentren nicht ermitteln, unsere Studie weist jedoch auf die Armchair-Terminierung als Ort des Reaktionsgeschehens hin.

Der geringe Wert von 5.8% für die hier maximal erzielte Phenolausbeute (CNT7000) kann durch Anpassung der Reaktionsbedingungen optimiert werden. Zum Beispiel erhielten wir eine Ausbeute von 10.7% unter Einsatz von 1 mL Benzol und 100 mg Katalysator und sogar 13.7% nach einer verlängerten Reaktionszeit von 36 h (Abbildung S13). Das molare Einsatzverhältnis H₂O₂/Benzol wurde nicht weiter erhöht, da die Stöchiometrie der Reaktion ein Verhältnis von 0.5 vorgibt. Jedoch wurden Phenolausbeuten von bis zu 18% erzielt, wenn ein 12.7-facher Überschuss an H₂O₂ eingesetzt wurde.^[11a]

Zusammenfassend konnte unter Einsatz von Modellkatalysatoren, Raman-, ATR- und UV-Spektroskopie sowie SIMS ein mechanistischer Einblick in die Oxidation von Benzol zu Phenol an Kohlenstoffkatalysatoren gewonnen werden. Defektstrukturen, die Sauerstoff aktivieren können, bilden die aktiven Zentren der Reaktion. Die Armchair-Kante spielt hier eine Schlüsselrolle. Die eingesetzten Techniken waren auf die Analyse von Defekten ausgerichtet und zeigten sich hier sehr effektiv, was weiteren Studien auf dem Gebiet der Kohlenstoffkatalyse den Weg bereiten könnte.

Experimentelles

Graphitflocken (Alfa Aesar) mit einer mittleren Partikelgröße von 7–10 nm wurden als FG7–FG10 bezeichnet. CNT7000 und CNT9000 wurden von CNano Technology Limited bezogen (hier: FloTube 7000 und FloTube 9000 carbon nanotubes). HHT wurde von Pyrograf Products, Inc. bezogen. CNTs wurden in konzentrierter HCl bei Raumtemperatur für 20 h gewaschen, um Metallrückstände weitestgehend zu entfernen. HHT wurde unter Rückfluss in konzentrierter HNO₃ bei einer Ölbadtemperatur von 120, 140 und 160°C für 2 h behandelt, mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen und bei 120°C über Nacht getrocknet (bezeichnet als: HHT120, HHT140 und HHT160).

Spezifische Oberflächen (BET) wurden an N₂-Adsorptions-Desorptions-Isothermen mit einem Micromeritics ASAP 2020 Instrument bestimmt. Die Porenradienverteilung (BJH) wurde anhand der Desorption berechnet. Das gesamte Porenvolumen entspricht dem adsorbierten Stickstoffvolumen bei einem relativen Druck von 0.99. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde an einem FEI Tecnai T12 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) wurde an einem ESCALAB 250 XPS mit monochromatischer Al_{Kα}-Röntgenquelle gemessen. Der C1s-Peak wurde aufgrund seiner Komplexität nicht entfaltet.^[18] Raman-Spektroskopie wurde an einem LabRam HR 800 mit einem 633 nm-Laser durchgeführt. Statische Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) wurde an einem TOF-SIMS V-Instrument an einer 500 μm × 500 μm-Region (128 × 128 Pixel) mit einem 30 keV-Elektronenstrahl durchgeführt.

Die Benzoloxidation wurde in einem Rundkolben unter Rückfluss bei Atmosphärendruck mit 0.5 mL Benzol, 1.2 mL 30% H₂O₂, 10 mL Acetonitril und 50 mg Katalysator bei 60°C für 6 h durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden mittels HPLC (Elite, UV-Detektor, mobile Phase: 60/40 (v/v) Methanol/Wasser) mit einer Sino-Chrom ODS-BP-Säule detektiert. Phenol (P) und Benzochinon (B) waren die einzigen flüssigen Produkte, die Phenoselektivität ist daher definiert als $S_p = n_p/(n_p + n_B)$. Die Berechnung der Phenolausbeute diente vorwiegend dem Vergleich mit vorigen Literaturstudien.

Stichwörter: Benzol · Kohlenstoff · Modellkatalysatoren · Phenol · Sekundärionen-Massenspektrometrie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4105–4109
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4178–4182

- [1] a) J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. H. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, *322*, 73–77; b) D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5782–5816; c) M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A* **1999**, *184*, 153–160; d) C. D. Liang, H. Xie, V. Schwartz, J. Howe, S. Dai, S. H. Overbury, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7735–7741.
- [2] a) Y. J. Gao, G. Hu, J. Zhong, Z. J. Shi, Y. S. Zhu, D. S. Su, J. G. Wang, X. H. Bao, D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2109–2113; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2163–2167; b) H. Yu, F. Peng, J. Tan, X. W. Hu, H. J. Wang, J. Yang, W. X. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3978–3982; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4064–4068.
- [3] a) Y. M. Lin, D. S. Su, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7823–7833; b) D. R. Dreyer, H. P. Jia, C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6813–6816; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6965–6968; c) Y. B. Kuang, N. M. Islam, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 436–440; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 446–450.
- [4] P. R. Chen, L. M. Chew, A. Kostka, K. P. Xie, M. Muhler, W. Xia, *J. Energy Chem.* **2013**, *22*, 312–320.
- [5] F. Z. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Z. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16299–16301.
- [6] D. W. Wang, D. S. Su, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 576–591.
- [7] a) D. Chen, A. Holmen, Z. J. Sui, X. G. Zhou, *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 824–841; b) W. Qi, W. Liu, B. S. Zhang, X. M. Gu, X. L. Guo, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14224–14228; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14474–14478.
- [8] S. C. Wu, G. D. Wen, X. M. Liu, B. W. Zhong, D. S. Su, *Chem-CatChem* **2014**, *6*, 1558–1561.
- [9] a) S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, *Science* **2002**, *295*, 105–107; b) S. Navalón, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. García, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6179–6212; c) P. Borah, X. Ma, K. T. Nguyen, Y. L. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7756–7761; *Angew.*

- Chem.* **2012**, *124*, 7876–7881; d) G. B. Shul’pin, D. V. Muratov, L. S. Shul’pina, A. R. Kudinov, T. V. Strelkova, P. V. Petrovskiy, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 684–688.
- [10] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2009**, *143*, 145–150.
- [11] a) J. H. Yang, G. Sun, Y. J. Gao, H. B. Zhao, P. Tang, J. Tan, A. H. Lu, D. Ma, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 793–798; b) S. Q. Song, H. X. Yang, R. C. Rao, H. D. Liu, A. M. Zhang, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 783–787; c) Z. H. Kang, E. B. Wang, B. D. Mao, Z. M. Su, L. Gao, L. Niu, H. Y. Shan, L. Xu, *Appl. Catal. A* **2006**, *299*, 212–217; d) C. H. Chen, J. Q. Xu, M. M. Jin, G. Y. Li, C. W. Hu, *Chin. J. Chem. Phys.* **2011**, *24*, 358–364; e) J. Q. Xu, H. H. Liu, R. G. Yang, G. Y. Li, C. W. Hu, *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 1622–1630.
- [12] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2005**, *43*, 1731–1742.
- [13] G. L. Chai, Z. F. Hou, D. J. Shu, T. Ikeda, K. Terakura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13629–13640.
- [14] R. Wang, X. Y. Sun, B. S. Zhang, X. Y. Sun, D. S. Su, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6324–6331.
- [15] a) A. M. Jacob, R. K. Thumpakkara, S. Prathapan, B. Jose, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4601–4607; b) K. E. Hammel, B. Kalyana-raman, T. K. Kirk, *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 16948–16952; c) M. Diepens, P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 397–406.
- [16] a) H. Darmstadt, L. Sümmchen, U. Roland, C. Roy, S. Kaliaguine, A. Adnot, *Surf. Interface Anal.* **1997**, *25*, 245–253; b) H. Darmstadt, A. Chaala, C. Roy, S. Kaliaguine, *Fuel* **1996**, *75*, 125–132; c) P. Albers, K. Deller, B. M. Despeyroux, A. Schäfer, K. Seibold, *J. Catal.* **1992**, *133*, 467–478; d) B. W. Zhong, J. Zhang, B. Li, B. S. Zhang, C. L. Dai, X. Y. Sun, R. Wang, D. S. Su, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4488–4491.
- [17] P. W. Albers, H. Klein, E. S. Lox, K. Seibold, G. Prescher, S. F. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1051–1058.
- [18] D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlögl, L. Kiwi-Minsker, *Carbon* **2010**, *48*, 1835–1843.

Eingegangen am 14. Oktober 2014,
veränderte Fassung am 2. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 3. Februar 2015